

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
COORDENADORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
ELASTÔMEROS MICROCELULARES DE POLIURETANO

MARCOS FERNANDO MOLON PACHECO

MARCOS FERNANDO MOLON PACHECO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
ELASTÔMEROS MICROCELULARES DE POLIURETANO**

“Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul, visando a obtenção do grau de Mestre em Materiais”, Orientadora
Professora Dra. Janaina da Silva Crespo, Co-orientadora Professora
Dra. Mara Zeni Andrade.

Caxias do Sul – 2006

MARCOS FERNANDO MOLON PACHECO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
ELASTÔMEROS MICROCELULARES DE POLIURETANO**

“Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Materiais da Universidade de

Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de Mestre em Materiais”, Orientadora

Professora Dra. Janaina da Silva Crespo, Co-orientadora Professora

Dra. Mara Zeni Andrade.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM

Orientadora Professora Dra. Janaina da Silva Crespo

Co-orientadora Professora Dra. Mara Zeni Andrade

Membro da banca Professor Dr. Valdir Soldi

Membro da banca Professora Dra. Ana Maria Coulon Grisa

Membro da banca Professora Dra. Cláudia T. Panarotto

Membro da banca Suplente Professor Dr. Ademir J. Zattera

Caxias do Sul – 2006

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pela realização dessa Dissertação.

A Prof^a Dr^a Janaina da Silva Crespo, pela orientação dessa Dissertação, paciência, amizade, e por ser um exemplo como pessoa e profissional, ficam registrados meu respeito, admiração e orgulho como orientado.

A co-orientadora Prof^a Dr^a Mara Zeni Andrade, pela orientação dessa Dissertação.

Ao Prof. Ms Gláucio Carvalho, pela orientação do Relatório de Estágio de Conclusão do Curso de Tecnologia em Polímeros, que iniciou os estudos utilizados nessa Dissertação.

Ao Prof. Dr. Marcelo Giovanela, pela contribuição com idéias, motivação e amizade que me ajudaram na realização dessa Dissertação.

Ao Prof. Dr. Ademir José Zattera pelo apoio e motivação que tornou possível a realização dessa dissertação.

Ao Prof. Dr. Israel Jacob Rabin Baumvol pela competência de coordenação do curso de Pós-Graduação em Materiais.

A todos professores e colegas do Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, pelas contribuições indispensáveis para a realização desse trabalho.

Aos meus amigos Rudinei Fiorio e Otavio Bianchi que contribuíram com seus conhecimentos, com amizade e dedicação que tornaram possível a realização desse trabalho.

A todos colegas e a Empresa Autotravi Borrachas e Plásticos LTDA, pelo incentivo e colaboração, indispensáveis para a realização desse trabalho.

À Fapergs Edital Pappé Fase I (Processo nº: 0406568) pelo auxílio financeiro.

A minha família e a minha noiva Dulce Stocco, pelo apoio, afetividade e incentivo prestados durante a minha vida e principalmente durante a realização desse trabalho.

A todos que colaboraram, de alguma forma, para a elaboração desse trabalho, o meu agradecimento.

Trabalhos Apresentados em Congressos Nacionais e Internacionais

M. F. M. Pacheco, L. Pizzatto, G. A. Carvalho and J. S. Crespo - Development of microcellular polyurethane elastomer: Effect of the foaming agent. *X International Macromolecular Colloquium*, pôster, Gramado – abr (2005).

M. F. M. Pacheco, L. Pizzatto, G. A. Carvalho and J. S. Crespo - Development of microcellular polyurethane in industrial scale. *The Polymer Processing Society 2005 America's Regional Meeting*, apresentação oral, Québec – ago (2005).

M. F. M. Pacheco, R. Fiorio, A. J. Zattera, M. Zeni e J. S. Crespo - Desenvolvimento de elastômeros microcelulares de poliuretano à base de difenilmetano diisocianato (MDI). *8º Congresso Brasileiro de Polímeros*, pôster, Águas de Lindóia – nov (2005).

M. F. M. Pacheco, R. Fiorio, A. J. Zattera, M. Zeni e J. S. Crespo - Evaluation of mechanical properties of microcellular polyurethanes elastomers based on MDI with different rigid phase contents. *41st International Symposium on Macromolecules: Macro 2006*, pôster, Rio de Janeiro – jul (2006).

Artigo Submetido para Publicação

M. F. M. Pacheco, R. Fiorio, A. J. Zattera, M. Zeni e J. S. Crespo - Efeito da concentração da fase rígida nas propriedades físico-mecânicas, químicas e morfológicas de elastômeros microcelulares de poliuretano. Submetido a *Polímeros: Ciência e Tecnologia* – jul (2006).

Artigo em Preparação

M. F. M. Pacheco, R. Fiorio, O. Bianchi, A. J. Zattera, M. Zeni e J. S. Crespo – Synthesis and characterization of polyurethane microcellular elastomer.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	9
ÍNDICE DE TABELAS.....	11
SIGLAS E ABREVIACÕES.....	12
RESUMO.....	15
ABSTRACT.....	16
1. INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Histórico da Empresa.....	18
2. OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo Geral.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 História do Poliuretano.....	20
3.2 Aplicações de Poliuretanos Expandidos.....	23
3.3 Síntese dos Poliuretanos.....	24
3.3.1 Isocianatos.....	25
3.3.2 Polióis Poliésteres.....	27
3.3.3 Agentes de Expansão.....	28
3.3.4 Catalisadores.....	29
3.3.5 Extensores de Cadeia.....	30
3.3.6 Surfactantes.....	30
3.4 Principais Reações Envolvidas na Síntese dos Poliuretanos.....	32
3.4.1 Ligações Cruzadas.....	34
3.5 O Desenvolvimento do Sistema.....	36
3.5.1 A Fabricação Industrial dos Poliuretanos.....	37
3.5.2 Efeito da Temperatura.....	38
3.5.3 Condicionamento.....	38
3.5.4 Misturadores Mecânicos.....	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Materiais.....	39
4.2 Métodos.....	39
4.2.1 Preparação dos Elastômeros Microcelulares de Poliuretano.....	39
4.2.2 Ensaio Mecânicos.....	41
4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA).....	44
4.2.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	45
4.2.6 Resistência Química.....	45
4.2.7 Determinação do Parâmetro de Solubilidade e Densidade de Ligações	

Cruzadas.....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 Caracterização Físico-Mecânica.....	49
5.2 Caracterização Morfológica.....	54
5.3 Caracterização Térmica.....	56
5.4 Caracterização Química.....	62
6. CONCLUSÕES.....	67
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69
8. ANEXOS.....	76
8.1 Anexo I.....	76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Grupo característico dos uretanos.....	23
Figura 2 - Reação química típica de obtenção do PU.....	24
Figura 3 - diisocianato de 4,4 difenilmetano (MDI).....	25
Figura 4 - Reação de obtenção do polioli poliéster.....	25
Figura 5 - Formação do grupo uretano pela reação entre o grupo isocianato e álcool....	31
Figura 6 - Obtenção do grupo alofanato pela reação entre os grupos isocianato e uretano.....	31
Figura 7 - Reação do isocianato com água formando ácido carbâmico.....	31
Figura 8 - Formação de uma amina e dióxido de carbono, devido à instabilidade do ácido carbâmico.....	31
Figura 9 - Formação do grupo uréia pela reação da amina com isocianato.....	32
Figura 10 - Formação do grupo biureto pela reação dos grupos isocianatos e uréia.....	32
Figura 11 - Ligação cruzada uretânica entre o MDI e o polioli poliéster G 173.....	33
Figura 12 - Representação da ligação cruzada que ocorre na pós-cura do EMPU.....	34
Figura 13 - Reação da água com ácido sulfuroso e iodo.....	35
Figura 14 - Resiliômetro utilizado nos ensaios.....	42
Figura 15 - Molde, corpos de prova e equipamento para DPC.....	43
Figura 16 - Resistência à tração e alongamento na ruptura para as diferentes formulações dos EMPU desenvolvidos.....	51
Figura 17 - Deformação permanente à compressão a 23°C e deformação por compressão dinâmica após 100.000 solicitações para as diferentes formulações dos EMPU desenvolvidos.....	53
Figura 18 - Micrografias de MEV dos EMPU desenvolvidos. Aumento de 50 vezes: (a) Formulação 1, (b) Formulação 2, e (c) Formulação 3. Aumento de 200 vezes: (d) Formulação 2.....	55
Figura 19 - Termogramas de TGA para os EMPU desenvolvidos: (a) Formulação 1, (b) Formulação 2, e (c) Formulação 3.....	57
Figura 20 - DTG e curvas obtidas pelo método de Gauss para a Formulação 1.....	58
Figura 21 - Termogramas de DSC para as diferentes formulações dos EMPU desenvolvidos.....	61
Figura 22 - Coeficiente de inchamento (Q) versus parâmetro de solubilidade dos solventes (δ_s) para os EMPU desenvolvidos.....	63
Figura 23 - Índice de inchamento obtido em diversos solventes, para os EMPU desenvolvidos.....	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades típicas do poliálcool poliéster normalmente utilizado na obtenção de EMPU.....	26
Tabela 2 - Propriedades dos solventes utilizados no experimento de inchamento.....	46
Tabela 3 - Resultados dos ensaios físico-mecânicos dos EMPU desenvolvidos.....	50
Tabela 4 - Dados obtidos, através do tratamento das micrografias de MEV dos EMPU desenvolvidos, com o <i>software</i> Image Tool.....	55
Tabela 5 - Dados obtidos a partir da termogravimetria para os EMPU desenvolvidos...	59
Tabela 6 - Dados obtidos a partir da Figura 22 e Equações 7-11.....	64

SIGLAS E ABREVIACÕES

EMPU – elastômeros microcelulares de poliuretano

MDI – diisocianato de 4,4 difenilmetano

PU – poliuretano

PUs – poliuretanos

CFC – clorofluorcarbonos

CO₂ – dióxido de carbono

NCO – isocianato

Tg – temperatura de transição vítrea

NDI – naftaleno diisocianato

Mw – massa molar média em peso

PDMS – poli(dimetil siloxano)

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

KOH – hidróxido de potássio

E_s – equivalente do MDI

M_s – massa molar do MDI

f – funcionalidade do MDI

E_p – equivalente do poliol poliéster

M_{KOH} – massa molar do KOH

OH – teor de hidroxila livre do poliol poliéster determinado por titulação com KOH

n – número de mol de cada componente

m – massa de cada componente

E_c – equivalente de cada componente

I_{NCO} – índice de NCO

n_s – número de mol do MDI

n_t – número de mol total de compostos com hidrogênio ativo

DIN – *Deutsches Institut für Normung*

DPC – deformação permanente à compressão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

TGA – análise termogravimétrica

A – fator pré-exponencial

E_a – energia de ativação

R – constante universal dos gases

T – temperatura absoluta

DSC – calorimetria diferencial de varredura

Q – coeficiente de inchamento

m_i – massa do polímero inchado no equilíbrio

m_0 – massa do polímero antes do inchamento

ρ_p – densidade do polímero

ρ_s – densidade do solvente

χ – parâmetro de interação polímero-solvente

χ_s – componente entrópico do parâmetro de interação polímero-solvente

χ_H – componente entálpico do parâmetro de interação polímero-solvente

V_s – volume molar do solvente

$\overline{M_c}$ – massa molar média entre pontos de reticulação/entrecruzamento

ϕ_p – é a fração volumétrica do polímero no estado inchado

$\overline{\nu}$ – densidade de ligações cruzadas

DTG – derivada da análise termogravimétrica

R^2 – coeficiente de determinação

T_i – temperatura inicial

T_f – temperatura final

ΔT_g – faixa de temperatura de transição vítrea

THF – tetraidrofurano

DMF – dimetilformamida

RESUMO

Nessa dissertação foi estudada a síntese de elastômeros microcelulares de poliuretano (EMPU). Foram preparados três EMPU baseados em diisocianato de 4,4 difenilmetano (MDI), com diferentes concentrações de fase rígida (Formulações 1, 2 e 3, com 32, 35 e 42% de fase rígida, respectivamente). As amostras foram preparadas através do método de duas etapas, pelo sistema de pré-polímero. As amostras dos EMPU foram caracterizadas através de ensaios físicos, mecânicos, morfológicos, térmicos e químicos. Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram que o aumento no percentual de fase rígida levou a um aumento na resistência à tração e na resistência ao rasgamento. O alongamento na ruptura não apresentou variação significativa com a modificação do percentual de fase rígida. As análises morfológicas indicaram que o aumento no percentual de fase rígida promoveu a formação de microcélulas menores, distribuídas de forma mais homogênea no elastômero. As análises de termogravimetria indicaram a presença de dois estágios de degradação, referentes às fases rígida e flexível, respectivamente. Os ensaios de calorimetria

exploratória diferencial indicaram que os EMPU apresentam uma separação de fases à temperatura ambiente. O aumento na quantidade de fase rígida presente nos EMPU implicou em maiores valores de densidade de ligações cruzadas. O ensaio de resistência química demonstrou que os EMPU formulados apresentaram baixos índices de inchamento para solventes industriais comumente utilizados.

Palavras-chave: elastômero, microcelular, poliuretano.

ABSTRACT

In this work, three different microcellular polyurethanes elastomers (EMPU) based on 4,4-diphenylmethane diisocyanate (MDI) with different rigid phase contents were prepared (Formulations 1, 2 and 3 with 32, 35 and 42% of rigid phase content, respectively). The EMPU were obtained by two steps method. The samples were evaluated with respect to physical, mechanical, morphological, thermal and chemical properties. The results showed that the formulation with higher rigid phase content has higher tensile and tear strength. The deformation at rupture not show significant variation with the change in the rigid phase content. Micrographs of SEM indicated that the higher rigid phase content promoted the best cells homogeneity in the samples. The termogravimetric analysis show the presence of the two degradation steps associated to the rigid and flexible phase, respectively. Differential scanning calorimetry indicated that the EMPU has a phase

separation at room temperature. The increase in the rigid phase content implicated in the increase of the cross-linked density of the material. Finally, the EMPU have good chemical resistance in common solvents.

INTRODUÇÃO

O trabalho foi desenvolvido na área de pesquisa e desenvolvimento de materiais, com o objetivo de realizar a síntese de elastômeros microcelulares de poliuretano (EMPU) à base de polioli poliéster e de diisocianato de 4,4 difenilmetano (MDI). Atualmente, existem empresas que já produzem batentes para suspensão de veículos à base de EMPU, como a BASF, a Urepom, a Hyperlast, entre outras. Muitas dessas empresas adquirem ou produzem a matéria-prima e, em seguida, confeccionam o batente. No entanto, esse mercado é restrito, não sendo comum a publicação das formulações, o que torna o custo desse material alto. Para obter comercialmente os EMPU, é necessário adquirir o produto pronto ou, então, adquirir o sistema já formulado, de alguma casa de sistemas (empresas que atuam no desenvolvimento de sistemas de poliuretano), para a confecção da peça desejada.

O desenvolvimento de novas formulações para a produção desses batentes visa o aprimoramento de tecnologia nacional e o desmembramento do monopólio formado em relação à matéria-prima. Existem algumas patentes disponíveis que trazem informações sobre formulações já existentes. No entanto, as mesmas possuem largas faixas de valores correspondentes à dosagem dos componentes da formulação, sendo que esses interferem de forma significativa nas propriedades do elastômero. Em um trabalho anterior ¹, testes preliminares foram realizados para a obtenção de EMPU e algumas formulações foram testadas. Nessa dissertação foram preparados três EMPU baseados em MDI com diferentes concentrações de fase rígida (Formulações 1, 2 e 3, com 32, 35 e 42% de fase rígida, respectivamente). As amostras foram preparadas através do método de duas etapas, pelo sistema de pré-polímero. A parte de síntese foi desenvolvida no Laboratório da Empresa Autotravi Plásticos e Borrachas LTDA - Divisão Plásticos. Os diferentes ensaios para

caracterização do material foram realizados no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina, na Rinaldi S.A. Indústria de Pneumáticos, e no SENAI - Centro Tecnológico Calçadista de Novo Hamburgo.

