MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

Efeitos da Incorporação de Oligouretanos de Baixa Massa Molar nas Propriedades Térmicas, Mecânicas e Reológicas do Poliuretano Termoplástico

Rudinei Fiorio

Dissertação para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2007

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia
de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

Efeitos da Incorporação de Oligouretanos de Baixa Massa Molar nas Propriedades Térmicas, Mecânicas e Reológicas do Poliuretano Termoplástico

Rudinei Fiorio

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre
2007

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais, e aprovada em sua forma final pelos Orientadores e pela Banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais.

Orientadores:

Dr. Carlos Arthur Ferreira
Dr. Ademir José Zattera

Banca Examinadora:

_____
Dr. Valdir Soldi – PGQMC/UFSC

_____
Dra. Janaina da Silva Crespo – DEFQ/UCS

_____
Dr. Cesar Liberato Petzhold – PPGQ/UFRGS

_____
Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Carlos Arthur Ferreira pela orientação e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Ademir José Zattera pela co-orientação e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao amigo Otávio Bianchi, pelo auxílio na realização das análises e sugestões de melhoria do trabalho realizado.

À professora Dra. Janaina da Silva Crespo, pelas sugestões de melhoria do trabalho.

À professora Dra. Laura Berasain Gonella e ao professor M.Sc. Estevão Freire pelo auxílio na correção do trabalho realizado.

À empresa FCC Fornecedora, pela doação de parte do material utilizado neste trabalho.

Aos professores do PPGEM, PPGQ e do LPOL-UCS, por compartilharem seu conhecimento, auxiliando na minha qualificação profissional.

Aos bolsistas e funcionários do LAPOL e do LPOL-UCS, pelo apoio e pelos momentos de descontração.

Aos meus pais, irmãos e amigos, pelo apoio recebido.

A todos que, de alguma forma, auxiliaram na elaboração deste trabalho.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Resultados parciais deste trabalho foram apresentados em:

- 17° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – 17° CBECIMAT / 2006. Apresentação do trabalho: “Efeitos da incorporação de oligouretanos nas propriedades térmicas e reológicas do poliuretano termoplástico”.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS i
ÍNDICE DE TABELAS iii
SIGLAS E ABREVIATURAS iv
RESUMO vi
ABSTRACT vii
1 – INTRODUÇÃO 1
1.1 – ASPECTOS GERAIS 1
1.2 – OBJETIVOS 2
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
2.1 – POLIURETANOS 3
2.1.1 – O mercado de poliuretanos 3
2.1.2 – Química dos poliuretanos 5
2.1.3 – Poliuretanos segmentados 9
2.1.4 – Poliuretanos termoplásticos (TPU) 13
2.1.4.1 – Características dos poliuretanos termoplásticos 14
2.2 – ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS 19
2.3 – REOLOGIA 22
3 – MATERIAIS E MÉTODOS 25
3.1 – MATERIAIS 25
3.2 – MÉTODOS 25
3.2.1 – Síntese dos aditivos 25
3.2.2 – Misturas 28
3.2.3 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 29
3.2.4 – Determinação dos parâmetros de solubilidade 30
3.2.5 – Análise termogravimétrica (TGA) 30
3.2.6 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC) 30
3.2.7 – Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA) 31
3.2.8 – Reometria capilar 31
3.2.9 – Dureza 32
3.2.10 – Ensaios de resistência à tração 32

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 34
4.1 – MISTURAS 34
4.2 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) 41
4.3 – PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE 45
4.4 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) 46
4.5 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) 50
4.6 – ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA) 56
4.7 – REOMETRIA CAPILAR 58
4.8 – DUREZA 66
4.9 – ENSAIOS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO 67
4.10 – PROPRIEDADES FINAIS 72
5 – CONCLUSÕES 74
6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 75
7 – BIBLIOGRAFIA 76

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Consumo mundial de poliuretano por segmento em 2000 4
Figura 2 – Consumo de poliuretano por segmento no Brasil 5
Figura 3 – Equação química de formação do grupo uretano 6
Figura 4 – Principais reações dos isocianatos 7
Figura 5 – Principais isocianatos utilizados na obtenção de poliuretanos.....8
Figura 6 – Principais polióis utilizados na obtenção de poliuretanos.....9
Figura 7 – Obtenção de um poliuretano linear a partir de dióis e diisocianatos 9
Figura 8 – Representação da estrutura ideal de um poliuretano segmentado 11
Figura 9 – Representação da estrutura real de um poliuretano segmentado.....11
Figura 10 – Interações intermoleculares entre os segmentos rígidos 12
Figura 11 – Dissociação e re-associação do grupo uretano 15
Figura 12 – Síntese dos aditivos: a) Aditivo 1 e b) Aditivo 2 26
Figura 13 – Espectro de ^{1}H RMN do Aditivo 1 em dimetilsulfóxido (DMSO).....27
Figura 14 – Espectro de ^{1}H RMN do Aditivo 2 em piridina (Py) 27
Figura 15 – Reômetro de torque instrumentado.....28
Figura 16 – Câmara de mistura do reômetro de torque instrumentado.....29
Figura 17 – Determinação da tensão de tração no escoamento deslocada.....33
Figura 18 – Comportamento da mistura com 2% de Aditivo 2 nos diferentes reômetros de torque 34
Figura 19 – Torque *vs* tempo para as misturas contendo o Aditivo 1.....36
Figura 20 – Torque *vs* tempo para as misturas contendo o Aditivo 2.....38
Figura 21 – FTIR do TPU virgem e dos oligouretanos sintetizados 41
Figura 22 – FTIR do TPU virgem e do TPU processado.....44
Figura 23 – Termograma de TGA para o Aditivo 1.....46
Figura 24 – Termograma de TGA para o Aditivo 2.....47
Figura 25 – Termograma de TGA para o TPU virgem 49
Figura 26 – Termogramas de DSC para os aditivos sintetizados.....50
Figura 27 – Transições observadas nos termogramas de DSC para as amostras estudadas 51
Figura 28 – Termogramas de DSC das amostras contendo o Aditivo 1.....52
Figura 29 – Termogramas de DSC das amostras contendo o Aditivo 2.....53

Figura 30 – Módulos de armazenamento e de perda das amostras contendo o Aditivo 1 56
Figura 31 – Módulos de armazenamento e de perda das amostras contendo o Aditivo 2 57
Figura 32 – Comportamento de viscosidade *vs* tempo de residência para as misturas estudadas 59
Figura 33 – Valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e estabilidade da viscosidade do fundido (κ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras estudadas 61
Figura 34 – Dureza (Shore D) das amostras estudadas 66
Figura 35 – Resistência à tração na ruptura das amostras estudadas 67
Figura 36 – Comportamento de tensão-deformação para o TPU virgem e TPU processado. 68
Figura 37 – Alongamento na ruptura das amostras estudadas 69
Figura 38 – Módulo de elasticidade em tração para as amostras estudadas 70
Figura 39 – Tensão de tração no escoamento deslocada em 20% para as amostras estudadas 71
Figura 40 – Aparência das amostras após aproximadamente dez semanas da moldagem das placas 72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Demanda mundial de poliuretano por região (em 1000 toneladas).....4
Tabela 2 – Valores de torque máximo, tempo no torque máximo e torque estabilizado das misturas 40
Tabela 3 – Parâmetros de solubilidade do segmento rígido ideal e dos aditivos 45
Tabela 4 – Valores obtidos nos ensaios de DSC 51
Tabela 5 – T_g da fase flexível das amostras determinadas pelo DMTA 56
Tabela 6 – Valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e estabilidade da viscosidade do fundido (κ) das amostras estudadas 60

SIGLAS E ABREVIATURAS

β	Relaxação secundária
δ	Parâmetro de solubilidade
ΔH	Variação na entalpia
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
γ-PMG	Poli(γ-metil-L-glutamato)
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
η_a	Viscosidade aparente
η_o	Viscosidade em cisalhamento
κ	Estabilidade da viscosidade do fundido
K	Coeficiente de consistência
τ	Tensão de cisalhamento
ASTM	American Society for Testing and Materials
BDO	1,4-butanodiol
DIDP	Di-isodecil ftalato
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMTA	Análise termo-dinâmico-mecânica
DOP	Di-2-etilhexil ftalato
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	Primeira derivada da curva de perda de massa
E’	Módulo de armazenamento
E’’	Módulo de perda
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação em gel
KBr	Brometo de potássio
L/D	Razão entre comprimento e diâmetro
MDI	Diisocianato de 4,4’-difenilmetano
MDI_2BDO	Duas unidades de MDI associadas a uma unidade de BDO
MDI_3BDO_2	Três unidades de MDI associadas a duas unidades de BDO
MDI_4BDO_3	Quatro unidades de MDI associadas a três unidades de BDO

MDI_5BDO_4	Cinco unidades de MDI associadas a quatro unidades de BDO
MEAF	Middle East and Africa
n	Índice de fluxo ou índice da lei das potências
NAFTA	North America Free Trade Agreement
NCO	Isocianato
PTMG	Poli(tetrametileno glicol)
PU	Poliuretano
PVC	Poli(cloreto de vinila)
Py	Piridina
R	Coeficiente de correlação
RMN	Ressonância magnética nuclear
rpm	Rotações por minuto
TDI	Diisocianato de tolueno
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão
TPE	Elastômero termoplástico
TPU	Poliuretano termoplástico
u. a.	Unidade arbitrária

RESUMO

Neste trabalho, dois oligouretanos foram sintetizados e misturados com um poliuretano termoplástico (TPU). Foram avaliados os efeitos da incorporação desses oligouretanos nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas do TPU. Os oligouretanos foram obtidos pela reação de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) com 1-butanol (Aditivo 1) ou 1-octanol (Aditivo 2). Os aditivos e o TPU foram caracterizados através de análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). As misturas entre os aditivos e o TPU foram realizadas em um reômetro de torque, e foram avaliadas através de ensaios de DSC, análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA), reometria de torque, reometria capilar, dureza e resistência à tração. As análises mostraram que os aditivos foram sintetizados com sucesso. As análises de DSC e de DMTA apontaram que a incorporação dos aditivos não afetou de forma significativa a temperatura de transição vítrea (T_g) da fase flexível. Porém, as análises de DSC mostraram que o aumento do percentual de Aditivo 1 promoveu uma redução na T_g da fase rígida, enquanto o aumento do percentual de Aditivo 2 ocasionou um aumento na T_g dessa fase. A entalpia de fusão das misturas não sofreu modificações significativas com o aumento do percentual dos aditivos. Entretanto, o aumento da quantidade dos oligouretanos deslocou o pico de fusão das misturas para temperaturas maiores. Os resultados de reometria de torque mostraram que a incorporação de quantidades crescentes de ambos os aditivos deslocou os picos de carregamento para tempos maiores e reduziram os valores de torque após a fusão das amostras. As análises de reometria capilar mostraram que as misturas com até 2% de aditivos, para baixas taxas de cisalhamento, apresentaram valores de viscosidade intrínseca e estabilidade da viscosidade do fundido maiores do que aqueles encontrados para o TPU processado. O processamento do TPU e a incorporação de ambos os aditivos conduziu a um aumento nos valores de dureza. O aumento na quantidade de ambos os aditivos reduziu a resistência à tração na ruptura e o alongamento na ruptura.

ABSTRACT

In this work, two oligourethanes were synthesized and blended with thermoplastic polyurethane (TPU). The effects of incorporation of these oligourethanes in thermal, mechanical and rheological properties of the TPU were evaluated. The oligourethanes were obtained by the reaction of 4,4'-diphenylmethane-diisocyanate (MDI) with 1-butanol (Additive 1) or 1-octanol (Additive 2). The additives and the TPU had been characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The blends between additives and TPU had been carried out in a torque rheometer, and had been analyzed by DSC, thermal-dynamical-mechanical analysis (DMTA), torque rheometry, capillary rheometry, hardness and stress-strain analysis. It was observed that the additives had been synthesized successfully. The DSC and DMTA analysis showed that the incorporation of additives did not affected the glass transition temperature (T_g) of the soft phase of the TPU. However, the DSC analysis showed that the increase of the quantity of Additive 1 promoted a reduction in the T_g of the rigid phase, while the increase of the percentage of Additive 2 caused an increase in the T_g of this phase. The melting enthalpy of the mixtures did not suffer significant modifications with the increase in the percentage of additives. However, the increase of the amount of the oligourethanes turns the melting point of the mixtures to higher temperatures. The results of torque rheometry had shown that the increase in quantity of both additives had dislocated the charging peaks to higher times and had reduced the values of torque after the melting of the samples. The capillary rheometry results had shown that the blends with up to 2% of additives, for low shear rates, had presented values of intrinsic viscosity and melt viscosity stability higher than those founded for the processed TPU. The processing of the TPU and the incorporation of both additives lead to an increase in the hardness values. The increase in the amount of both additives reduced the tensile strength and the elongation in the rupture.

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – ASPECTOS GERAIS

Os poliuretanos termoplásticos (TPU) têm encontrado diversas aplicações nas mais distintas áreas, como nas indústrias automotiva e de calçados, na automatização industrial, e até mesmo em artigos medicinais. Porém, os poliuretanos termoplásticos apresentam instabilidade da viscosidade durante o seu processamento por fusão. Esse comportamento é mais evidente em poliuretanos termoplásticos de elevada dureza (acima de 50 Shore D). Essa instabilidade da viscosidade dificulta o processamento de artigos moldados em TPU, contribuindo para a obtenção de peças defeituosas, além de reduzir a produtividade dos processos.

A aditivação de polímeros tem sido amplamente utilizada nas comunidades científica e industrial, e tem o objetivo de modificar as mais diversas propriedades. Além disso, a aditivação de polímeros é uma alternativa mais rápida e barata do que a formulação de novos materiais. Uma das razões de se incorporar aditivos aos materiais poliméricos é a necessidade de conferir estabilidade ao material durante o processamento, auxiliando o processo de fabricação.

A instabilidade da viscosidade do fundido dos poliuretanos termoplásticos deve-se, em grande parte, à dissociação dos grupos uretano em temperaturas típicas de processamento; essa dissociação ocasiona uma redução significativa na massa molar do polímero no estado viscoso, reduzindo significativamente sua viscosidade. Porém, a dissociação dos grupos uretano durante o processamento não possui um efeito significativo na massa molar do artigo final, uma vez que, com a redução da temperatura, os grupos isocianatos e álcoois provenientes das dissociações dos grupos uretano reagem novamente, re-estabelecendo os grupos uretano que haviam se dissociado.