1.1 HISTÓRICO DA EMPRESA

Em 27 de fevereiro de 1945 foi fundada a Empresa TRAVI, GRILLO, CASARA & CIA LTDA, com a produção de produtos alimentícios. Em 1947 foi anexada a fabricação de sabão. Em 1954, o setor de fabricação de sabão se dissolveu, iniciando o desenvolvimento e o empacotamento de erva mate. Em 1956 foi incorporada a industrialização de borracha, e o produto de lançamento foi a borracha para amortecedores de automóveis, fabricada com lona de pneus usados. A empresa passou a chamar-se AUTOTRAVI MANUFATURAS DE BORRACHAS LTDA. A partir da expansão desse ramo, começou a desativação da fabricação de doces e conservas alimentícias. Em 1972 surgiu a Divisão de Plásticos, inicialmente com a fabricação de Colchões de Espumas. Em seguida, o setor de colchões e espumas foi desativado e passou-se a produzir peças técnicas de plásticos para a indústria em geral. A partir de 1982, a Razão Social passou para AUTOTRAVI BORRACHAS E PLÁSTICOS LTDA. Atualmente, a Empresa apresenta em seu quadro cerca de 300 funcionários.

Esse estudo contribuiu para a consolidação da linha de poliuretanos com a incorporação do EMPU, nos produtos oferecidos pela empresa (vide folder de propaganda, ANEXO I).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar novas formulações à base de MDI, visando a obtenção de EMPU e determinar as propriedades físicas, mecânicas, morfológicas, térmicas e químicas dos EMPU desenvolvidos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter EMPU de interesse industrial com diferentes percentuais de fase rígida, utilizando-se o método de duas etapas, pelo sistema de pré-polímero;
- caracterizar os EMPU obtidos através de análises para a determinação das propriedades físicas (densidade), propriedades mecânicas (resistência à tração, resistência ao rasgamento, resistência à compressão, resistência à abrasão, deformação permanente à compressão, deformação por compressão dinâmica e resiliência), propriedades morfológicas (microscopia eletrônica de varredura), propriedades térmicas (calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica) e propriedades químicas (densidade de ligações cruzadas e resistência química/índice de intumescimento).

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 HISTÓRIA DO POLIURETANO

Em 1937, Otto Bayer fez a primeira síntese de poliuretano (PU), a partir de um diisocianato. O desenvolvimento comercial dos poliuretanos (PUs) começou na Alemanha, no final da década de trinta, inicialmente com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas. Os elastômeros de PU tiveram a sua origem no início da década de quarenta, na Alemanha e na Inglaterra. A década de cinquenta registrou o grande desenvolvimento comercial dos PUs em espumas flexíveis. Durante a década de sessenta, o uso dos clorofluorcarbonos (CFC) como agente de expansão das espumas rígidas, resultou no grande emprego desse material em isolamento térmico. Na década de setenta, as espumas semi-rígidas, revestidas com materiais termoplásticos foram largamente utilizadas pela indústria automobilística. Na década de oitenta, o crescimento de importância comercial no campo de PU foi a moldagem por injeção e reação que desencadeou os estudos das relações entre estrutura molecular e propriedades dos PUs. Finalmente, na década de noventa, a preocupação com o meio ambiente levou a pesquisas voltadas para a substituição do CFC, considerado danoso à camada de ozônio. Para algumas aplicações, iniciou-se a utilização do dióxido de carbono, resultante da reação da água com o grupo isocianato ^{2,3}.

3.2 APLICAÇÕES DE POLIURETANOS EXPANDIDOS

Espumas flexíveis de PU podem ser produzidas facilmente numa variedade de formas, através de corte ou moldagem ⁴. A economia e a limpeza da espuma de PU flexível é fator relevante em todas as suas aplicações e em mobiliários em geral ^{3,5}.

Existem três tipos de espumas que, em termos de quantidade, são particularmente significativas: espumas flexíveis e rígidas de baixa densidade e espumas flexíveis de alta densidade (espumas com pele integral e elastômeros microcelulares) ³.

Espumas flexíveis de baixa densidade são espumas de densidade entre 0,01 e 0,08 g cm⁻³, compostas de células abertas. Em outras palavras, o ar pode percolar através da estrutura facilmente ³.

Espumas rígidas de baixa densidade são espumas com grande quantidade de ligações cruzadas com uma estrutura de células fechadas. Conseqüentemente, o isolamento de uma espuma de PU rígida deve ter pelo menos 90% de células fechadas e densidade acima de 0,03 g cm⁻³ ³.

Espumas flexíveis de alta densidade são definidas como aquelas que têm densidade superior a 0,10 g cm⁻³. A série inclui espumas de pele integral moldadas e elastômeros microcelulares ³. Os elastômeros microcelulares têm uma densidade substancialmente uniforme nas séries a partir de 0,40 a 0,80 g cm⁻³, e a maior parte das células fechadas, as quais são tão pequenas que são difíceis de serem visualizadas a olho nu ^{3, 6-10}.

A maioria dos EMPU têm excelente resistência abrasiva, com boa resistência ao óleo, petróleo e muitos solventes comuns não polares ⁷. Eles podem ser manufaturados conforme as necessidades e aplicações específicas, podendo ser duros ou macios, de alta ou baixa resistência, sólidos ou celulares ³. Os EMPU possuem aplicações em componentes de engenharia, tais como auxiliares de molas, pára-choques, isoladores de vibração e semelhantes ^{11, 12}.

Os amortecedores de impacto são manufaturados a partir de EMPU e são usados na engenharia mecânica geral e na construção de guindastes. A escala padrão de amortecedores possui uma densidade específica de 0,50 a 0,55 g cm⁻³. Esse elastômero microcelular é resistente ao óleo, à graxa, ao ozônio, à radiação ultravioleta, e trabalha em uma escala de

temperatura de 20 a 80°C. Os picos de temperatura até 100°C não danificam o material, porém a -20°C o material endurece ¹³. Os PUs vêm encontrando inúmeras utilizações na construção civil, na mineração e extração de petróleo, na indústria automobilística e metalúrgica em geral. Na indústria de mineração é fácil encontrar diversas peças e equipamentos fabricados e/ou revestidos com EMPU, tais como peneiras classificadoras, hidrociclones, raspadores de correia, revestimentos de tubulações condutoras de polpa de minérios, roldanas de teleféricos, entre outros, ¹⁴.

Os EMPU têm sido estudados por alguns autores. Dai e colaboradores ¹⁵ estudaram a morfologia e as propriedades de amortecimento de EMPU expandidos com CO₂, e observaram que o tamanho e a distribuição das microcélulas podem ser convenientemente controlados através de modificações nas condições do processo. Esses autores também verificaram que os PUs expandidos pelo método, por eles utilizado, apresentaram um aumento significativo nas propriedades de amortecimento. Korodi e colaboradores ^{16, 17} estudaram os efeitos da composição química e dos extensores de cadeia nas propriedades mecânicas dos EMPU, e observaram que a densidade apresentou grande influência na resistência à tração, enquanto que o alongamento na ruptura mostrou ser dependente, principalmente, da dispersão dos segmentos rígidos na matriz flexível. Os autores também observaram que o aumento na quantidade de extensores de cadeia levou a uma redução no alongamento na ruptura.

3.3 SÍNTESE DOS POLIURETANOS

É possível produzir PU de propriedades variadas, o que possibilita a escolha do material mais indicado para cada aplicação, podendo-se assim, optar por materiais mais elásticos e macios, por tipos mais duros e de estrutura reticulada ¹⁸. São produzidos, na sua maioria, pela reação de poliadição de um isocianato (no mínimo bifuncional) e um polioli contendo mais de duas hidroxilas livres. Essa reação de adição ocorre no grupo (NCO), formando ácidos ésteres carbâmicos, denominados uretanos (Figura 1) ¹⁹.

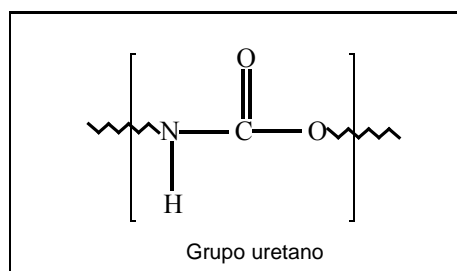


Figura 1 - Grupo característico dos uretanos ^{19, 14}

Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos ou policíclicos. Essa flexibilidade de escolha de reagentes permite obter uma infinita variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas, conferindo aos PUs uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho. Os PUs são copolímeros em bloco, constituídos por fases rígidas e flexíveis ²⁰⁻²². A reação entre o diisocianato e os extensores de cadeia forma a fase rígida,

1000 e 4000 g mol⁻¹, o que corresponde a um tamanho molecular da fase flexível entre 12 e 30 nm²⁵.

3.3.1 Isocianatos

Nessa dissertação, optou-se por utilizar-se o MDI puro, pela facilidade de obtenção e também porque o mesmo é o isocianato mais adequado para a confecção de elastômeros microcelulares para batentes de automóveis em substituição ao naftaleno diisocianato (NDI), material esse de propriedade da BAYER e que não se encontra disponível para o mercado consumidor¹¹.

O MDI puro (**Figura 3**) é um sólido branco-amarelado com ponto de fusão em torno de 38°C. A dificuldade de síntese, utilizando-se o MDI puro sólido, é a sua tendência a formar dímeros quando armazenado acima de 40°C³.

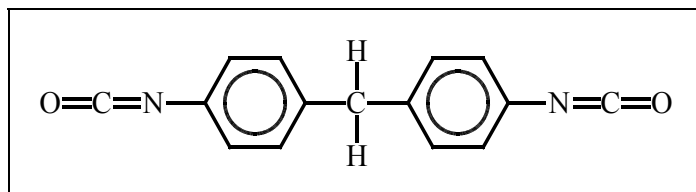


Figura 3 - diisocianato de 4,4 difenilmetano (MDI)

3.3.2 Polióis Poliésteres

Os polióis poliésteres são fabricados pela reação de policondensação de um diácido com excesso de um diol (Figura 4). Foram os primeiros polióis utilizados no início do desenvolvimento dos PUs².

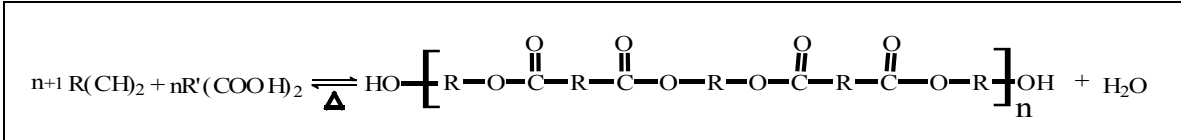


Figura 4 - Reação de obtenção do poliálcool poliéster

Polióis poliésteres à base de ácido adípico (**Tabela 1**) são usados em aplicações que necessitem de flexibilidade, como nas espumas flexíveis e elastômeros ².

Tabela 1 - Propriedades típicas do poliálcool poliéster normalmente utilizado na obtenção de EMPU

Parâmetro	Ácido adípico, etilenoglicol, 1,4-butanodiol
Mw (g mol ⁻¹)	2000
nº de OH (mg KOH g ⁻¹)	52-58
Teor de OH (meq g ⁻¹)	1,0
Funcionalidade média *	2,0
Viscosidade a 75°C (MPa s)	500-600
Densidade a 75°C (g cm⁻³)	1,17

* funcionalidade média = peso molecular médio . teor de OH (meq g⁻¹) / 1000 ²

Os PU baseados em polióis poliésteres apresentam como vantagens sobre os polióis poliésteres, certas propriedades como resistência estrutural a óleos, solventes e à oxidação.

Apresentam melhores propriedades como resistência à tração, resistência ao rasgamento, resistência ao corte, resistência à abrasão, adesão e estabilidade dimensional. Por outro lado, o grupo éster é mais sensível à hidrólise e à atividade microbiana. Geralmente, a resistência à hidrólise dos polióis poliésteres aumenta com o aumento do comprimento da cadeia flexível. A resistência à hidrólise e ao intumescimento em solventes e óleos também é melhorada pelo aumento das ramificações das cadeias de poliéster ³.

As melhores propriedades mecânicas dos PUs à base de polióis poliéster podem ser explicadas pela maior compatibilidade dos segmentos flexíveis polares do poliálcool poliéster com os segmentos rígidos também polares do isocianato, ocasionando uma separação de fases mais lenta e resultando na formação de blocos rígidos cristalinos pequenos, porém melhores distribuídos na matriz polimérica ². Para a obtenção do EMPU podem ser utilizados ainda, além do diisocianato e do poliálcool poliéster, outros componentes como catalisadores, aditivos, inibidores, extensores de cadeia, formadores de ligações cruzadas, agentes de expansão, surfactantes, retardantes de chama, corantes, pigmentos e cargas sólidas e líquidas ²⁶.

3.3.3 Agentes de Expansão

Os sistemas mais utilizados para a expansão de polímeros são os que envolvem a dispersão de um gás em um polímero em fase líquida, seguida da estabilização do expandido resultante ²⁷.

Muitos experimentos com espumas de PUs mostram a grande dificuldade da geração de bolhas. Por exemplo, quando o pré-polímero de PU é degaseificado/desumidificado a vácuo, a expansão gera somente bolhas muito grandes, que colapsam e em seguida produzem bolhas muito pequenas. Adicionando-se ar ou agente nucleante ao pré-polímero, as espumas expandem normalmente. Assim, o pré-polímero

pode ser expandido com sucesso porque ele contém quantidade suficiente de microbolhas de ar, não sendo necessário a nucleação de novas bolhas. As bolhas de ar dispersas de aproximadamente 10-100µm de diâmetro dão origem às células. PUs celulares são fabricados pelo uso de agentes de expansão para formar bolhas de gás na reação de polimerização. Espumas de PU flexíveis são geralmente produzidas usando dióxido de carbono que é formado na reação da água com o grupo isocianato. É impraticável a expansão de espumas de PU flexíveis de baixa densidade, sem algum teor de água, porque, em adição à formação de dióxido de carbono, a reação água/isocianato produz não apenas poliuréias (vide **Figura 9**), mas também o aquecimento, requerido para completar a polimerização e vaporizar qualquer agente de expansão não reativo ³.

3.3.4 Catalisadores

Em termos de produtividade industrial, na ausência de catalisadores, o grupo isocianato reage lentamente com álcoois, água e ele próprio. A escolha do catalisador para a manufatura dos PUs é normalmente dirigida para a obtenção de um produto com características adequadas, entre as diversas reações que podem ocorrer durante os processos de fabricação. Os catalisadores são empregados na fabricação dos PUs celulares (espumas flexíveis, semi-rígidas, espumas rígidas e elastômeros microcelulares) e nos PUs sólidos (elastômeros, revestimentos, selantes e adesivos).

Diferentes tipos de catalisadores são usados para a reação do isocianato com água e com polióis, os quais podem ser aminas terciárias alifáticas ou aromáticas e compostos organometálicos. As aminas terciárias são usadas na catálise da reação do isocianato com o polioliol formando o PU, e na catálise da reação de expansão, do isocianato com a água, formando poliuréia e gás carbônico. Os catalisadores organometálicos são principalmente empregados na catálise da reação de polimerização do isocianato com o polioliol. Sais de

metais alcalinos de ácidos carboxílicos, fenóis e derivados simétricos de triazinas são utilizados para catalisar a reação de polimerização de isocianatos e formação de isocianuratos ².