Neste trabalho, dois oligouretanos de baixa massa molar contendo grupos uretano foram incorporados a um poliuretano termoplástico, e foram estudados os efeitos de sua adição nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas do TPU.

1.2 – OBJETIVOS

- Estudar a influência da adição de oligouretanos no comportamento do poliuretano termoplástico (TPU), visando amenizar a redução da viscosidade do polímero durante o seu processamento.
- Verificar o comportamento reológico do TPU em processos de fabricação que exijam pequena variação na viscosidade do fundido.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – POLIURETANOS

2.1.1 – O mercado de poliuretanos

Os poliuretanos (PU) estão presentes em diversos aspectos da vida moderna. Eles representam uma classe de polímeros que tem encontrado aplicações em áreas distintas, como medicina, setores automobilísticos e industriais [1]. Os poliuretanos representam uma importante classe de polímeros termoplásticos e termorrígidos devido a suas propriedades mecânicas, térmicas e químicas, que podem ser definidas através da seleção adequada de suas matérias-primas [2].

Os poliuretanos podem ser encontrados em produtos como mobílias, revestimentos, adesivos, colchões, travesseiros, materiais de construção, fibras, estofados, tintas, elastômeros, base para carpetes, embalagens, couro sintético e calçados [1-5]. Dentre essas aplicações, a maior demanda é para produção de espumas; sua produção conta com aproximadamente 2 – 3% da quantidade total de polímeros produzidos no mundo [4].

Segundo Vilar [5], o mercado para poliuretanos, iniciado nos anos 1930, já atingia em 2002 um consumo mundial da ordem de 10 milhões de toneladas, com previsão de 11,6 milhões de toneladas em 2006. Atualmente, os poliuretanos ocupam a sexta posição entre os polímeros mais consumidos no mundo, com cerca de 5% do mercado, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria. Os maiores centros consumidores são América do Norte, Europa e o Continente Asiático (Tabela 1).

É possível obter infinitas variações de produtos pela combinação de diferentes tipos de matérias-primas como polióis, isocianatos e aditivos. Na área de espumas flexíveis, os poliuretanos se popularizaram nos segmentos de colchões, estofados e assentos automotivos; os semi-rígidos, na indústria automotiva, na forma de descansa-braços, painéis, pára-choques etc; os micro-celulares, em calçados; e os rígidos, no isolamento térmico de geladeiras, congeladores e caminhões frigoríficos, bem como na construção civil, em painéis divisórios. Além destes, temos os PU sólidos usados como elastômeros, tintas e revestimentos,

adesivos e ligantes, fibras, isolantes e impermeabilizantes, encapsulamento elétrico etc. O consumo mundial aproximado, em 2000, nos diferentes segmentos industriais, é apresentado na Figura 1 [5].

Tabela 1 – Demanda mundial de poliuretano por região (em 1000 toneladas) [5]

Região	1998	2002	2006
NAFTA[1]	2350	2855	3265
América do Sul	449	405	450
Oriente	706	680	710
Japão	535	520	535
China	813	1802	2409
MEAF[2]	415	485	520
Europa Ocidental	2620	3017	3277
Europa Oriental	315	400	487
TOTAL	8203	10164	11654

[1] – North America Free Trade Agreement
[2] – Middle East and Africa

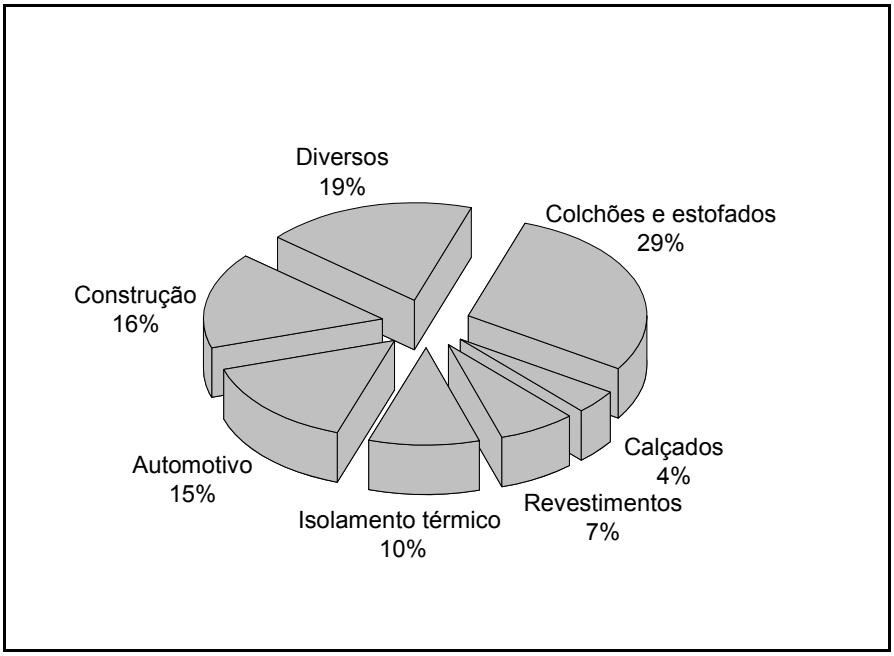


Figura 1 – Consumo mundial de poliuretano por segmento em 2000 [5]

Atualmente, o mercado brasileiro de PU, com um consumo de aproximadamente 300.000 toneladas anuais, conta com aproximadamente 50% do consumo total latino-americano e com mais de 70% do consumo no Mercosul. Com a instalação no Brasil das fábricas de isocianatos e polióis, na década de 1970, o setor ganhou impulso e evoluiu rapidamente. Em 1980, o setor já consumia 80 mil toneladas de PU. Em 1995, a demanda dobrou, tornando o Brasil o maior

consumidor de PU na América Latina. O consumo aproximado por segmento no Brasil é mostrado na Figura 2 [5].

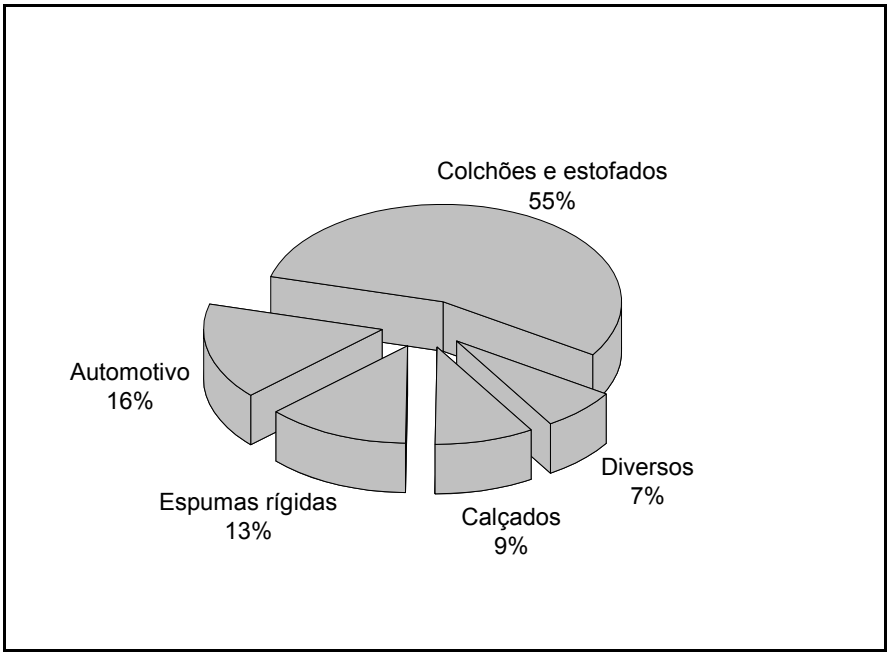


Figura 2 – Consumo de poliuretano por segmento no Brasil [5]

Em consumo *per capita* no Brasil, os dados mostram um grande aumento de 1999 a 2001 (1,23 kg/habitante para 1,49 kg/habitante), caindo para 1,44 kg/habitante em 2003. Em relação a outros países e continentes, o uso de poliuretanos no Brasil é levemente superior ao da América Latina como um todo (1,1 kg/habitante) e muito superior ao da média do Leste Europeu e países do Pacífico, exceto Japão (0,5 kg/habitante para ambos). Em relação aos países mais desenvolvidos, contudo, o consumo *per capita* do Brasil é significativamente menor: a América do Norte consome 5,4 kg/habitante, a Europa 4,5 kg/habitante e o Japão, 4,1 kg/habitante [6].