As aminas terciárias são os catalisadores mais amplamente utilizados na fabricação de espumas de PUs. O mecanismo de catálise de uma amina terciária envolve a doação de elétrons pelo nitrogênio terciário para o carbono do grupo isocianato, formando um intermediário. A atividade do catalisador de uma amina terciária depende da sua estrutura e da sua basicidade. O efeito de catalisador aumenta com o aumento da basicidade, mas é reduzido pelo impedimento estérico do nitrogênio amínico. Espumas de PU flexíveis e expansíveis com água são geralmente catalisadas, utilizando-se uma mistura de uma ou mais aminas terciárias e um catalisador orgânico. A mistura de catalisadores mantém um balanço entre a reação do isocianato com o grupo hidroxila do poliol poliéster, e a reação do isocianato com a água. A escolha de aminas terciárias pode também afetar as propriedades da espuma. Algumas aminas terciárias catalisam as ramificações por ligações de biureto. O efeito da ramificação da cadeia com segmentos de poliuréia inibe a formação de domínios de ligação secundária, produzindo espumas mais macias, com resiliência mais alta ³.

3.3.5 Extensores de Cadeia

Os extensores de cadeia reagem com o diisocianato para formar um segmento de PU ou de poliuréia no polímero de uretano. É geralmente adicionado em quantidade suficiente para permitir uma segregação do segmento rígido, o que resulta num aumento do módulo elástico e da Tg do polímero. Quando as diaminas são usadas como aditivos, no lugar de glicóis de peso molecular semelhante, as mesmas geram uma reação mais rápida com o isocianato ³.

Korodi e colaboradores ¹⁷, estudaram a influência do etilenoglicol, trietanol amina e um polioli rígido na resistência à tração, alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento de um EMPU. A presença do etilenoglicol levou ao aumento da dureza e da resistência à tração e melhorou o processamento da mistura, mas reduziu o alongamento na ruptura. Uma alta concentração de trietanol amina causou uma redução na resistência à tração e na resistência ao rasgamento. A influência do polioli rígido causou um efeito positivo na resistência à tração, com redução do alongamento na ruptura e da resistência ao rasgamento. Nessa dissertação foi utilizado como extensor de cadeia o 1,4-butanodiol por possuir quatro carbonos em sua estrutura molecular principal, sendo mais flexível do que o etilenoglicol. Por ser bifuncional, confere à estrutura molecular, maior linearidade, característica essa, importante para a propriedade elastomérica das amostras.

3.3.6 Surfactantes

Os surfactantes são particularmente úteis na fabricação de expandidos, pois ajudam a controlar o tamanho das células através da estabilização das bolhas de gás formadas durante a nucleação, além de estabilizar a célula expandida através da redução da concentração de tensões nas paredes. Na fabricação de espumas flexíveis, os surfactantes também ajudam no controle da quantidade de abertura das células e aumentam a possibilidade de controlar o colapso do expandido. Os sistemas iniciais de PU expandido utilizavam um ou mais surfactantes orgânicos, normalmente não iônicos. Algumas espumas flexíveis de baixa densidade à base de polioli poliéster e algumas espumas semi-rígidas ainda são preparadas com o uso de surfactantes orgânicos, tais como fenol noniol substituído por copolímeros bloqueados de óxido alcalínico. Atualmente, a maioria das espumas rígidas é feita com o uso de surfactantes organosiloxano à base de silicone. O primeiro polímero de silicone a ser usado na produção de espumas de PU, especialmente nos processos de dois estágios, foi o poli (dimetil siloxano) (PDMS), e o poli (fenil metil

siloxano). A maioria das espumas de baixa densidade é preparada utilizando-se surfactante PDMS que foi desenvolvido especialmente para esse propósito ³.

3.4 PRINCIPAIS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA SÍNTESE DOS POLIURETANOS

Existem diversas reações dos isocianatos que são importantes na química do PU. Algumas reações de interesse nessa dissertação são ilustradas a seguir: reação com álcool (Figura 5), reação entre isocianato e grupo uretano (Figura 6), reação entre isocianato e água (Figura 7), reação de formação do dióxido de carbono e amina (Figura 8), reação entre amina e uréia e isocianato (Figura 9), e a reação do isocianato com o grupo uréia (Figura 10) ¹⁴.

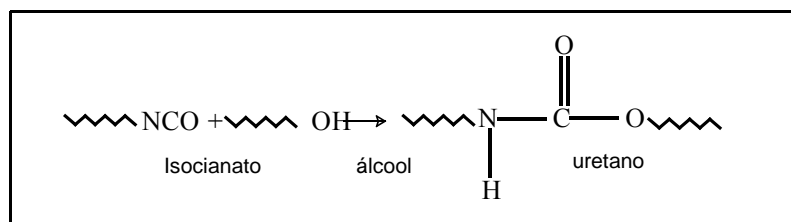


Figura 5 - Formação do grupo uretano pela reação entre o grupo isocianato e álcool

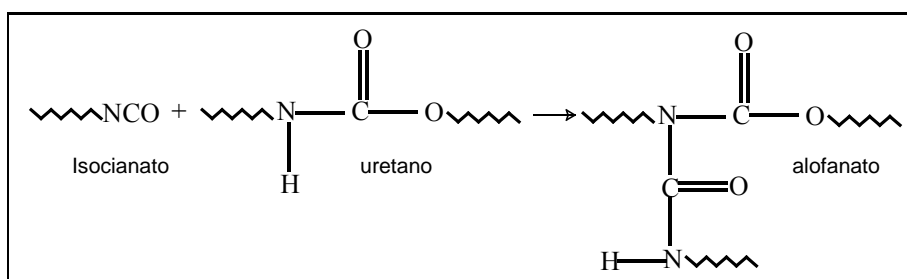


Figura 6 - Obtenção do grupo alofanato pela reação entre os grupos isocianato e uretano

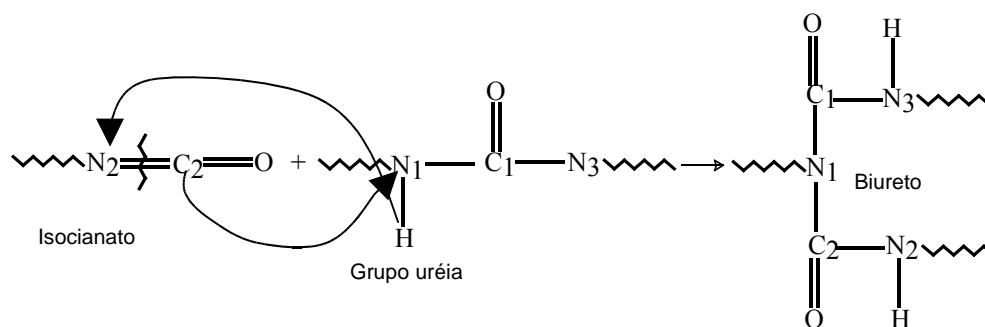


Figura 10 - Formação do grupo biureto pela reação dos grupos isocianato e uréia

3.4.1 Ligações Cruzadas

A introdução de ligações cruzadas provoca modificações drásticas nas propriedades dos PUs. Essas reações ocorrem entre grupos isocianato residuais com grupamentos uréia e uretano, formando respectivamente ligações cruzadas biureto e alofanato (**Figuras 6 e 10**, respectivamente) ¹⁴. Os efeitos dessas ligações podem ser verificados com o aumento da resistência à tração na ruptura e o decréscimo do alongamento na ruptura. Quando um PU linear segmentado é reticulado, os efeitos das ligações cruzadas predominam, diminuindo a tendência em formar domínios com áreas ligadas fisicamente, pois suas cadeias têm menor mobilidade do que as dos PUs lineares ¹⁴. As ligações cruzadas também podem ser formadas através da utilização de compostos hidroxilados ou amínicos, tri ou polifuncionais. Nas **Figuras 11 e 12** estão ilustradas as reações químicas de formação de ligações cruzadas que ocorrem na pós-cura do EMPU. Na **Figura 11** pode-se observar a ligação cruzada uretânica que ocorre entre um diisocianato e um polioliol com três grupos hidroxila funcionais (triol).

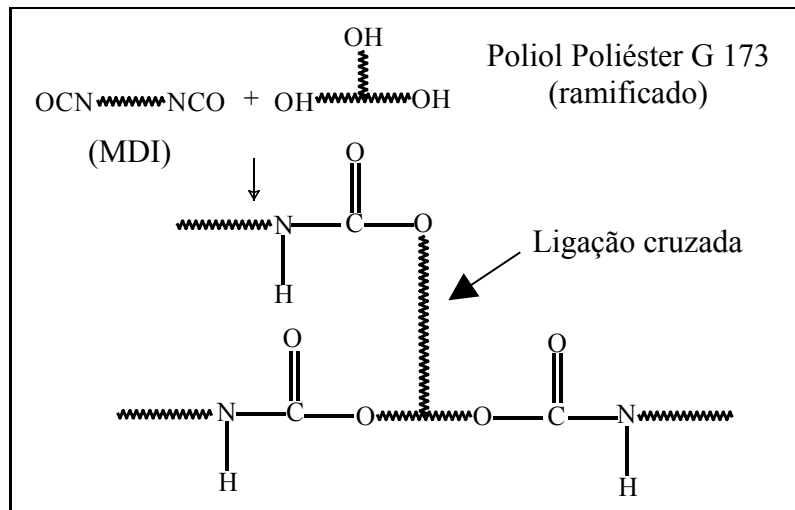


Figura 11 - Ligação cruzada uretânica entre o MDI e o poliol poliéster G 173

As ligações cruzadas alofanato e biureto ocorrem secundariamente, sob altas temperaturas e são importantes na pós-cura de elastômeros de PU, pois elas aumentam a dureza, a resistência à tração e o módulo de elasticidade dos elastômeros. As ligações cruzadas tipo biureto ocorrem com os grupos isocianatos remanescentes, a temperaturas acima de 80°C (**Figura 12**)¹⁴.

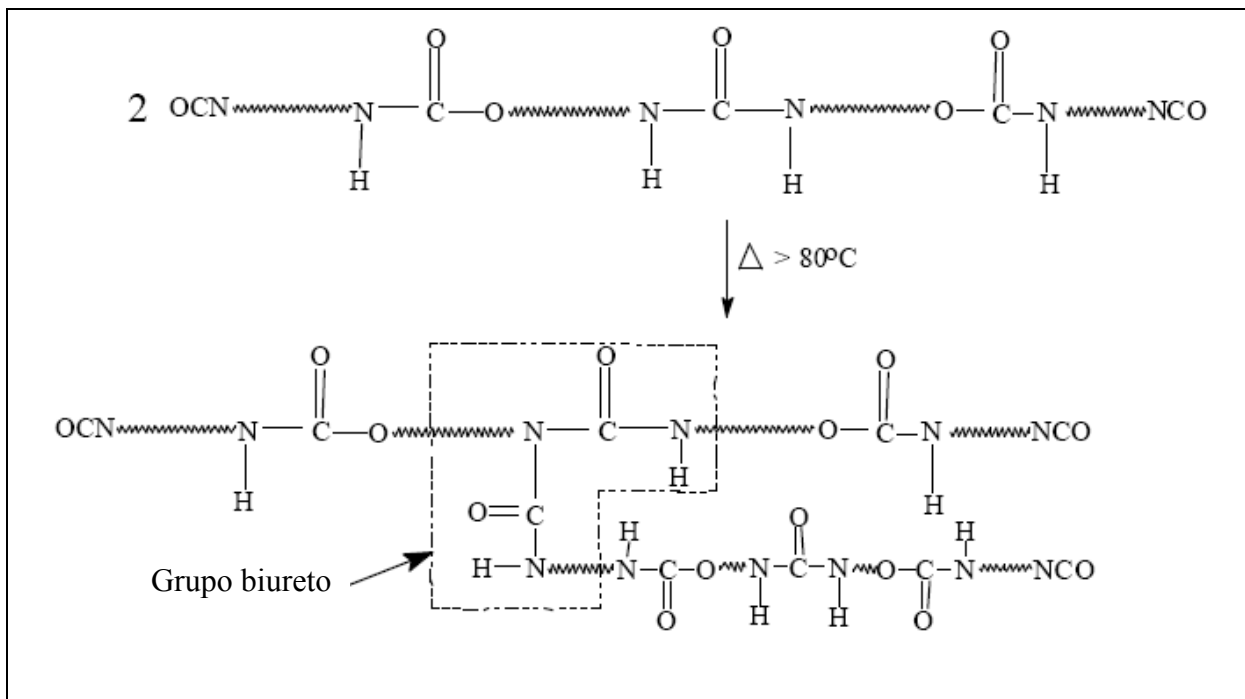


Figura 12 – Representação da ligação cruzada que ocorre na pós-cura do EMPU

Para temperaturas acima de 100°C , os grupos uretano podem reagir com o grupo isocianato para formar o grupo alofanato (Figura 6) ¹⁴.

3.5 O DESENVOLVIMENTO DO SISTEMA

O número possível de variáveis na formação dos PUs é muito grande. É evidente que o desenvolvimento ou seleção de um sistema químico que dê processos satisfatórios e reprodutíveis, com um produto de alta qualidade e custo mínimo, não é simples. Ele exige não somente um conhecimento da química do PU, mas também capacidade para avaliar tanto o processo como o produto ³.

Os pré-polímeros são produzidos pela reação de um di ou poliisocianato, em excesso molar, com um polioliol, gerando uma mistura homogênea que ainda pode conter 2% de monômero livre de diisocianato. Os pré-polímeros são geralmente líquidos viscosos, fabricados em grandes quantidades, em reatores com agitação. Inicialmente, faz-se a adição, a frio, do diisocianato seguida da adição do polioliol, nas proporções previamente determinadas, para a obtenção do teor de NCO livre desejado. O teor de NCO livre mostra a porcentagem de isocianato em situação reativa na cadeia do pré-polímero, relativa à massa molar total do pré-polímero. Na obtenção do pré-polímero, o teor de NCO livre é monitorado através da titulação com dibutilamina, conforme norma ASTM 5155 - 96 ²⁸.

A reação é efetuada sob atmosfera inerte e na ausência de água, na faixa de temperatura de 70-80°C. Acima de 80°C, podem ocorrer reações secundárias colaterais, tais como reações de formação de ligações cruzadas alofanato e biureto, que provocam o aumento da viscosidade e a formação de um gel do pré-polímero. Para aumentar a estabilidade do pré-polímero, durante o armazenamento, adicionam-se estabilizadores como cloreto de benzoíla ²⁹.

Sistemas de poliéster são mais reativos e estáveis do que os sistemas de poliéter convencionais, e necessitam surfactantes de silicone de massa molar mais baixa. Eles

devem prover uma estrutura celular regular, através de uma boa emulsificação do ar e demais componentes ².

Para a determinação do teor de água em substâncias líquidas (poliol), geralmente recorre-se à titulação iodométrica, segundo Karl Fischer³⁰. Esse método utiliza um reagente especial composto de iodo, dióxido de enxofre, metanol e piridina. Na presença de água, o ácido sulfuroso é oxidado pelo iodo e forma ácido iodídrico e ácido sulfúrico (**Figura 13**)³⁰.

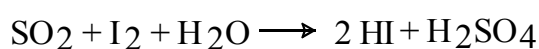


Figura 13 - Reação da água com dióxido de enxofre e iodo

Os componentes ácidos (ácido iodídrico e sulfúrico) são ligados pela piridina. Depois de concluída a transformação de toda água, remanesce iodo livre na solução da titulação, o qual provoca as alterações na corrente e tensão ³⁰.

O índice de hidroxilas é usado como um valor de medida da concentração dos grupos hidroxilas por unidade do peso dos polióis e é expresso como mg KOH g⁻¹. Os polióis vendidos para uso em PUs são invariavelmente caracterizados pelo índice de hidroxila, relacionado ao seu peso molecular e a sua funcionalidade, através da **Equação 1** ³.

$$\text{Índice de hidroxila (mg.KOH / g)} = \frac{56,1 \times \text{funcionalidade}}{\text{Peso molecular}} \times 1000 \quad \text{(Equação 1)}$$

3.5.1 A Fabricação Industrial dos Poliuretanos

A reação química entre um polioliol e um diisocianato ou poliisocianato começa espontaneamente quando eles são misturados na presença de catalisadores leves. Muitos PUs podem ser feitos em uma pequena escala pela simples mistura de quantidades requeridas de produtos químicos em um recipiente, utilizando-se um misturador simples. A polimerização, uma vez iniciada, é completamente exotérmica. A maioria dos PUs, entretanto, são produzidos utilizando-se máquinas que foram projetadas para medir uma quantidade requerida de componentes. As máquinas que dosam o PU para cada operação contínua ou descontínua podem ser obtidas numa larga faixa de capacidades, desde poucas g min^{-1} até cerca de 500 kg min^{-1} . Para cada método de mistura e dosagem que é utilizado, os mesmos parâmetros básicos para a produção de PU são aplicados. Isso pode ser resumido como:

- controle de temperatura e condicionamento;
- medidas e pesos apurados;
- mistura uniforme e reprodutível;
- métodos lineares de produção leve e
- livre de contaminação e seguro ³.

3.5.2 Efeito da Temperatura

A viscosidade, a densidade e a reatividade química dos polióis e dos isocianatos variam com a temperatura. O controle da temperatura dos componentes químicos é essencial para o processo de produção dos PUs. A maioria das máquinas de distribuição

mede os componentes pelo volume. Desta maneira, qualquer mudança na temperatura e também na densidade dos componentes, pode levar a um erro na dosagem dos materiais. Grandes variações na temperatura que causam, proporcionalmente, grandes mudanças na viscosidade do componente químico, podem afetar a performance da medida da bomba e da eficácia da mistura final ³.

Os efeitos da variação da temperatura na reação do PU podem ser complexos. Na maioria das misturas de reação de PU, reações químicas sequenciais e simultâneas ocorrem juntamente. As várias reações químicas podem ser afetadas, para uma diferente extensão, devida a uma mudança da temperatura dos componentes. Conseqüentemente, mudanças na temperatura podem não somente mudar a velocidade na qual a polimerização do PU ocorre, mas também afetar a qualidade do produto final ³.

3.5.3 Condicionamento

O condicionamento dos componentes químicos antes do uso é feito dependendo da escala de produção e da temperatura requerida de processos particulares. Alguns processos, como a produção dos elastômeros, a partir de isocianatos e polióis que são sólidos à temperatura ambiente, podem ser operados em temperaturas elevadas, mas a maioria dos PUs são feitos a partir de isocianatos e polióis que são líquidos à temperatura ambiente. Muitos desses processos podem ser iniciados pelo ajuste do nível de catalisador, até qualquer graduação de temperatura conveniente, a partir de cerca de 15°C até cerca de 30°C. Entretanto, há freqüentemente uma taxa ótima de temperatura que dá o melhor produto e/ou o custo mais baixo. Para a maioria dos processos de PU que usam isocianato líquido, a reprodutibilidade requer que os componentes químicos estejam entre mais ou menos 2°C, a partir da temperatura básica de processo ³.

3.5.4 Misturadores Mecânicos

Os misturadores mecânicos consistem de um rotor em uma câmara de mistura disponível em diferentes modelos e capacidades. O rotor é operado a velocidades de aproximadamente 1.500 a 10.000 rpm. Dependendo do modelo e da capacidade do misturador, o volume de espaço livre na câmara de mistura pode variar de alguns centímetros cúbicos até um litro, dependendo da aplicação e da colocação solicitada ^{3,31}.

Os misturadores mecânicos simples, projetados para um sistema simples de PU, são operados em uma velocidade fixa. A maioria dos outros misturadores tem uma velocidade variável, tornando a eficiência do misturador possível de ser variável com mudanças no sistema químico. A variação de velocidade do misturador mecânico irá afetar o tempo de reação da mistura realizada ³.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Foram realizados, no Laboratório da Empresa Autotravi Borracha e Plásticos - Divisão Plásticos, vários experimentos visando a obtenção dos EMPU. Os materiais utilizados foram selecionados com base em pesquisas bibliográficas e com informações de fornecedores de matéria-prima. Os materiais utilizados para a obtenção dos EMPU foram: polióis poliésteres (Diexter G210 e Diexter G173, Coim), 4,4-diisocianato de difenilmetano (MDI, Basf), extensor de cadeia (1,4-butanodiol, Basf), água destilada, catalisador (Dabco 33LV, Air Products), surfactante (Dabco DC193, Air Products) e desmoldante (Pura G21052W, Chem Trend).

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação dos Elastômeros Microcelulares de Poliuretano

O cálculo estequiométrico para a preparação dos EMPU foi realizado através das **Equações 2, 3, 4 e 5**³².

$$Es = \frac{Ms}{f} \quad (\text{Equação 2})$$

$$n = \frac{m}{Ec} \quad (\text{Equação 3})$$

$$Ep = \frac{M_{KOH}}{OH} \quad (\text{Equação 4})$$

$$I_{NCO} = \frac{ns}{nt} \quad (\text{Equação 5})$$

onde,

E_s é o equivalente do MDI (g mol^{-1});

M_s é a massa molar do MDI (g mol^{-1});

f é a funcionalidade do MDI;

E_p é o equivalente do poliol poliéster (g mol^{-1});

M_{KOH} é a massa molar do KOH (g mol^{-1});

OH é o teor de hidroxila livre do poliol poliéster determinado por titulação com KOH;

n número de mol de cada componente (mol);

m é a massa de cada componente (g);

E_C é o equivalente de cada componente (g mol^{-1});

I_{NCO} é o índice de NCO;

ns é o número de mol do MDI (mol) e

nt é o número de mol total de compostos com hidrogênio ativo (mol).

No cálculo estequiométrico, os percentuais de NCO livre utilizados foram de 15,7, 16,7 e 18,9%, e os percentuais de fase rígida foram de 32, 35 e 42%, respectivamente. O índice de NCO foi mantido em 105 para todas as formulações.

Os polióis poliésteres foram desgaseificados e desumidificados, sob vácuo, em reatores de aço inox, com agitação de 100rpm e temperatura de 80°C, durante 2 horas. Após essa etapa, determinou-se o teor de água dos polióis poliésteres, através da titulação iodométrica, segundo Karl Fischer (ASTM D 4672 - 87) ³³.

Para a realização das misturas, o MDI e o polioli Diexter G210 foram mantidos a uma temperatura de 45°C por um período mínimo de 2 horas. Inicialmente, foram misturados o MDI e o polioli Diexter G210 em um misturador industrial, a 600rpm durante 5 minutos, formando o componente A. Os percentuais de NCO livre do MDI e do componente A foram determinados por titulação com *N*-dibutilamina ²⁸. Em outro recipiente, foram misturados o polioli Diexter G173, o extensor de cadeia, a água destilada, o catalisador e o surfactante, a 6000rpm durante 1 minuto, formando o componente B. As misturas entre os componentes A e B foram preparadas a 6000rpm durante 30 segundos. Após a mistura, as amostras foram envasadas em moldes fechados, obtendo-se os corpos de prova. As amostras foram pós-curadas a 80°C por um período de 24 horas ^{3,19}.

4.2.2 Ensaios mecânicos

Para a realização dos ensaios mecânicos, os corpos de prova foram acondicionados à temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$, durante 48 horas.

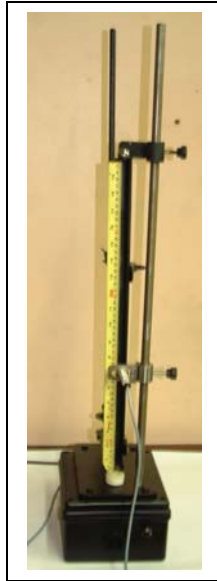
Os testes para determinação da densidade aparente e dureza (Shore A) foram realizados segundo normas ASTM D 3574A – 95 ³⁴ e ASTM D 2240 – 95 ³⁵, respectivamente, na Empresa Autotravi Borrachas e Plásticos LTDA.

Os ensaios de resistência à tração, resistência ao rasgamento e à compressão das amostras dos EMPU foram realizados no Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, em equipamento de ensaio universal EMIC modelo DL3000, de acordo com as normas ASTM D 412 – 98 ³⁶, ASTM D 624 - 98 ³⁷ e ASTM D 575 - 96 ³⁸, respectivamente.

Para o ensaio de deformação por compressão dinâmica, os corpos de prova (diâmetro $\approx 28,6$ mm; espessura ≈ 13 mm) foram submetidos a 100.000 solicitações, sob uma pressão de $40 \pm 0,01$ MPa. Nesse ensaio foi utilizada uma máquina de solicitações contínuas tipo DBPM, programada e controlada por computador, a uma frequência de $1,0 \pm 0,1$ Hz. A medição dos corpos-de-prova foi efetuada imediatamente após os 100.000 ciclos de carga e após 24 horas de recuperação, com uma incerteza de medição de $\pm 0,5\%$, de acordo com a norma S-014/ME:2004 ³⁹, no SENAI - Centro Tecnológico Calçadista, em Novo Hamburgo/RS.

O ensaio de resiliência ao impacto por queda de bola foi realizado de acordo com norma ASTM D3574 - 95 ⁴⁰, no Laboratório Industrial da Empresa Autotravi Borrachas e Plásticos LTDA – Divisão Plásticos.

O equipamento (**Figura 14**) para a realização do referido ensaio consiste em um tubo de material plástico rígido (no experimento foi utilizado um tubo de poli(cloreto de vinila), limpo, posicionado verticalmente, com diâmetro interno de 20mm. Dentro desse tubo, uma esfera de aço com diâmetro de 19mm é liberada por acionamento mecânico. A altura da escala é de 500mm. Esta deve ser conveniente para a anotação do topo da esfera que juntamente com a escala, somam o total de 519mm. Assim, o ponto "zero" da escala é de 19 mm, acima da superfície. O valor do retorno, após o pique da esfera, é lido em milímetros e convertido para valores percentuais, obtendo-se o valor do retorno ⁴¹.



Comprimento do tubo de PVC: 500mm

Diâmetro interno do tubo de PVC: 20mm

Diâmetro da esfera de aço: 19mm

Massa da esfera de aço: 28,18g

Figura 14 - Resiliômetro utilizado nos ensaios

O ensaio de resistência à abrasão foi realizado na Empresa Rinaldi S. A., em Bento Gonçalves, em um equipamento Veb Thüringer Industriewerk Rauenstein, modelo AGPi, de acordo com norma DIN 53516 - 87 ⁴².

Os ensaios de deformação permanente à compressão (DPC) (**Figura 15**), foram realizados na Empresa Autotravi Borrachas e Plásticos LTDA, segundo a norma ASTM D 395B - 98 ⁴³, a uma temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.



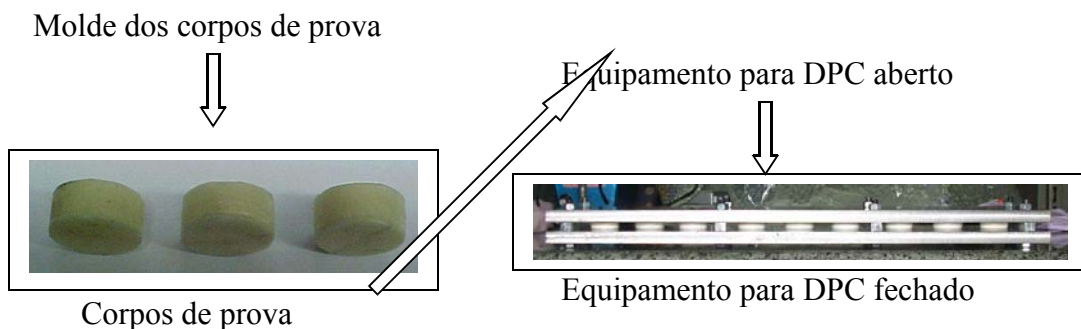


Figura 15 - Molde, corpos de prova e equipamento para DPC

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi obtida em um microscópio eletrônico de varredura modelo PHILIPS XL30, do Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e metalizadas em um metalizador modelo P-S2 DIODE SPUTTERING SYSTEM. Foram obtidos valores de número de células e diâmetro médio das células utilizando o software Image Tool, versão 5.1, Alpha.

4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio, sob um fluxo de 50 mL min^{-1} . As análises foram realizadas da temperatura ambiente até 900°C . Através dos dados termogravimétricos foram estimadas as energias de ativação para os EMPU através do método de *Freeman-Carroll*⁴⁴.

No método de *Freeman-Carroll*, a taxa de degradação, tomada como a perda de massa em função do tempo, é considerada como sendo dependente da temperatura e da

composição. Considerando W como a fração remanescente da massa em uma curva termogravimétrica, a uma taxa constante de aquecimento e , assumindo a ordem de reação como sendo unitária, a reação de degradação pode ser descrita pela **Equação 6**⁴⁵.

$$\ln([-dW/dt]/W) = Ea(-1/RT) + \ln A \quad \text{(Equação 6)}$$

onde,

A é o fator pré-exponencial;

Ea é a energia de ativação;

R é a constante universal dos gases e

T é a temperatura absoluta.

A inclinação da curva do gráfico de $\ln([-dW/dt]/W)$ versus $-1/RT$ é a energia de ativação, e o coeficiente linear correspondente ao fator pré-exponencial.

4.2.5 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises de calorimetria diferencial de varredura foram realizadas com uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em um equipamento Shimadzu (DSC-50), em atmosfera de nitrogênio, sob um fluxo de 50 mL min^{-1} . As análises foram realizadas na faixa de temperatura de -70 a $200\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.6 Resistência química

Amostras dos EMPU foram imersas em água, gasolina, álcool combustível, óleo diesel, querosene, óleo automotivo, etanol, metanol, acetona, tolueno, xileno e soluções de

0,1 M de NaOH e 0,1 M de HCl, para determinação do índice de intumescimento, de acordo com norma ASTM D 3616 - 95 ⁴⁶.

4.2.7 Determinação do parâmetro de solubilidade e densidade de ligações cruzadas

As amostras foram submetidas ao intumescimento diferencial nos solventes listados na **Tabela 2**. O parâmetro de solubilidade das amostras foi determinado a partir da média aritmética de três determinações. As amostras permaneceram imersas no solvente por um período de 15 dias.

Um método amplamente utilizado para estimar o parâmetro de solubilidade de polímeros é utilizar um polímero pouco reticulado e imergí-lo em uma série de solventes com diferentes parâmetros de solubilidade. O grau de intumescimento do polímero é dependente do parâmetro de solubilidade do solvente ⁴⁷. O grau de intumescimento foi determinado através da **Equação 7**.

$$Q = \frac{m_i - m_0}{m_0} \cdot \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad \text{(Equação 7)}$$

onde,

Q é o coeficiente de intumescimento;

m_i é a massa do polímero intumescido no equilíbrio (g);

m_0 é a massa do polímero antes do intumescimento (g);

ρ_p é a densidade do polímero (g cm^{-3}) e

ρ_s é a densidade do solvente (g cm^{-3}).