2.1.2 – Química dos poliuretanos

Segundo Oertel [7], o termo geral “poliuretano” se tornou conhecido por designar diversos polímeros preparados a partir da reação de poliadição ocorrida com isocianatos polifuncionais. Outros autores definem os poliuretanos como sendo

o termo geral utilizado para denominar um polímero derivado de poliisociantos e polióis contendo ligações uretano intramoleculares [1, 4].

Os poliuretanos correspondem a uma ampla variedade de polímeros com composições um tanto diferentes, e, portanto, propriedades diferentes. A grande quantidade de blocos constituintes e a possibilidade de realizar a polimerização pela formação de intermediários estáveis (pré-polímeros) são características que não são observadas em outros polímeros. O mesmo se aplica quanto à adaptabilidade no processamento e composição, visando superar a enorme quantidade de características exigidas pelos artigos finais [7].

Segundo Howard [1], a maior vantagem do PU é que suas cadeias não são compostas exclusivamente de átomos de carbono, mas apresentam heteroátomos, como o oxigênio e o nitrogênio. Variações no número de substituições e no espaçamento entre hidroxilas, e a utilização de polióis ramificados, produzem poliuretanos que variam de lineares a ramificados e de rígidos a flexíveis. Poliuretanos lineares são utilizados na fabricação de fibras e compostos para moldagem. Poliuretanos flexíveis são utilizados na produção de tintas e adesivos.

O elemento estrutural característico de quase todos os poliuretanos é o grupo uretano, formado a partir de uma reação de poliadição. As ligações uretano resultam principalmente da reação de um isocianato (-N=C=O) com um álcool (-OH). O átomo de hidrogênio do grupo hidroxila é transferido ao nitrogênio do isocianato, conforme a Figura 3 [1, 8].

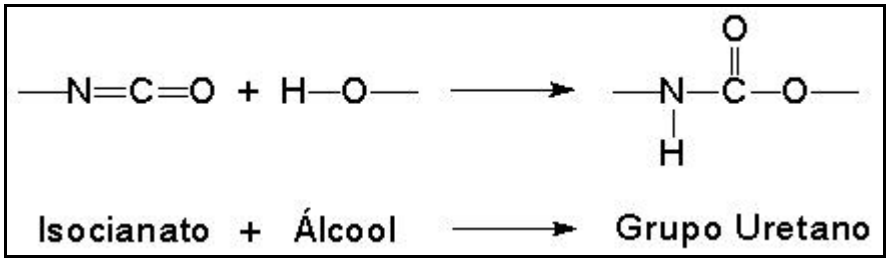


Figura 3 – Equação química de formação do grupo uretano

Apesar de praticamente todos os poliuretanos apresentarem grupos uretano, outros grupos, como uréia, éster, éter e anéis aromáticos também podem ser encontrados [1]. Segundo Oertel [7], polímeros contendo pouca ou nenhuma quantidade de grupos uretano também são classificados como poliuretanos, desde que esses produtos sejam derivados de isocianatos bifuncionais ou polifuncionais.

Exemplos são as poli(éter-uréias), a poliuréia, o poliisocianurato e a policarbodiimida.

Os isocianatos realizam cinco reações principais: com álcoois, formando grupos uretano; com aminas, formando grupos uréia; com água, formando grupos uréia e dióxido de carbono; com grupos uréia ou derivados, formando grupos biureto; e com grupos uretano, formando grupos alofanato (Figura 4). A reação entre isocianato e água é de fundamental importância para o processo de fabricação de espumas de poliuretano, uma vez que o gás carbônico formado na reação pode atuar como agente expansor [5].

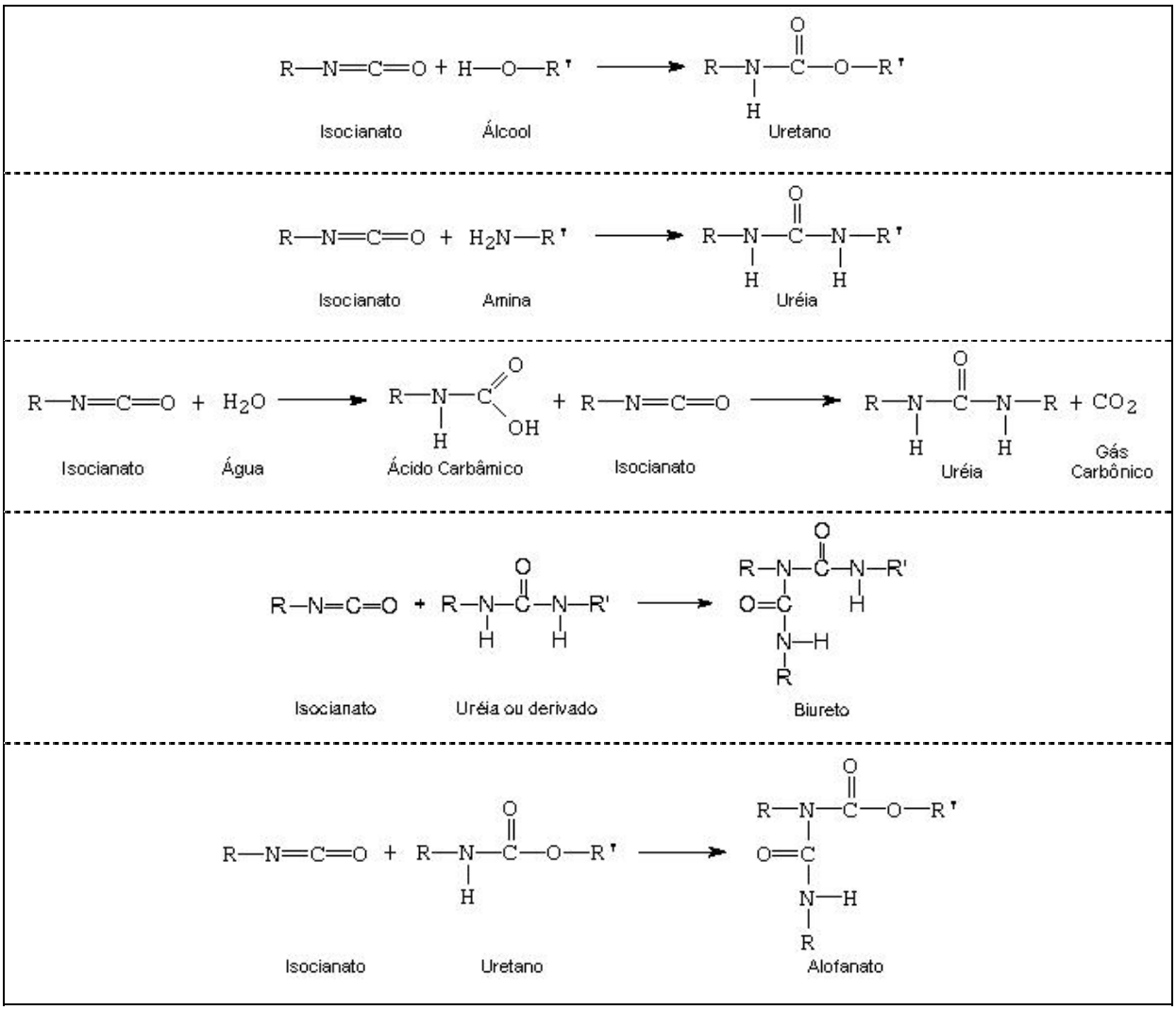


Figura 4 – Principais reações dos isocianatos

Para a formação de poliuretanos, são necessários isocianatos com dois ou mais grupos isocianato (NCO) por molécula. Diisocianatos e poliisocianatos

aromáticos, bem como alifáticos e cicloalifáticos, são adequados para a química do poliuretano. Os isocianatos aromáticos são os mais importantes em volume de consumo. Cerca de 95% de todos os isocianatos consumidos são derivados do diisocianato de tolueno (TDI) e do diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) (Figura 5) [5]. O MDI é o isocianato mais utilizado na fabricação de poliuretanos termoplásticos.

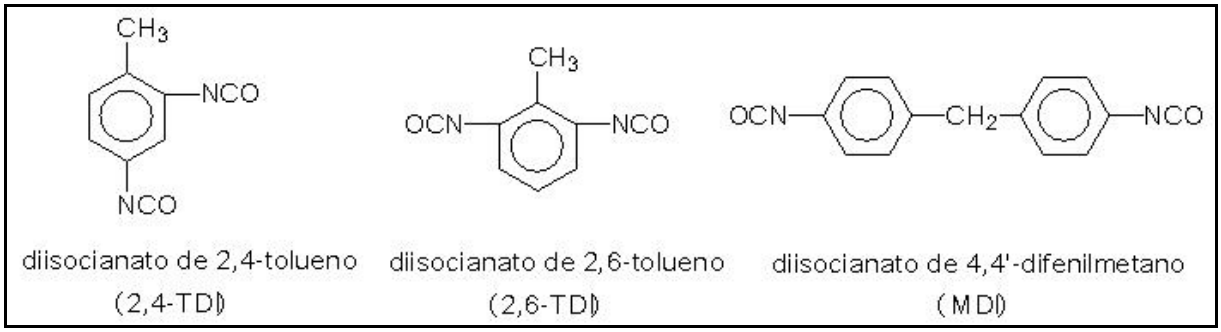


Figura 5 – Principais isocianatos utilizados na obtenção de poliuretanos

Compostos com duas ou mais funções hidroxila na molécula são, além dos isocianatos, os componentes essenciais para a formação de poliuretanos. Compostos de baixa massa molar, tais como etilenoglicol, glicerina, butanodiol, trimetilolpropano etc., atuam como extensores de cadeia ou como agentes de reticulação. Polióis de elevadas massas molares (até 8000 $g.mol^{-1}$) são a base atual para a formação dos poliuretanos. É a sua estrutura que contribui essencialmente para as propriedades dos artigos finais. Esses polióis de elevada massa molar são obtidos principalmente a partir de duas classes de produtos: os poliéteres e os poliésteres (Figura 6). Estes produtos são quase que exclusivamente produzidos por rotas sintéticas [7].

Dentre os polióis, existe um incontável número de compostos disponíveis que diferem em funcionalidade, comprimento de cadeia e reatividade. Além disso, juntamente com os polióis poliéter e polióis poliéster, dióis e polióis de cadeias curtas também são utilizados nas reações de poliadição. Freqüentemente, compostos poli-hidroxila e poli-amina são utilizados simultaneamente, resultando na formação de poliuretanos / poliuréias [1, 7]. Não só misturas de compostos contendo grupos hidroxila e amina podem ser utilizadas, mas também misturas de diferentes isocianatos. Isto significa que existe uma variedade ilimitada de produtos constituintes para a formação destes polímeros. Esta versatilidade permite a

obtenção de polímeros de diversas formas, de acordo com as necessidades específicas de cada aplicação [7].

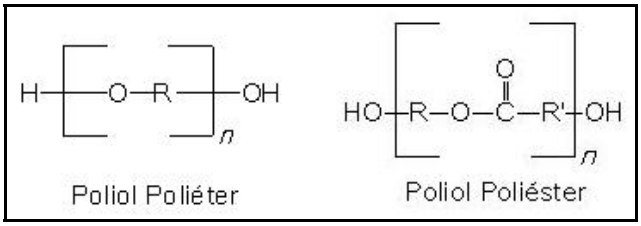


Figura 6 – Principais polióis utilizados na obtenção de poliuretanos

A reação de dióis com diisocianatos leva a formação de poliuretanos lineares (Figura 7). Se for utilizado um triol ou poliol, ou um triisocianato ou poliisocianato na reação, ocorre a formação de ramificações e, eventualmente, a formação de reticulações. A quantidade de reticulações de um determinado polímero depende da quantidade de matérias-primas que possuem funcionalidade elevada. Esta característica conduz a uma extensão da variação de propriedades dos artigos finais. Outras propriedades desejáveis podem ser obtidas através de determinados aditivos, tais como retardantes de chama, cargas e pigmentos. Naturalmente, estes aditivos podem influenciar o curso de formação do polímero [7].

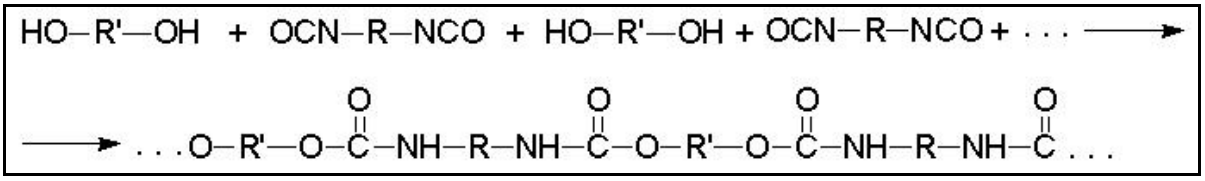


Figura 7 – Obtenção de um poliuretano linear a partir de dióis e diisocianatos [7]

2.1.3 – Poliuretanos segmentados

De maneira característica, todos os poliuretanos são constituídos de segmentos rígidos, que apresentam temperaturas de transição vítrea acima da temperatura ambiente, formados a partir da extensão de um diisocianato (geralmente aromático) com um diol de baixa massa molar, e de segmentos flexíveis, que apresentam temperaturas de transição vítrea geralmente abaixo da temperatura ambiente, e são provenientes de um poliol. Estes segmentos

apresentam separação de fases através da segregação destes dois componentes. Comercialmente, estes polímeros em bloco são conhecidos como poliuretanos segmentados [1, 4, 9, 10].