Tabela 2 - Propriedades dos solventes utilizados no experimento de intumescimento

Solvente	Parâmetro de	Volume molar (V_s)	Densidade (ρ_s)
	solubilidade (δ_s)		
	(cal cm^{-3}) ^{1/2}	($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	(g cm^{-3})
Heptano	7,40	139,55	0,718
Xileno	8,80	123,31	0,861
Tolueno	8,90	106,27	0,867
Acetato de etila	9,05	98,55	0,894
Tetraidrofurano	9,10	81,20	0,888
Clorofórmio	9,30	80,49	1,483
Benzaldeído	9,40	102,04	1,040
Diclorometano	9,70	63,85	1,330
Acetona	9,90	73,42	0,791
Butanol-1	11,40	91,61	0,809

O grau de intumescimento deve ser máximo quando o parâmetro de Hildebrand do solvente for igual ao do polímero, não considerando possíveis interações como dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio ⁴⁷.

O parâmetro de solubilidade das amostras (δ_p) foi determinado por meio de uma distribuição gaussiana, obtida através de uma curva dos coeficientes de intumescimento em função do parâmetro de solubilidade dos solventes (δ_s) encontrados. O parâmetro de

solubilidade do polímero é obtido quando $\frac{dQ}{d\delta_s} = 0$.

De posse dos parâmetros de solubilidade das amostras, estimou-se o parâmetro de interação entre polímero e solvente. O parâmetro de interação polímero-solvente pode ser determinado como a soma de uma componente entrópica e entálpica, conforme **Equação 8** ^{47, 48}.

$$\chi = \chi_s + \chi_H \quad \text{(Equação 8)}$$

onde,

χ - parâmetro de interação polímero-solvente;

χ_S - componente entrópico do parâmetro de interação polímero-solvente e

χ_H - componente entálpico do parâmetro de interação polímero-solvente.

O valor de χ_S pode ser uma constante entre 0,3 e 0,4. Normalmente, utiliza-se o valor de $\chi_S = 0,34$ ^{48, 49}. A componente entálpica pode ser relacionada com o parâmetro de Hildebrand. Assim, a equação obtida para determinar o parâmetro de interação polímero-solvente é:

$$\chi = 0,34 + \frac{V_s}{RT} (\delta_s - \delta_p)^2 \quad \text{(Equação 9)}$$

onde,

V_s é o volume molar do solvente;

R é a constante dos gases e

T é a temperatura absoluta.

Com os dados de intumescimento no equilíbrio e com o parâmetro de interação polímero-solvente obtidos é possível determinar a massa molar média entre pontos de reticulação ($\overline{M_C}$). A massa molar média entre pontos de reticulação é obtida através da **Equação 10** ⁴⁹.

$$\overline{M}_c = \frac{-\rho_p V_s (\phi_p^{1/3} - \phi_p^{1/2})}{\ln(1 - \phi_p) + \phi_p + \chi \phi_p^2} \quad \text{(Equação 10)}$$

onde,

ϕ_p - é a fração volumétrica do polímero no estado intumescido.

Com os valores de \overline{M}_c obtidos, a densidade de ligações cruzadas ($\overline{\nu}$) foi determinada através da **Equação 11**⁴⁹.

$$\overline{\nu} = \frac{1}{2\overline{M}_c} \quad \text{(Equação 11)}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a bibliografia consultada^{2, 3, 14, 19, 52}, através da reação química entre as substâncias isocianato e poliols, obtém-se poliuretano, por tanto, através dos experimentos realizados nessa dissertação, obteve-se como material resultante, um determinado tipo de poliuretano e que foi caracterizado a seguir.

5.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-MECÂNICA

Na **Tabela 3** estão ilustrados os valores obtidos através dos ensaios físico-mecânicos dos corpos de prova dos EMPU desenvolvidos.

É possível observar que os valores de densidade aparente foram similares e independentes da quantidade de fase rígida presente nas formulações. Os resultados indicam que, apesar da dificuldade de dosagem do material nos moldes, o método de expansão e de obtenção dos corpos de prova escolhido foi satisfatório. O controle da densidade aparente é importante, visto que vários autores sinalizam que esse ensaio é relevante nas propriedades do material final ^{3, 16, 17, 19}.

Analisando-se os resultados de dureza, observou-se que as Formulações 1 e 3 foram as que apresentaram, respectivamente, o menor e o maior valor para esse ensaio. Esses resultados indicam a dependência dessa propriedade em relação à quantidade de fase rígida presente no EMPU. Esse comportamento é explicado pela maior interação entre os segmentos rígidos promovido pelo aumento na quantidade de fase rígida ⁵⁰, e também pela maior temperatura de Tg dos segmentos rígidos, comparada àquela dos segmentos flexíveis ⁵¹. O aumento na quantidade da fase de maior Tg promoveu um aumento na dureza dos EMPU estudados.

Os resultados do ensaio de resistência à tração (**Figura 16**) indicaram que os maiores valores para essa propriedade foram obtidos, respectivamente, para as Formulações 1, 2 e 3. Observou-se que o aumento na quantidade da fase rígida presente no EMPU ocasionou um aumento no valor de resistência à tração. Comportamento similar foi observado por Bajsic e colaboradores ⁵² e está relacionado ao efeito reforçante que a fase rígida apresenta sobre as características do material ^{20, 21}.

Tabela 3 - Resultados dos ensaios físico-mecânicos dos EMPU desenvolvidos

Ensaio	Formulação
--------	------------

	1	2	3
Densidade (g cm ⁻³)	0,66 ± 0,037	0,64 ± 0,064	0,64 ± 0,072
Dureza (Shore A)	56 ± 7	59 ± 6	74 ± 2
Resistência à tração (MPa)	2,02 ± 0,23	3,08 ± 0,25	5,03 ± 0,60
Alongamento na ruptura (%)	132,5 ± 8,34	126,5 ± 10,3	119,2 ± 7,93
Resistência ao rasgamento (kN m ⁻¹)	7,51 ± 1,01	14,28 ± 0,92	22,25 ± 2,08
Resistência à abrasão (mm ³ /40m)	171 ± 12	208 ± 19	253 ± 25
Resiliência (%)	48 ± 2	44 ± 1	42 ± 1
Deformação permanente à compressão			
a 23 °C (%)	4,37 ± 0,05	4,65 ± 0,59	7,03 ± 0,75
Deformação por compressão dinâmica			
após 100.000 solicitações (%)	2,0 ± 0,5	2,4 ± 0,5	2,6 ± 0,5
após 24 horas de recuperação (%)	< 0,5	0,7 ± 0,5	1,2 ± 0,5
Resistência à compressão			
95 % de deformação (%)	27,3 ± 1,08	30,71 ± 0,92	38,3 ± 0,33
25 % de deformação (%)	0,81 ± 0,04	0,90 ± 0,03	1,35 ± 0,07

Os resultados de alongamento na ruptura (**Figura 16**) foram similares para as formulações utilizadas, quando são considerados os valores de desvio-padrão. Entretanto, observou-se uma tendência de redução no alongamento na ruptura com o aumento do percentual de fase rígida presente no EMPU. Resultado similar foi obtido por Lee e colaboradores⁵⁰. Segundo esses autores, o aumento do percentual de segmentos rígidos torna o estiramento dos PUs mais difícil, devido ao fato desses segmentos estarem unidos por interações do tipo ligações de hidrogênio. Essas interações dificultam o estiramento das cadeias, o que reduz o alongamento na ruptura.

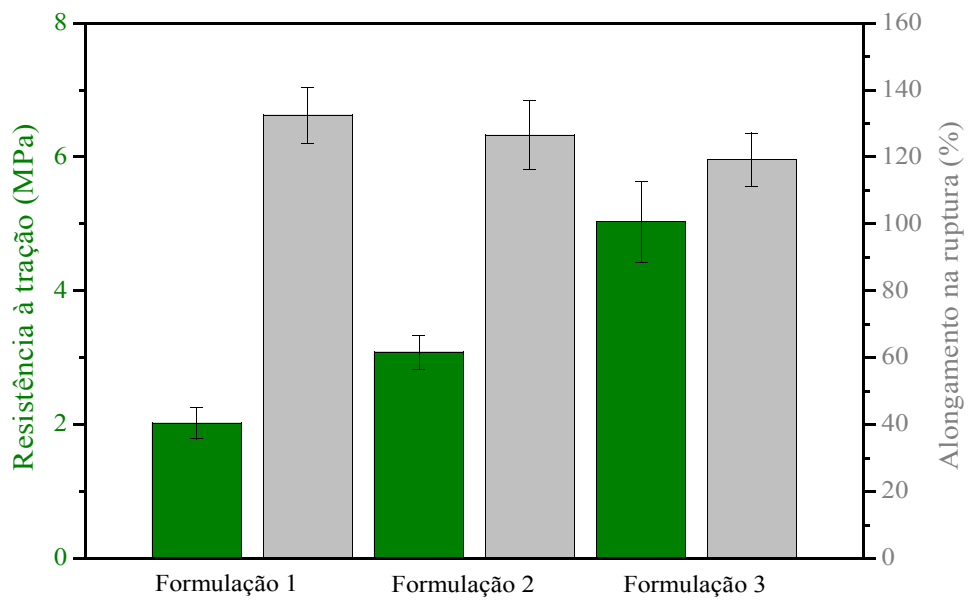


Figura 16 - Resistência à tração e alongamento na ruptura para as diferentes formulações dos EMPU desenvolvidos

De forma similar àquela observada para a resistência à tração, as Formulações 1 e 3 apresentaram, respectivamente, o menor e o maior valor de resistência ao rasgamento. Como a fase rígida atua como uma carga reforçante no PU^{20,21}, um aumento no percentual da mesma implica em um aumento na interação entre os segmentos dessa fase⁵⁰. Isso implica em uma maior resistência ao rasgamento dos EMPU.

Os resultados de resistência à abrasão indicaram que o aumento no percentual de fase rígida promoveu uma redução na resistência à abrasão dos EMPU estudados. Com o aumento na quantidade de fase rígida, houve uma maior remoção de massa das amostras, provavelmente devido à maior rigidez dos segmentos rígidos, quando comparada àquela apresentada pelos segmentos flexíveis. Como a fase rígida apresenta baixa deformação elástica, a mesma pode ser removida com maior facilidade do que a fase flexível, quando as amostras são submetidas a um ensaio de abrasão.

Os resultados de resiliência demonstraram que a Formulação 1 apresentou a maior valor de resiliência, enquanto que a Formulação 3 apresentou a menor resiliência entre as três formulações utilizadas. Como esperado, o aumento no percentual de fase rígida provocou uma redução na resiliência dos elastômeros, uma vez que as características elásticas dos PUs são devidas à fase flexível²⁰.

Para os ensaios de deformação permanente à compressão a 23°C (**Figura 17**), os maiores valores de deformação permanente foram obtidos, respectivamente, para as Formulações 3, 2 e 1. Sabe-se que os segmentos rígidos são responsáveis pela reticulação dos PUs, através da reação entre grupos NCO e uretano, gerando grupos alofanato (**Figura 6**) e/ou através da reação entre grupos NCO e uréia, gerando grupos biureto (**Figura 12**). Uma deformação dos segmentos rígidos pode promover o rompimento de ligações cruzadas, o que aumenta a mobilidade das cadeias poliméricas⁴⁸. Um EMPU com maior quantidade de fase rígida e, conseqüentemente, com uma maior densidade de

reticulação, pode estar mais suscetível a sofrer rompimento de ligações cruzadas, devido à deformação. Dessa forma, o aumento no percentual da fase rígida promoveu um aumento na deformação permanente à compressão a 23°C, associada à deformação plástica sofrida pela fase rígida durante a compressão, bem como ao rompimento de ligações cruzadas, o que dificultou a recuperação do material à deformação imposta.

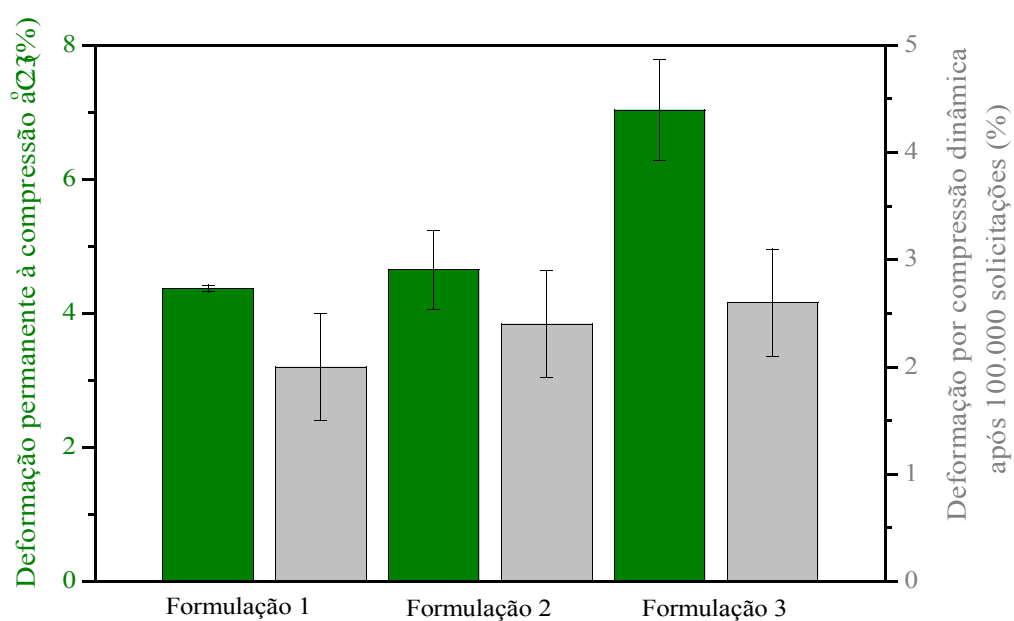


Figura 17 - Deformação permanente à compressão a 23°C e deformação por compressão dinâmica após 100.000 solicitações para as diferentes formulações dos EMPU desenvolvidos

Os resultados dos ensaios de deformação por compressão dinâmica após 100.000 solicitações (**Figura 17**) mostraram que o aumento no percentual de fase rígida conduziu a uma maior deformação das amostras. O mesmo comportamento foi observado para o ensaio de deformação por compressão dinâmica após 24 horas de recuperação. De maneira semelhante à deformação permanente à compressão a 23°C, o aumento da deformação por compressão dinâmica com o aumento do percentual de fase rígida pode estar relacionado à deformação plástica que a fase rígida sofre durante a compressão, bem como ao rompimento de ligações cruzadas presentes na estrutura do material.

Os resultados de resistência à compressão mostraram que o aumento no percentual de fase rígida promoveu um aumento na resistência à compressão, tanto a 95% quanto a 25% de deformação. Com o aumento no percentual da fase rígida ocorre um aumento na quantidade de ligações de hidrogênio, bem como uma redução na mobilidade das cadeias dos elastômeros⁴⁸. A maior interação entre as cadeias constituintes do material conduz a uma maior resistência à compressão para as amostras com maior percentual de fase rígida.

5.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Na **Figura 18** são mostradas as micrografias de MEV das Formulações 1, 2 e 3 desenvolvidas para a obtenção dos EMPU. Nas micrografias com um aumento de 50 vezes (**Figura 18(a), 18(b) e 18(c)**) verificou-se a existência de numerosas microcélulas presentes nas três formulações⁵³. Também foi observado que as microcélulas formadas são

relativamente esferoidais, não apresentando um determinado sentido de orientação, provavelmente devido ao método de expansão adotado (expansão em molde fechado). Os EMPU apresentaram diferentes tamanhos de microcélula, bem como uma distribuição relativamente homogênea das microcélulas formadas. Na **Figura 18(d)** encontra-se a micrografia da Formulação 2 com um aumento de 200 vezes. Nessa amostra foi verificada a predominância de microcélulas fechadas. Esse comportamento foi verificado nas três formulações estudadas nesse trabalho.

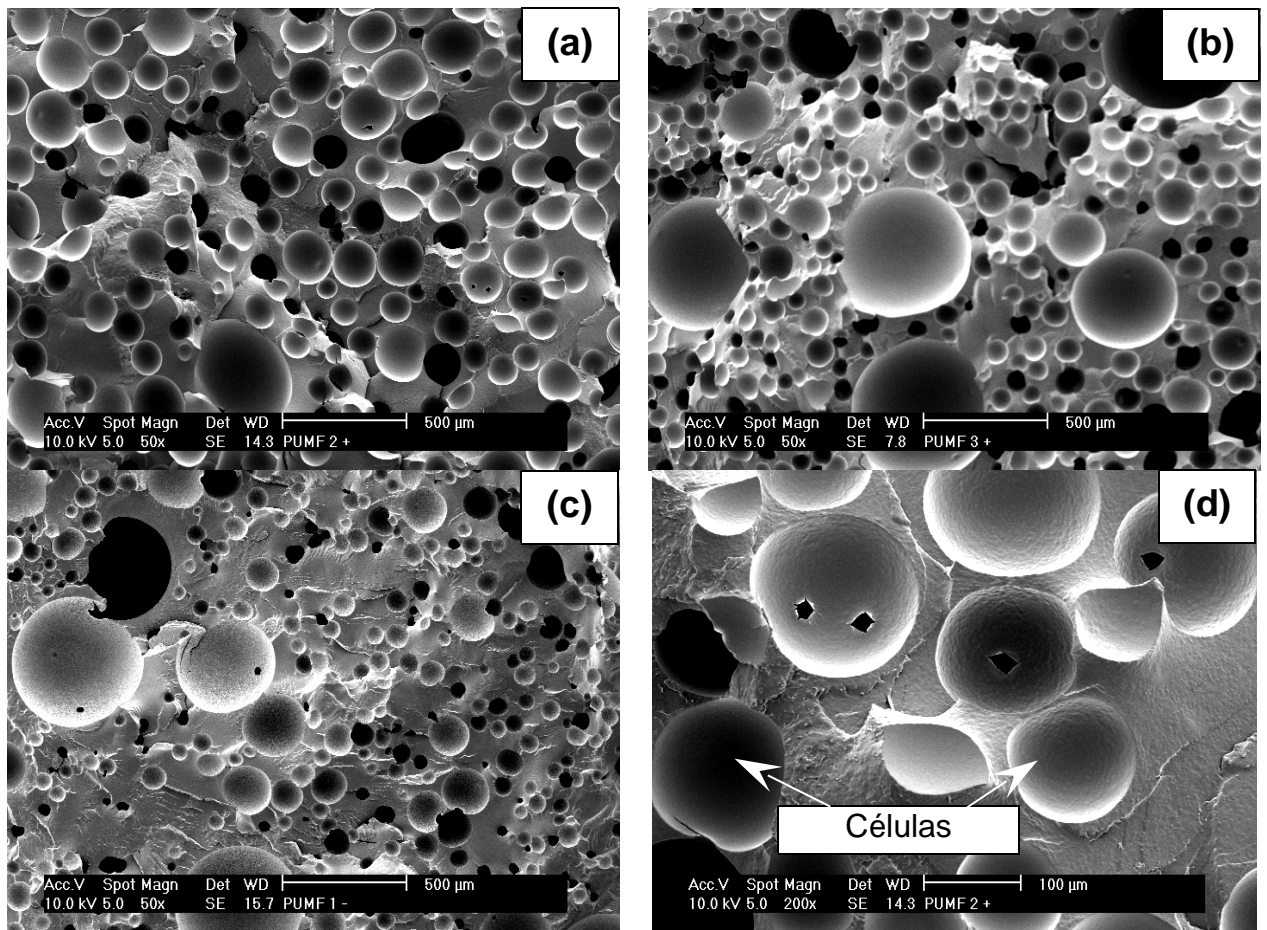


Figura 18 - Micrografias de MEV dos EMPU desenvolvidos. Aumento de 50 vezes: (a) Formulação 1, (b) Formulação 2, e (c) Formulação 3. Aumento de 200 vezes: (d) Formulação 2.

Dados sobre o número e o diâmetro médio das microcélulas estão descritos na

Tabela 4.

Tabela 4 - Dados obtidos, através do tratamento das micrografias de MEV dos EMPU desenvolvidos, com o *software* Image Tool

Dados	Formulação		
	1	2	3
Número de células	195	296	312
Diâmetro médio das células (μm)	48,8	42,5	20,1

Observou-se que para as três formulações desenvolvidas, o número de microcélulas é inversamente proporcional ao diâmetro médio das mesmas. Dessa forma, um aumento no percentual de fase rígida provocou uma redução no diâmetro médio das microcélulas. Isso indica que houve uma melhor mistura entre os componentes utilizados na formulação dos EMPU com o aumento no percentual da fase rígida. A dispersão das microcélulas, dada pela mistura e pela atuação do surfactante ^{3, 54}, foi mais eficiente na amostra da Formulação 3. Dai e colaboradores ¹⁵ observaram que as espumas com menores diâmetros médios das microcélulas apresentaram melhores propriedades de resistência à tração e resistência ao rasgamento. O mesmo comportamento foi observado nessa dissertação.

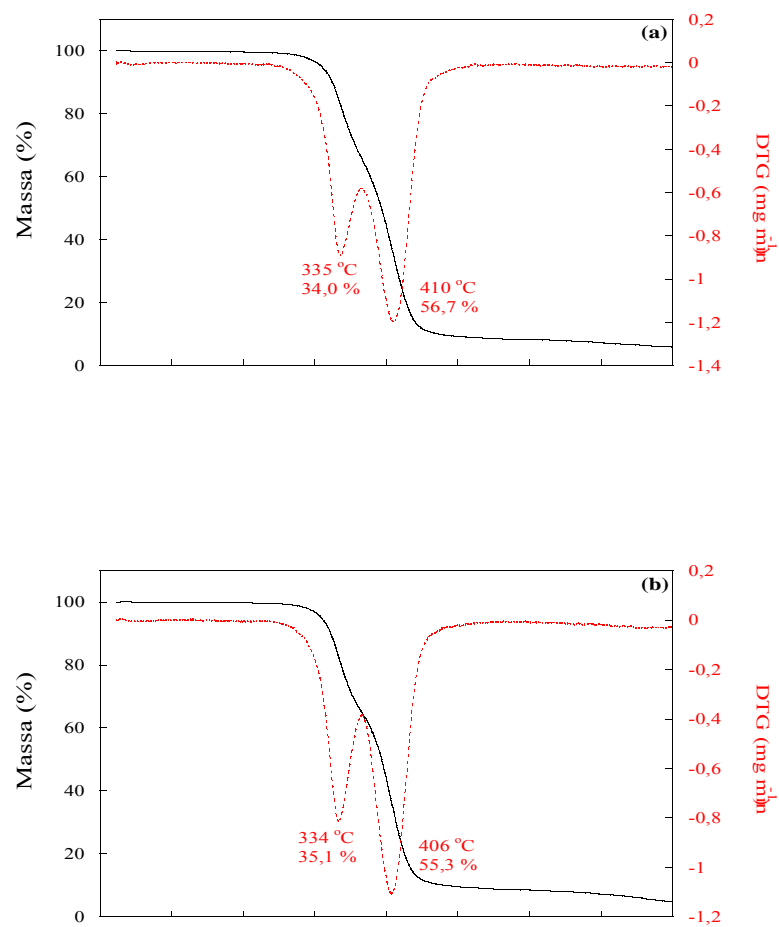
5.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Os EMPU desenvolvidos apresentaram dois estágios de degradação térmica, observados através das DTG, com picos máximos de perda de massa nas faixas de temperatura de 331 a 335°C e 406 a 410°C, respectivamente. Verificou-se que a formulação com maior teor de segmentos rígidos (**Figura 19(c)**), apresentou uma perda de massa mais acentuada no primeiro estágio de decomposição. A formulação com menor

quantidade de segmentos rígidos (**Figura 19(a)**) apresentou perda de massa no primeiro estágio de decomposição inferior às demais formulações.

Os termogramas de TGA para as três formulações dos EMPU estão descritos na

Figura 19.



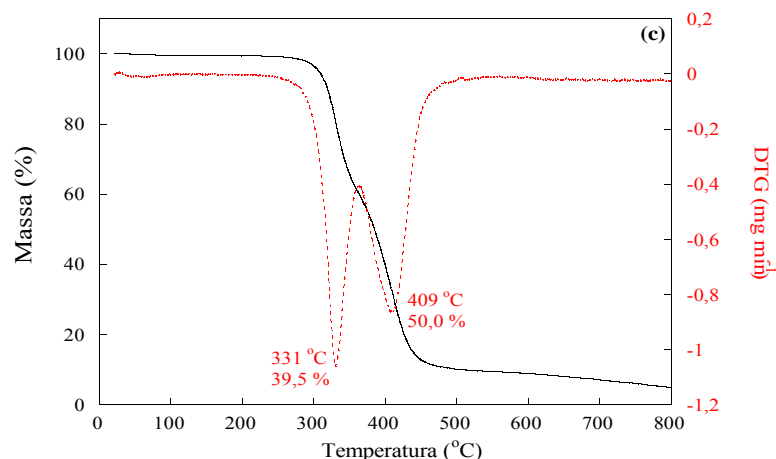


Figura 19 - Termogramas de TGA para os EMPU desenvolvidos: **(a)** Formulação 1, **(b)** Formulação 2, e **(c)** Formulação 3

Segundo Herrera e colaboradores ⁵⁵, os PUs sofrem degradação térmica quando submetidos a temperaturas elevadas. Dentre os principais produtos formados na degradação do PU encontram-se ácido cianídrico, acetonitrila, e outros compostos nitrogenados. Esses autores realizaram análises de TGA em um PU com segmentos flexíveis de poliéster e observaram, através da curva de DTG, dois picos sobrepostos em 340 e 380°C. O primeiro e o segundo estágio de degradação estão relacionados à cisão das ligações uretano (fase rígida) e à degradação dos segmentos flexíveis de polioliol, respectivamente.

Uma vez que as formulações apresentaram estágios sobrepostos de degradação térmica, foi utilizado o método probabilístico de Gauss para a separação dos estágios de degradação. A partir dos dados obtidos por esse método, foram determinadas as temperaturas de início e fim, bem como as energias de ativação ⁴⁴ dos estágios de degradação (**Tabela 5**). Na **Figura 20** estão ilustradas as curvas obtidas pelo método de Gauss para a Formulação 1.

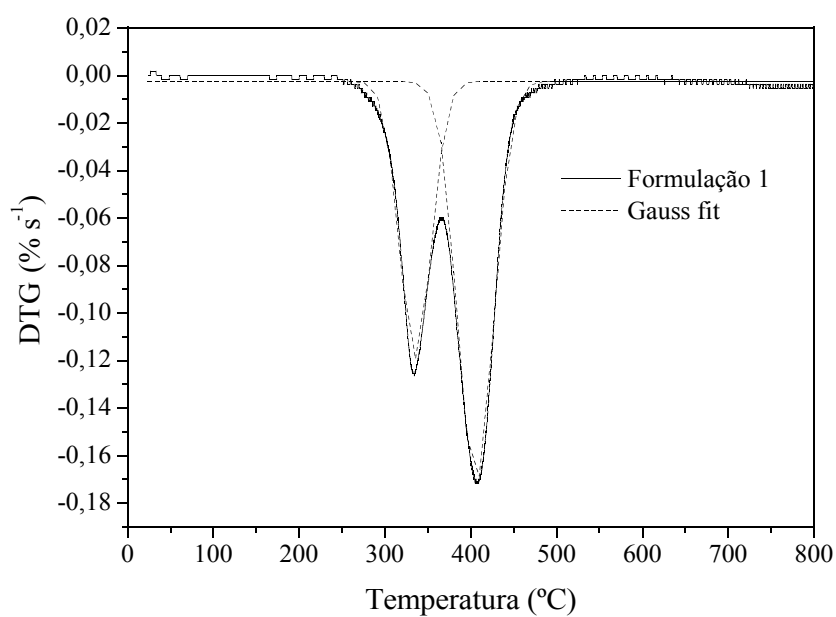


Figura 20 - DTG e curvas obtidas pelo método de Gauss para a Formulação 1

O método de Gauss foi satisfatório na previsão dos estágios de degradação, pois apresentou coeficiente de determinação (R^2) na ordem de 0,99 (**Tabela 5**). Não foram observadas diferenças significativas nas temperaturas máximas de degradação (T_1 e T_2) com a variação na quantidade de fase rígida, presentes nas formulações. Entretanto, as

temperaturas inicial (T_i) e final (T_f) sofreram influência em relação à quantidade de fase rígida. Foi observado que, com o aumento na quantidade de fase rígida, houve um deslocamento da temperatura inicial, do primeiro estágio de degradação, para temperaturas maiores, bem como uma redução nos valores da temperatura final. Conforme comentado anteriormente, o primeiro estágio de degradação está relacionado à fase rígida ⁵⁵, e um aumento na quantidade dessa fase também promoveu um aumento na energia de ativação desse estágio (E_{a1}).

Tabela 5 - Dados obtidos a partir da termogravimetria para os EMPU desenvolvidos

Parâmetro	Formulação		
	1	2	3
T_1/T_2 (°C) ^{a*}	335/410	334/406	331/409
Perda de massa 1/2 (%) *	34,0/56,7	35,1/55,3	39,5/50,0
T_{i1}/T_{f1} (°C) ^{b*}	239/428	245/415	261/403
T_{i2}/T_{f2} (°C) ^{b*}	306/500	311/490	286/521
R^2 ^c	0,995	0,995	0,993
E_{a1} (kJ mol ⁻¹) ^{d*}	217,2	231,4	300,4
E_{a2} (kJ mol ⁻¹) ^{d*}	291,6	287,8	239,9
Massa residual a 600 °C (%)	8,3	8,6	9,0

^a temperatura máxima de degradação obtida pela DTG.

^b temperatura inicial (T_i) e final (T_f) obtidas pelo método de Gauss.

^c coeficiente de determinação obtido pelo método de Gauss.

^d energia de ativação obtida pelo método de *Freeman-Carroll* ⁴⁴

* 1: primeiro estágio de degradação;

2: segundo estágio de degradação.

Esse comportamento pode estar relacionado com a formação de domínios rígidos maiores e mais estáveis, devido ao aumento na quantidade de fase rígida. A formação de estruturas mais estáveis forneceu valores maiores de energia de ativação, bem como maiores temperaturas iniciais de degradação. A formação desses domínios mais estáveis,

provavelmente está relacionada as melhores propriedades mecânicas que foram discutidas anteriormente para a Formulação 3.

Para o segundo estágio de degradação, relacionado aos segmentos flexíveis, observou-se uma diminuição da temperatura inicial (T_{i2}) e da energia de ativação (E_{a2}) com o aumento na quantidade da fase rígida. Esse aumento na quantidade da fase rígida e, conseqüentemente redução na quantidade de fase flexível, tornou a fase flexível menos uniforme, aumentando sua área superficial, devido ao aumento da quantidade de interfaces entre fase flexível-fase rígida, o que a tornou menos estável. Essa menor estabilidade levou à obtenção de menores valores de temperatura inicial e de energia de ativação para o segundo estágio de degradação.