Os fatores que influenciam a separação de fases em poliuretanos segmentados incluem diferenças na polaridade e comprimento dos segmentos, possibilidade de cristalização de um segmento, interações intra- ou inter-segmentos como ligações de hidrogênio, a composição do poliuretano e a massa molar. A elasticidade, a tenacidade e outras propriedades físicas destes materiais são fortemente determinadas pelo tamanho, cristalinidade e interconectividade dos domínios rígidos, bem como pela distribuição de segmentos rígidos na fase flexível. [11].

Uma separação de fases nunca é completa porque os segmentos rígidos e flexíveis estão ligados covalentemente [12]. O grau de separação entre os segmentos rígidos e flexíveis depende da interação (afinidade) dos segmentos rígidos entre si ou com os segmentos flexíveis. Polióis poliéteres apresentam maior grau de separação de fases do que os polióis poliésteres. Os polióis poliéteres são menos propícios a realizar ligações de hidrogênio entre os grupos uretano e o oxigênio do grupo éter no segmento flexível, comparado ao potencial de ligações de hidrogênio entre o grupo uretano e o grupo carbonila do poliéster. Uma menor ordem dentro dos segmentos rígidos, e uma maior mistura de fases podem estar presentes em poliuretanos com polióis poliésteres.

Os poliuretanos com polióis poliéter apresentam melhor flexibilidade em baixas temperaturas e maior estabilidade térmica devido à acentuada separação de fases do polímero [7, 13]. A afinidade entre os segmentos rígidos também depende, em um grau elevado, da simetria do diisocianato e do extensor de cadeia utilizado (diol ou diamina). A estrutura destes componentes afeta a simetria dos segmentos rígidos e, portanto, a formação de estruturas organizadas [7]. Segundo Bajsic e Rek [12], o grau de separação de fases pode ser amplamente modificado através de parâmetros de síntese, bem como através do uso de diferentes componentes da fase rígida, ou pela variação do comprimento relativo dos segmentos rígidos e flexíveis. A separação de fases influencia fortemente a morfologia, bem como as propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. Além disso, pela modificação da quantidade de segmentos rígidos e flexíveis, as propriedades podem ser amplamente variadas [12, 14].

Um poliuretano preparado a partir de um mol de um diol de cadeia longa, um mol de um diol de cadeia curta e dois moles de um diisocianato apresenta a estrutura ideal esquematizada na Figura 8. Os segmentos flexíveis, que geralmente apresentam mobilidade e se encontram de forma espiralada, se alternam com as unidades rígidas de oligouretano, chamadas de segmentos rígidos [7]. Esta estrutura ideal é esperada para os poliuretanos termoplásticos [15].

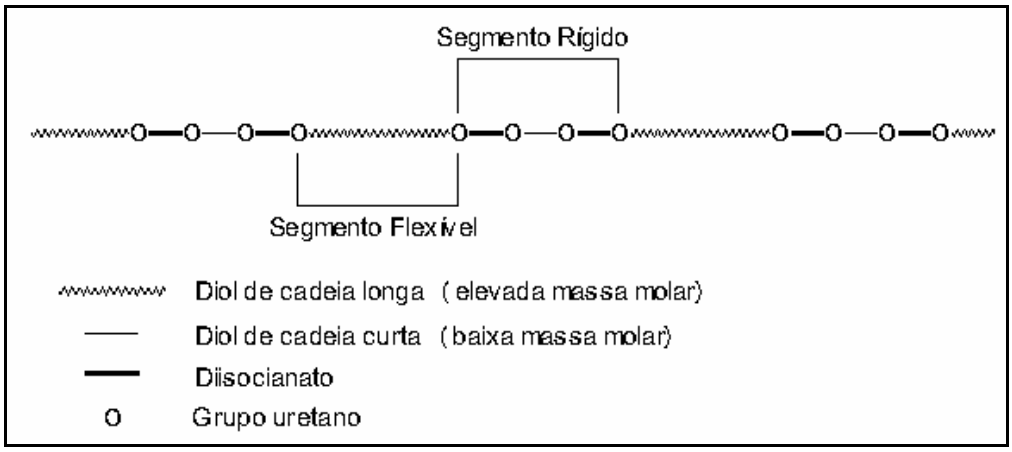


Figura 8 – Representação da estrutura ideal de um poliuretano segmentado [7]

Em condições práticas, a estrutura dos segmentos flexíveis, bem como as reações de formação dos grupos uretano, seguem uma distribuição estatística de Flory. Como resultado, é formado um maior grau de segmentos rígidos do que aquele previsto teoricamente (Figura 9).

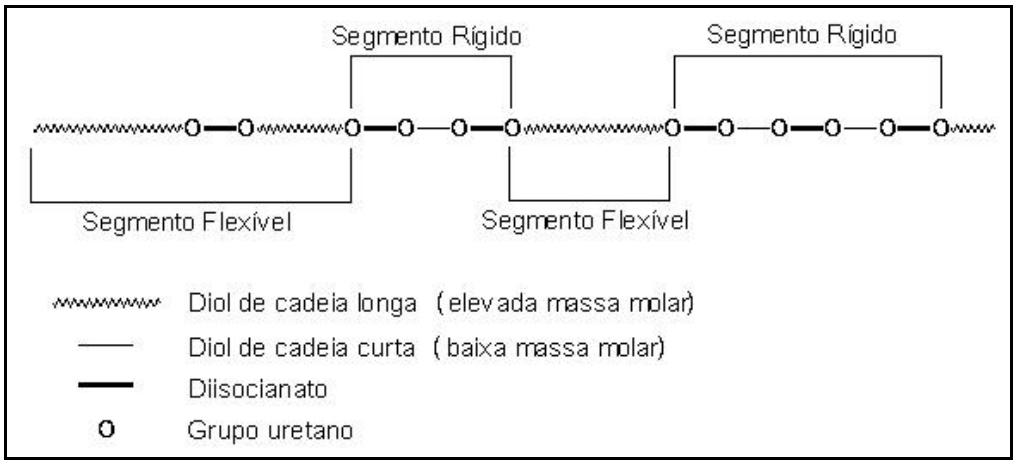


Figura 9 – Representação da estrutura real de um poliuretano segmentado [7, 16]

A estrutura é ainda mais aleatória para poliuretanos baseados em poliol poliéster. Os polióis poliéster utilizados para preparar estes poliuretanos sempre apresentam quantidades consideráveis de glicóis de baixa massa molar, os quais irão contribuir para a formação de segmentos rígidos. Além disso, desvios substanciais da distribuição de Flory podem ocorrer devido à ausência de um equilíbrio termodinâmico durante o processo de polimerização [7].

Dependendo da natureza química e do comprimento dos segmentos rígidos, e do grau de segregação de fases, regiões organizadas tridimensionalmente podem ser formadas, conforme a Figura 10 [7]. O poliuretano típico apresenta grande quantidade de ligações de hidrogênio, sendo o doador o grupo NH da ligação uretano [7]; os receptores das ligações de hidrogênio podem ser tanto os segmentos rígidos (a carbonila de um grupo uretano) quanto os segmentos flexíveis (a carbonila de um grupo éster ou o oxigênio de um grupo éter) [9].