Os resultados das análises de DSC das formulações, deslocados por um fator de escala arbitrário, estão descritos na **Figura 21**. O aumento da quantidade de segmentos rígidos promoveu um aumento na T_g , bem como um aumento na faixa de temperatura de transição vítrea (ΔT_g) dos EMPU desenvolvidos. As transições vítreas da fase flexível para os EMPU variaram de $-11,2^\circ\text{C}$ (Formulação 1) a $0,7^\circ\text{C}$ (Formulação 3).

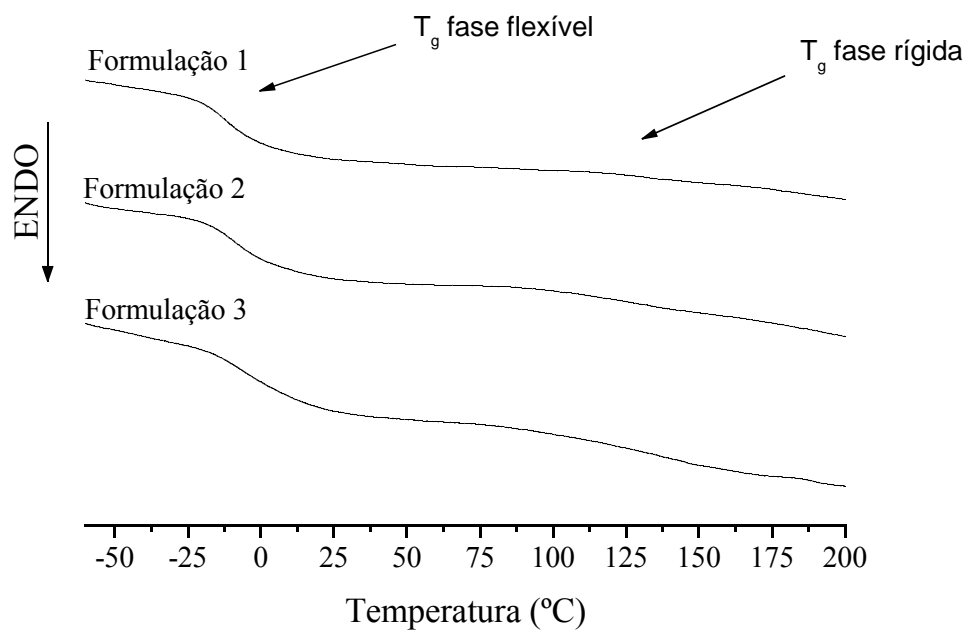


Figura 21 - Termogramas de DSC para as diferentes formulações dos EMPU desenvolvidos

O aumento no valor da T_g da fase flexível, com o aumento na quantidade de segmentos rígidos, é atribuído a uma maior fração de segmentos rígidos dissolvidos na fase flexível, o que restringe o movimento dessa última fase ⁵⁶.

As transições em misturas poliméricas homogêneas podem ser caracterizadas pela variação da ΔT_g . Usualmente, variações acima de 15°C são características de misturas com baixa homogeneidade. No caso de copolímeros que apresentam separação de fase, a maior concentração da fase elastomérica (fase flexível) reduz a T_g e diminui sua variação na fase. Os ΔT_{gs} da fase flexível dos EMPU apresentaram variações de 25°C (Formulação 1) a 31,8°C (Formulação 3) com o aumento da quantidade de segmentos rígidos. O aumento da ΔT_g está relacionado diretamente com a redução da miscibilidade do sistema causado pela presença de domínios de fases heterogêneas, e por regiões locais de microheterogeneidade na fase. Esse tipo de fenômeno foi observado através de DSC em misturas poliméricas altamente compatíveis de PVC/EVA que apresentaram uma única T_g avaliada através de DSC ⁵⁷.

As ΔT_{gs} da fase rígida estão entre 75 e 150°C. A principal causa do alargamento dessa transição está relacionada à formação de micro-géis de fase rígida de diferentes tamanhos, que dificultam a identificação do valor médio da T_g .

Os resultados de ΔT_{gs} obtidos para a fase flexível e a fase rígida indicam provavelmente uma possível separação de fases que está ocorrendo nos EMPU desenvolvidos. A separação de fases em PUs é comentada por diversos autores e está associada à diferença da estrutura química dos segmentos, bem como às forças intermoleculares atuantes ^{20, 58, 59}.

5.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Por serem copolímeros em blocos, os PUs possuem parâmetros físico-químicos diferentes para cada bloco, o que implica em uma separação de fases à temperatura

ambiente ^{20, 58, 59}. Essa separação de fases proporciona ao polímero um parâmetro de solubilidade específico para a fase rígida e outro para a fase flexível. Trabalhos anteriores avaliaram o parâmetro de solubilidade de PUs através de medidas de intumescimento, e encontraram valores entre 9,3 a 9,5 (cal cm⁻³)^{1/2} ^{48, 49}. Sabe-se que entre os bons solventes para PUs são encontrados o tetraidrofurano (THF), a dimetilformamida (DMF) e o dimetilsulfóxido (DMSO) ^{51, 58, 60, 61}. Esses solventes apresentam parâmetros de solubilidade distintos (vide **Tabela 2**) ⁴⁷. Sendo assim, dependendo do parâmetro de solubilidade do solvente, esse terá uma maior interação ou com o segmento flexível ou com o segmento rígido. Também foi observado que forças de interação do tipo dipolo-dipolo e de ligações de hidrogênio entre o solvente e o polímero alteram significativamente o coeficiente de intumescimento do sistema ⁴⁷. Na **Figura 22** estão apresentados os coeficientes de intumescimento (Q) em função do parâmetro de solubilidade dos solventes utilizados.

Conforme descrito anteriormente, o ponto obtido em $\frac{dQ}{d\delta_s} = 0$ pelo método de Gauss, foi tomado como sendo o parâmetro de solubilidade das amostras. Os parâmetros de solubilidade encontrados foram iguais para as três formulações. Porém, o coeficiente de intumescimento máximo apresentou variação dependente da concentração de fase rígida. O aumento no percentual de fase rígida ocasionou uma redução no coeficiente de intumescimento. O valor do parâmetro de solubilidade igual para as três formulações era esperado, uma vez que a composição química das fases rígida e flexível dos EMPU é similar para todas as amostras.

O maior coeficiente de intumescimento, observado para a amostra com maior quantidade de fase flexível (Formulação 1), pode estar relacionado à maior interação entre os solventes utilizados com essa fase.

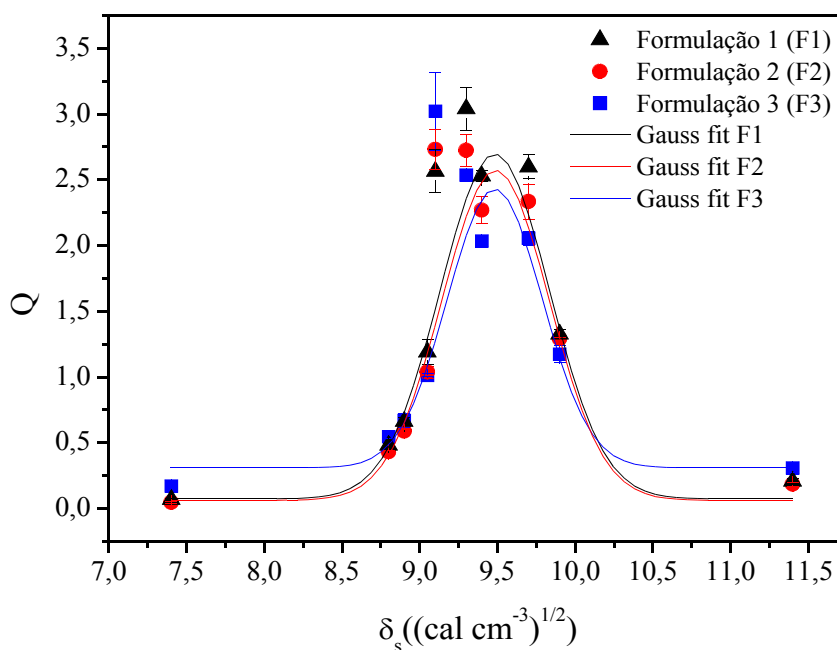


Figura 22 - Coeficiente de intumescimento (Q) versus parâmetro de solubilidade dos solventes (δ_s) para os EMPU desenvolvidos

Na **Tabela 6** estão apresentados os dados obtidos através da **Figura 22** e **Equações 7-11** para o solvente benzaldeído, uma vez que esse apresenta o parâmetro de solubilidade mais próximo ao encontrado para as formulações (vide **Tabela 2**).

Tabela 6 - Dados obtidos a partir da Figura 22 e Equações 7-11

Parâmetro	Formulação		
	1	2	3
Coeficiente de intumescimento (Q)	2,503	2,269	2,035
R^2 *	0,981	0,979	0,932
Área de intumescimento *	2,30	2,17	1,62

Fração volumétrica do polímero intumescido (ϕ_p)	0,329	0,306	0,283
Parâmetro de solubilidade do polímero (δ_p)			
(cal cm ⁻³) ^{1/2} *	9,48	9,48	9,48
Densidade de ligações cruzadas ($\bar{\nu}$) (mol g ⁻¹)	1,32 . 10 ⁻³	1,49 . 10 ⁻³	1,71 . 10 ⁻³
Massa molar média entre pontos de entrecruzamento (\bar{M}_c) (g mol⁻¹)	379,0	334,9	292,8

*valores obtidos pelo método de Gauss.

A fração volumétrica do polímero intumescido diminuiu com o aumento da fase rígida. Esse comportamento pode estar relacionado com a baixa interação existente entre os solventes utilizados e a fase rígida dos EMPU. Sendo assim, provavelmente a fase rígida inchou menos do que a fase flexível, e um aumento no teor desta fase promoveu uma redução na fração volumétrica do polímero intumescido.

O aumento na quantidade de fase rígida nos EMPU desenvolvidos foi obtido com o aumento na quantidade de isocianato e de extensor de cadeia. Os isocianatos promovem a formação de ligações cruzadas, através da reação com grupos uretano ou uréia, gerando grupos alofanato ou biureto, respectivamente ¹⁹. A formação de maior quantidade de grupos alofanato, com o aumento na quantidade de isocianato, pode ter sido responsável pelo aumento na densidade de ligações cruzadas observado para os EMPU com maiores quantidades de fase rígida. Sabe-se que o aumento na densidade de ligações cruzadas reduz o valor do coeficiente de intumescimento encontrado para sistemas polímero-solvente ⁴⁸. De forma semelhante nos EMPU, o aumento na quantidade de fase rígida promoveu uma redução no coeficiente de intumescimento. Dessa forma, o aumento na densidade de ligações cruzadas observado com o aumento na quantidade de fase rígida pode estar relacionado não somente com o aumento na quantidade de reticulações formadas, mas também à restrição do intumescimento, devido à baixa interação entre a fase rígida e os solventes utilizados.

O aumento da densidade de ligações cruzadas pode ser associado às melhores propriedades mecânicas que foram discutidas anteriormente para a Formulação 3 (dureza (Shore A, resistência à tração, resistência ao rasgamento e resistência à compressão), bem como a maior deformação plástica sofrida por essa formulação, após uma deformação imposta (deformação permanente à compressão e deformação permanente por compressão dinâmica).

Os valores de massa molar média entre pontos de entrecruzamento obtidos para as formulações diminuíram com o aumento da quantidade de fase rígida. Esse comportamento também pode estar relacionado, tanto à formação de maior quantidade de grupos alofanatos, quanto à redução do coeficiente de intumescimento.

Na **Figura 23** estão apresentados os resultados de índice de intumescimento encontrados para as diferentes formulações, devido à imersão em diversos solventes industriais.

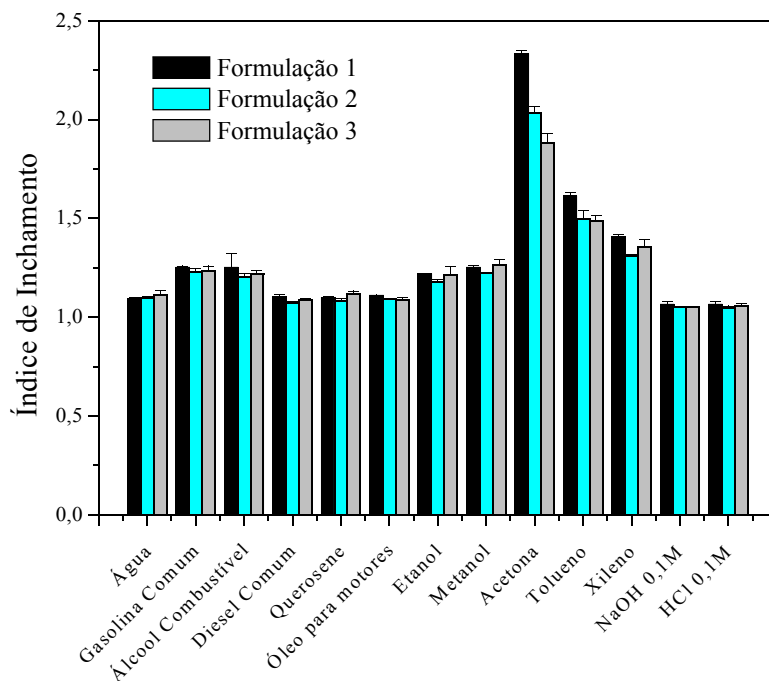


Figura 23 - Índice de intumescimento obtido em diversos solventes, para os EMPU desenvolvidos

O ensaio de resistência química demonstrou que os EMPU formulados apresentaram baixos índices de intumescimento/boa resistência química em solventes industriais comumente utilizados, água e soluções ácidas e básicas. Entretanto, em acetona, um elevado índice de intumescimento foi observado. Esse comportamento pode estar relacionado à semelhança entre os parâmetros de solubilidade dos elastômeros e da acetona ⁶².

6.CONCLUSÕES

1. A escolha das matérias-primas foi primordial para o desenvolvimento das formulações para a obtenção dos EMPU.
2. Foi possível a obtenção dos EMPU, utilizando-se o método de duas etapas pelo sistema de pré-polímero.
3. O método de expansão utilizado foi satisfatório em relação ao controle da densidade aparente dos EMPU obtidos.
4. Os ensaios mecânicos mostraram que o aumento na quantidade de fase rígida presente nos EMPU desenvolvidos implicou em melhores propriedades de dureza (Shore A), resistência à tração, resistência ao rasgamento e resistência à compressão, devido ao efeito reforçante que essa fase proporcionou ao material.

5. Por outro lado, as propriedades que são dependentes da composição e quantidade da fase flexível (alongamento na ruptura e resiliência) mostraram uma tendência de diminuição com o aumento da quantidade de fase rígida. A presença de interações do tipo ligações de hidrogênio nessa fase dificultam o estiramento dos EMPU, o que implica também em menores valores de alongamento na ruptura.
6. A resistência à abrasão diminuiu com o aumento da quantidade de fase rígida presente nas formulações. Esse resultado é devido a maior rigidez molecular e à baixa deformação elástica, o que implica em uma maior facilidade de remoção do material no ensaio de abrasão.
7. O aumento na quantidade de fase rígida implicou em uma maior deformação plástica dos EMPU após uma deformação imposta. Esse resultado é devido à quebra de ligações cruzadas presentes no material.
8. As micrografias de MEV dos EMPU evidenciaram a predominância de microcélulas fechadas distribuídas de maneira homogênea no material. A dispersão das microcélulas foi mais eficiente na amostra da Formulação 3.
9. As análises de TGA indicaram a presença de dois estágios de degradação relacionados, respectivamente, à fase rígida e à fase flexível.
10. Os valores da Tg da fase flexível foram dependentes da quantidade de fase rígida presente nos EMPU. Um aumento dessa fase implicou em maiores valores de Tg. As ΔTg obtidas indicaram que uma separação de fases está ocorrendo nos EMPU obtidos.
11. Os resultados obtidos para a densidade de ligações cruzadas indicam que um aumento na quantidade da fase rígida implicou em um aumento nesse parâmetro, o que pode estar associado aos resultados obtidos nos ensaios mecânicos.

12. O ensaio de resistência química demonstrou que os EMPU formulados apresentaram baixos índices de intumescimento/boa resistência química em solventes industriais comumente utilizados, água e soluções ácidas e básicas.

13. Os resultados mostraram que os EMPU obtidos apresentaram propriedades de interesse industrial, com exceção do alongamento na ruptura, que pode ser melhorado com a troca da composição química da fase flexível. A Formulação 3 foi a que apresentou o melhor conjunto de resultados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] PACHECO, M. F. M. **Desenvolvimento de Elastômero Microcelular de Poliuretano** Relatório de Estágio do Curso Superior em Tecnologia de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, 2003.

[2] VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**, Vilar Consultoria Técnica, disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br>> Acesso em 22/07/2006.

[3] WOODS, G. **The ICI Poliyurethanes Book**, Editora Wiley, 1987.

[4] MCLAREN, J. W. Molde para preparação de uma peça de poliuretano moldada por injeção e processo de moldagem por injeção. Pedido de Patente PI 0108577-8 A, 2003.

- [5] WU, C-H., CHANG, C-Y, LI, J-K. Glycolysis of rigid polyurethane from waste refrigerators. **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, p. 413-421, 2002.
- [6] GRONQVIST, R., HIRVONEN, M. Slipperiness of footwear and mechanisms of walking friction on icy surfaces. **International Journal of Industrial Ergonomics**, v. 16, p. 191-200, 1995.
- [7] MANNING, D. P., JONES, C. The effect of roughness, floor polish, water, oil and ice on underfoot friction: current safety footwear solings are less slip resistant than microcelular polyurethane. **Applied Ergonomics**, v. 32, p. 185-196, 2001.
- [8] GAO C., ABEYSEKERA, J., HIRVONEN, M., ASCHAN, C. The effect of footwear sole abrasion on the coefficient of friction on melting and hard ice. **International Journal of Industrial Ergonomics**, v. 31, p. 323-330, 2003.
- [9] LI, K. W., CHEN, C. J. The effect of shoe soling tread groove width on the coefficient of friction with different sole materials, floors, and contaminants. **Applied Ergonomics**, v. 35, p. 499-507, 2004.
- [10] BASF POLIURETANOS LTDA: Catálogo de Produtos, disponível em: <<http://www.basf.com.br/poliuretanos>> Acesso em: 17/05/2005
- [11] KRECH, R., ROTERMUND, U., BOLLMANN, H., HEMPEL, R., SCHOLZ, W., GENZ, M. Elastômero de poliuretano microcelular, processo de preparação do mesmo e seu uso. Pedido de Patente PI 9612273-0 A, 1999.
- [12] SCOGNAMIGLIO, F. C. Processo de fabricação de um poliuretano microcelular. Pedido de Patente PI 9509282-0 A, 1997.
- [13] Disponível em: <<http://www.pus-olyurethan.de/englisch/suschen.html>> Acesso em: 15/05/2005.

- [14] LIMA, E. S. **Estudo e Desenvolvimento de Argamassa Elastomérica com Base Uretânica**. 2001. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Ciências), Instituto Tecnológico da Aeronáutica - ITA, São José dos Campos - SP.
- [15] DAI, X., LIU, Z., WANG, Y., YANG, G., XU, J., HAN, B. High damping property of microcellular polymer prepared by friendly environmental approach. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 33, p. 259-267, 2005.
- [16] KORODI, T., MARCU, N. Polyurethane microcellular elastomers: 1. Effect of chemical composition on tensile strength and elongation at break of poly(ethylene-butylene adipate) based systems. **Polymer**, v. 24, p. 1321-1326, 1983.
- [17] KORODI, T., MARCU, N., TIRNAVEANU, A. Polyurethane microcellular elastomers: 2. Effect of chain extender on the mechanical properties. **Polymer**, v. 25, p. 1211-1213, 1984.
- [18] Disponível em: <www.hausthene.com.br/elastomeros.htm> Acesso em: 11/03/2005.
- [19] OERTEL, G. **Polyurethane Handbook**. Hanser Publisher, New York, 1985.
- [20] FRICK, A., ROCHMAN, A. Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). **Polymer Testing**, v. 23, p. 413-417, 2004.
- [21] POMPE, G., POHLERS, A., PÖTSCHKE, P., PIONTECK, J. Influence of processing conditions on the multiphase structure of segmented polyurethane. **Polymer**, v. 31, p. 5147-5153, 1998.
- [22] NICHETTI, D., COSSAR, S., GRIZZUTI, N. A rheological study of the phase transition in thermoplastic polyurethanes. Critical gel behavior and microstructure development. **Journal of Rheology**, v. 48, p. 691-703, 2004.

- [23] NICHETTI, D., COSSAR, S., GRIZZUTI, N. Effects of molecular weight and chemical structure on phase transition of thermoplastic polyurethanes. **Journal of Rheology**, v. 49, p. 1361-1376, 2005.
- [24] LU, Q.-W., HERNANDEZ, M. E., MACOSKO, C. W. Explaining the abnormally high flow activation energy of thermoplastic polyurethanes. **Polymer**, v. 44, p. 3309-3318, 2003.
- [25] HEPBURN, C. **Polyurethane Elastomers**. 2^a ed., Elsevier Science Publisher, New York, 1992.
- [26] Disponível em: <<http://www.silaex.com.br/pu.htm>> Acesso em: 14/05/2005.
- [27] FRISCH, K. C., KLEMPNER, D. **Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology**. Hanser Publishers, New York, 1991.
- [28] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of the Isocyanate Content of Aromatic Isocyanates**. ASTM D 5155, 1996.
- [29] EVANS, R. M. **Polyurethane Sealants Technology and Applications**. Technomic Publishing Company Inc. Lancaster, Pensilvânia, 1993.
- [30] Boletim Técnico: **COFADE** - Sociedade Fabricadora de Elastômeros LTDA, LDF 28/92, 1992.
- [31] FRISCH, K. C., REEGEN, S. L. **Advances in Urethane Science and Technology**, v. 2, Editora Technomic Publishing Co, 1971.
- [32] Boletim Técnico: **OLIN CORPORATION**. Terms and formulas used in urethane polymer preparations, CT 06856-4500, v. 2, 1996.
- [33] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Water Content of Polyols**. ASTM D 4672, 1987.

- [34] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials - Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams - Density.** ASTM D 3574 A, 1995.
- [35] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Rubber Property - Durometer Hardness.** ASTM D 2240, 1997.
- [36] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Termoplastics Elastomers - Tension.** ASTM D 412a, 1998.
- [37] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Tear Strenght of Conventional Vulcanized Rubber and Termoplastics Elastomers.** ASTM D 624, 1998.
- [38] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Rubber Properties in Compression.** ASTM D 575, 1996.
- [39] SENAI - CENTRO TECNOLÓGICO DO CALÇADO. **Método CTC SENAI S-014/ME:2004,** Novo Hamburgo, 2004.
- [40] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Flexible Cellular Materials - Slab, Bonded, and Molded Urethane Foams - Resilience (Ball Rebound).** ASTM D 3574 H, 1995.
- [41] MEDINA J. **Mecânica dos Pavimentos,** Rio de Janeiro: Editora UFRJ, p. 380, 1997.
- [42] DEUTSCHES INSTITUT FUR NORMUNG - **Testing of rubber and elastomers - Determination of abrasion resistence.** DIN 53516, 1987.
- [43] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Rubber Property - Compression Set Under Constant Deflection in Air.** ASTM D 395 B, 1998.

- [44] HATAKEYAMA T., QUINN F. X. **Thermal Analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science**. John Wiley and Sons, Great Britain, 1997.
- [45] VILETTI, M. A., CRESPO, J. S., SOLDI, M. S., PIRES, A. T. N., BORSALI, R., SOLDI, V. Thermal degradation of natural polymers. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 67, p. 295-303, 2002.
- [46] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Rubber, Raw - Determination of Gel, Swelling Index, and Dilute Solution Viscosity**. ASTM D 3616 , 1995.
- [47] BRANDRUP J., IMMERGUT E. H. **Polymer Handbook**. 3th, John Wiley and Sons, 1989.
- [48] SANTOS, E. M., AGUIAR, M., CÉSAR-OLIVEIRA, M. A. F., ZAWADSKI, S. F., AKCELRUD, L. Determinação do parâmetro de solubilidade de poliuretanos de PBLH. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, p. 64-69, 2000.
- [49] GOPAKUMAR, S., NAIR, M. R. G. Determination of molecular parameters of NR/PU block copolymers by transport studies. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 2002-2009, 2005.
- [50] LEE, B. S., CHUN, B. C., CHUNG, Y. C., SUL, K. I., CHO, J. W. Structure and thermomechanical properties of polyurethane block copolymers with shape memory effect, **Macromolecules**, v. 34, p. 6431-6437, 2001.
- [51] CHEN, T. K., CHUI, J. Y., SHIEH, T. S. Glass transition behaviors of a polyurethane hard segment based on 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-butanediol and the calculation of microdomain composition. **Macromolecules**, v. 30, p. 5068-5074, 1997.
- [52] BAJSIC, E. G., REK, V., SENDIJAREVIC, A., SENDIRAJEVIC, V, FRISH, K. C., The effect of different molecular weight of soft segments in polyurethanes on photooxidative stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 52, p. 223-233, 1996.

- [53] LIN, G., ZHANG, X., LIU, L., ZHANG, J., CHEN, Q., ZHANG, L. Study on microstructure and mechanical properties relationship of short fibers/rubber foam composites. **European Polymer Journal**, v. 40, p. 1733-1742, 2004.
- [54] LEFEBVRE, J., BASTIN, B., LEBRAS, M., DUQUESNE, S., PALEJA, R., DELOBEL, R. Thermal stability and fire properties of conventional flexible polyurethane foam formulations. **Polymer Degradation and Stability**, v. 88, p. 28-34, 2005.
- [55] HERRERA, M., MATUSCHEK, G., KETTRUP, A. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, p. 323-331, 2002.
- [56] MILLER, J. A., LIN, S. B., HWANK, K. K. S., WU, K. S., GIBSON, P. E., COOPER, S. L. Properties of polyether-polyurethane block copolymers: effects of hard segment length distribution. **Macromolecules**, v. 18, p. 32-44, 1985.
- [57] THAUMATURGO, C., MONTEIRO, E. C. Thermal transitions and polymer/polymer miscibility II. PVC/EVA miscible systems. **Journal of Thermal Analysis**, v. 49, p. 235-245, 1997.
- [58] GOPAKUMAR, S., NAIR, M. R. G. Swelling characteristics of NR/PU block copolymers and the effect of NCO/OH ratio on swelling behaviour. **Polymer**, v. 46, p. 10419-10430, 2005.
- [59] CHEN, T. K., CHUI, J. Y., SHIEH, T. S. Glass transition behaviors of a polyurethane hard segment based on 4,4'-diisocyanatodiphenylmethane and 1,4-butanediol and the calculation of microdomain composition. **Macromolecules**, v. 30, p. 5068-5074, 1997.
- [60] CAO, X., ZHANG, L. Effects of molecular weight on the miscibility and properties of polyurethane/benzyl starch semi-interpenetrating polymer networks. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 671-677, 2005.

[61] SPAAMS, C. J., de GROOT, J. A., DEKENS, F. G., PENNING, A. J. High molecular weight polyurethanes and a polyurethane urea based on 1,4-butanediisocyanate.

Polymer Bulletin, v. 41, p. 131-138, 1998.

[62] BECK, R. A., TRUSS, R. W. The effect of stoichiometry on the fracture toughness of a polyurethane-urea elastomer. **Polymer**, v. 40, p. 307-313, 1999.

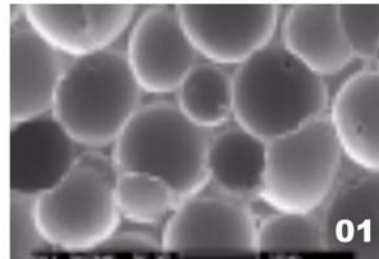
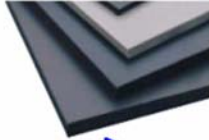
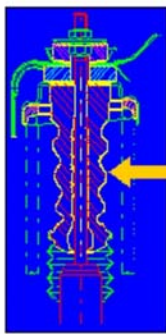
8.ANEXOS

8.1 Anexo I

CELTRAV®

CELTRAV® é o poliuretano microcelular de alta performance, muito versátil em atender as especificações técnicas que exijam absorção de impacto e controle de vibrações. Sua principal aplicação é como mola ou batente porque pode ser moldado com a forma e as características físicas que forem necessárias ao usuário, adotando desta forma qualquer condição de progressividade e resistência. É possível se produzir poliuretano de propriedades variadas, o que possibilita a escolha do material mais indicado para cada aplicação, podendo-se assim, optar por materiais mais elásticos e macios, por tipos mais duros e de estrutura reticulada, de maior ou menor densidade. O CELTRAV® é um material macio para o início da compressão, mas que enrijece até o final do processo, de modo a impedir o choque da carga da suspensão, ou seja, um material com grande capacidade de resistência a impactos de grande e baixa amplitude e alta ou baixa frequência. Como o local onde o batente será instalado, poderá estar em contato com óleos e graxas, o elastômero microcelular de poliuretano a base de poliéster é o mais indicado. É importante que este material tenha um comportamento elastomérico para que, após o recebimento de carga e deformação, o mesmo consiga retornar às suas dimensões originais e manter suas propriedades mecânicas e químicas. Por tratar-se de um elastômero microcelular, isto é, possui células de ar abertas e fechadas internas no material, como ilustrado na figura 01:

Diversas aplicações



Propriedades Características:

- 1- elevado grau de alongamento;
- 2- elevada resistência à ruptura;
- 3- elevado índice de compressão sem expansão lateral;
- 4- elevado nível de absorção de energia;
- 5- mínima deformação permanente;
- 6- excelente resistência ao impacto;
- 7- excelente resistência à abrasão (desgaste p/ atrito);
- 8- excelente flexibilidade mesmo à baixas temperaturas;
- 9- resistência a ambientes corrosivos como graxas, gasolina e ozona;

Propriedade	Unidade	Características Físicas							Norma
		0,33	0,39	0,43	0,5	0,54	0,58	0,71	
Densidade	g/cm ³	0,33	0,39	0,43	0,5	0,54	0,58	0,71	DIN 53420
Tensão de Ruptura	N/mm ²	4,51	4,52	4,52	6,01	6,51	7,02	7,01	DIN 53571
Alongamento	%	300	300	300	300	400	400	400	DIN 53571
Formação Permanente	%	3,70	3,70	3,70	3,70	4,50	4,50	4,50	DIN 53572

Nota: As informações contidas neste Informativo Técnico, são de caráter meramente orientativo, são prestadas de boa fé, expressam a verdade no âmbito do conhecimento atual e não implicam em qualquer garantia de resultado ou desempenho.

autotravi

Autotravi Borrachas e Plásticos Ltda.
Rua Tancredo Feijó, 140 - Cx. Postal 371
95097-590 - Caxias do Sul - RS
Fone: 0xx54 226.2500
Fax: 0xx54 226.2010
Tele Plásticos: 0800 992550
traplast@autotravi.com.br - www.autotravi.com.br

Plásticos