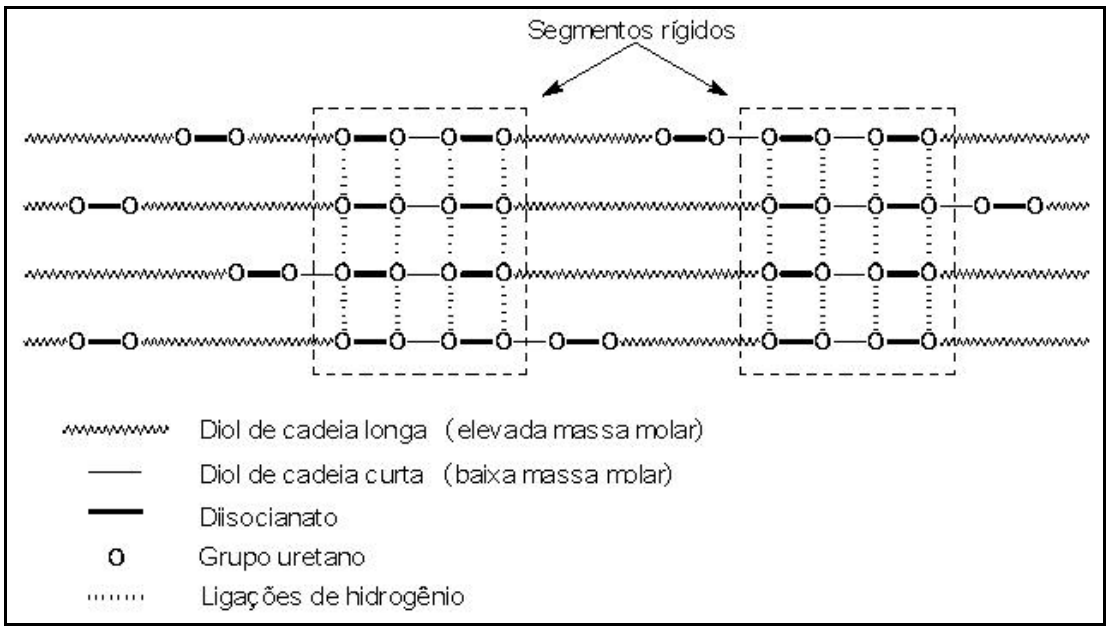


Figura 10 – Interações intermoleculares entre os segmentos rígidos [7]

Diversos parâmetros experimentais afetam a estrutura segmentada e as propriedades do TPU, tais como a razão entre a quantidade de segmento rígido e segmento flexível, a natureza e estrutura química das matérias-primas, o processo de obtenção (procedimento de síntese, temperatura, tempo de reação, etc.), e as cinéticas associadas, as quais dependem da história térmica dos materiais [7, 15].

No caso de taxas de resfriamento lentas e de comprimentos de segmentos rígidos suficientemente longos, até mesmo microcristalitos podem ser formados, tornando o PU muito rígido abaixo da temperatura de fusão [7, 17]. O comprimento dos segmentos rígidos é o fator determinante para a espessura máxima dos cristalitos formados na direção das cadeias [7]. Somente os segmentos rígidos com comprimentos suficientes para formar um cristal estável se agregam para formar lamelas cristalinas. Os segmentos rígidos curtos permanecem dissolvidos na fase flexível [11].

Um aumento na quantidade de segmentos rígidos leva a uma maior fração de segmentos rígidos dissolvidos na fase flexível. A presença de segmentos rígidos curtos (segmentos rígidos formados por somente uma unidade MDI) e mais solúveis promove a mistura entre as fases. Uma vez que as unidades simples de MDI dos segmentos rígidos são mais compatíveis com os segmentos flexíveis do que segmentos rígidos mais longos, os materiais com mais unidades simples de MDI exibem um maior grau de mistura entre as fases [11].

2.1.4 – Poliuretanos termoplásticos (TPU)

Elastômeros de poliuretano com características termoplásticas foram primeiramente descritos na década de 1950, e passaram a ser comercializados na década de 1960. Atualmente, o poliuretano termoplástico (TPU) é um dos produtos mais versáteis dentro do grupo dos termoplásticos de engenharia com propriedades elastoméricas [7].

Os TPU são extensivamente utilizados como elastômeros de alto desempenho e termoplásticos tenazes em uma ampla variedade de aplicações que requerem elevada resistência ao impacto, resistência à abrasão, resistência a óleos e solventes, propriedades de adesão, possibilidade de receber pintura, entre outras [8]. OS TPU baseados em poliésteres apresentam maior resistência a óleos e hidrocarbonetos, além de maior resistência à abrasão, porém podem sofrer hidrólise com facilidade. Os TPU com poliéteres apresentam resistência à hidrólise muito maior do que aquela apresentada pelos TPU baseados em poliéster [7].

Os TPU são copolímeros lineares segmentados com cadeias não-reticuladas, que apresentam micro-fases separadas, compostas de segmentos rígidos e flexíveis

[8, 15, 18-26]. As propriedades dos TPU surgem como um resultado da combinação da flexibilidade de segmentos de cadeias, da rigidez das unidades aromáticas, dos entrelaçamentos das cadeias, da orientação de segmentos, das ligações de hidrogênio e de outras interações intermoleculares [25].

Os TPU também são classificados como elastômeros termoplásticos (TPE) [7]. Segundo Spontak e Patel [18], os elastômeros termoplásticos são materiais poliméricos multifuncionais que geralmente possuem a processabilidade dos termoplásticos e a elasticidade dos elastômeros vulcanizados. Os TPE são materiais bifásicos que apresentam a combinação de propriedades de um termoplástico amorfo ou semicristalino e de um elastômero flexível, e possibilitam que materiais elastoméricos sejam processados da mesma forma que os materiais termoplásticos.

Uma vez que os segmentos rígidos dos TPU são mantidos unidos através de ligações de hidrogênio, estes formam ligações cruzadas físicas no polímero, sendo responsáveis pela rigidez do TPU. Os segmentos rígidos apresentam uma temperatura de transição vítrea relativamente elevada (e temperatura de fusão, se cristalinos) muito acima da temperatura ambiente. Por outro lado, os domínios flexíveis são criados pela interação entre os segmentos flexíveis, fornecendo flexibilidade e propriedades elastoméricas ao TPU, e são geralmente amorfos, com uma T_g abaixo da temperatura ambiente [7, 8, 13, 15, 16, 20, 21, 23, 27]. As ligações cruzadas físicas são termicamente lábeis em temperaturas elevadas, permitindo que os TPU sejam processados através de técnicas comumente utilizadas para polímeros termoplásticos. Portanto, os TPU são verdadeiros elastômeros termoplásticos [7, 8, 23].

2.1.4.1 – Características dos poliuretanos termoplásticos

Os poliuretanos termoplásticos podem ser processados por técnicas normalmente utilizadas para os polímeros termoplásticos, como extrusão e moldagem por injeção.

Segundo Finnigan e colaboradores [28], muito cuidado deve ser tomado quando se processa TPU por fusão, pois estes são extremamente suscetíveis à degradação térmica e termo-oxidativa na faixa de temperatura requerida para seu processamento.

Os poliuretanos são geralmente caracterizados pela sua baixa estabilidade térmica devido ao termicamente instável grupo uretano. A decomposição térmica do grupo uretano inicia na faixa de 150 – 200°C [29]. Acima da temperatura de estabilidade térmica, as ligações uretano se dissociam e se re-associam simultaneamente, conforme a Figura 11 [30].

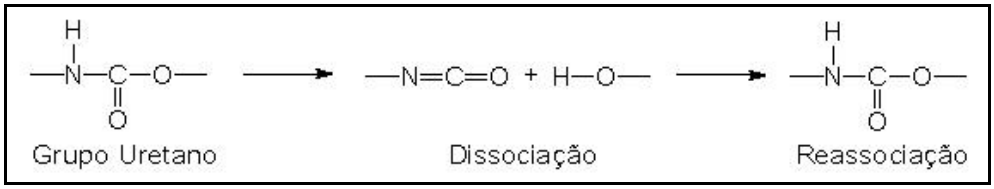


Figura 11 – Dissociação e re-associação do grupo uretano [30]

A degradação provocada pela dissociação das ligações uretano é reversível, uma vez que a redução da temperatura induz a uma recuperação dos grupos uretano, a partir da reação entre as hidroxilas e os isocianatos terminais [8, 23, 30]. Dessa forma, a massa molar do polímero apresenta pequena variação após ser processado por fusão, a menos que o TPU seja submetido a rápido resfriamento [30]. Lu e colaboradores [8] afirmam que a degradação térmica de poliuretanos no estado fundido é inevitável devido à fusão normalmente ocorrer em torno ou acima da temperatura de estabilidade das ligações uretano. Sob condições “amenas” (temperaturas abaixo de 250°C), um equilíbrio é rapidamente estabelecido entre as ligações uretano e os grupos terminais livres de isocianato e hidroxila.

Segundo Hentschel e Münsted [30], o processo de dissociação e re-associação dos grupos uretano afeta a distribuição e o comprimento dos segmentos rígidos, e é denominado de “transuretanização”. A dissociação das ligações uretano também ocasiona uma redução significativa na massa molar. Como conseqüência do processo de transuretanização e modificação na massa molar, qualquer tratamento térmico de um poliuretano termoplástico acima de uma temperatura crítica, em particular a realização de ensaios e o processamento no estado líquido fundido, podem modificar significativamente a viscosidade, o comportamento de cristalização e até mesmo as propriedades mecânicas [30].

Finnigan e colaboradores [28] afirmam que as reações de dissociação e recombinação do grupo uretano ocorrem acima de 170°C; segundo esses autores, tais reações reduzem a massa molar, levando a uma redução da resistência à tração

e do alongamento, particularmente em TPU de elevada dureza, uma vez que é necessária uma temperatura maior para o seu processamento. O aumento na temperatura promove um aumento na mobilidade molecular, o que contribui para aumentar a velocidade da reação de dissociação das ligações uretano [30].

A estabilidade térmica do grupo uretano depende da natureza da cadeia do poliol, do extensor de cadeia e do tipo de isocianato utilizado. Já foram relatadas diversas tentativas de aumentar a estabilidade térmica dos poliuretanos pela introdução de grupos e extensores de cadeia termicamente estáveis. A introdução de grupos termicamente estáveis na cadeia afeta algumas propriedades mecânicas, bem como a processabilidade do sistema. Em alguns casos, as propriedades em baixas temperaturas também são afetadas [29].

Oertel [7] afirma que as peças moldadas em TPU alcançam suas propriedades ótimas após um tratamento térmico (chamado de pós-cura). De acordo com o tipo de material e a configuração da peça, uma pós-cura a 80 – 120°C por 15 – 20 horas é geralmente suficiente. Sem este tratamento, a peça deve ser armazenada por quatro a seis semanas a temperaturas acima de 20°C antes de ser colocada em serviço [28, 31].

Herrera e colaboradores [32] estudaram a degradação térmica de dois diferentes elastômeros termoplásticos de poliuretano baseados em MDI, e observaram que os TPU degradam a temperaturas baixas (200 – 300ºC). O dióxido de carbono foi o produto mais abundante durante a primeira etapa de degradação em atmosfera de nitrogênio, e sua presença indica a cisão das ligações uretano. Para o segundo estágio de degradação em nitrogênio, uma mistura muito mais complexa de produtos foi identificada, sendo provavelmente originária do segmento de poliol [32].

Seymour e Cooper [9] realizaram ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em diversos poliuretanos baseados em poliéter e poliéster, e observaram três regiões endotérmicas: uma a 60 – 80°C, outra a 120 – 170°C, e uma última a aproximadamente 200°C. Esses autores propuseram que todas estas transições têm origem morfológica. Um pico endotérmico relacionado à fusão de segmentos rígidos microcristalinos foi observado em materiais contendo longos segmentos aromáticos de uretano [9]. Lee e colaboradores [33] afirmam que um maior grau de cristalinidade é esperado com o aumento no comprimento dos segmentos rígidos do TPU.

Crawford e colaboradores [13] observaram, através de análises de DSC, que os modelos de polímeros utilizados em seu trabalho apresentaram três transições térmicas significativas, incluindo uma transição abaixo de 0ºC e duas transições endotérmicas a temperaturas superiores. A temperatura endotérmica de transição observada entre 60,4 e 72,0ºC, com entalpia de 1,5 – 3,0 $J \cdot g^{-1}$, foi associada ao rompimento de ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos e flexíveis, ou ao rompimento da ordenação de curto alcance dentro dos microdomínios rígidos. A temperatura endotérmica de transição observada entre 117,1 e 156,8ºC, com entalpia de 4,1 – 10,7 $J \cdot g^{-1}$, foi associada à quebra de ligações de hidrogênio entre os grupos uretano. Segundo estes autores, a série de transições observadas é representativa das duas fases que estão presentes no polímero e refletem a quantidade relativa de segmentos rígidos e flexíveis presentes.

Segundo Oertel [7], os segmentos rígidos determinam o desempenho do material em temperaturas elevadas. O limite superior de resistência térmica do TPU para curtos tempos de exposição varia de 80 até 120°C. A resistência térmica do TPU pode ser significativamente aumentada através de misturas com outros termoplásticos, como o policarbonato. A adição de cargas inorgânicas também afeta o comportamento térmico: a adição de 10% em massa de mica ou fibras de vidro fornece um aumento significativo na resistência térmica (até 130°C por curtos períodos). A adição de cargas também reduz o coeficiente de expansão térmica [7].

Enquanto os segmentos rígidos do TPU são responsáveis pela resistência a altas temperaturas, é o segmento flexível que determina o desempenho do material em baixas temperaturas. Polióis poliéteres apresentam menor temperatura de transição vítrea (T_g) do que os polióis poliésteres. A temperatura de transição vítrea do TPU geralmente está entre 15 e 30°C acima daquela do poliol, exceto para produtos de elevada dureza. Com uma T_g de -25 a -60°C, a flexibilidade do TPU em baixas temperaturas é adequada para diversas aplicações [7].

Finnigan e colaboradores [28] realizaram estudos de recozimento em uma série de compostos, e sugeriram que a presença de múltiplos picos endotérmicos nas análises de DSC é resultado da quebra de agregados de segmentos rígidos específicos. Esses autores identificaram cinco picos endotérmicos, resultantes do desordenamento de: 1) unidades simples de MDI ($T1$ = 50 – 70°C); 2) duas unidades de MDI associadas a uma unidade de 1,4-butanodiol (BDO) (MDI_2BDO; $T2$ = 100 – 180°C); 3) três unidades de MDI associadas a duas unidades de BDO (MDI_3BDO_2;

*T*3 = 100 – 180°C); 4) quatro unidades de MDI associadas a três unidades de BDO (MDI_4BDO_3; *T*4 = 100 – 180°C); e 5) cinco unidades de MDI associadas a quatro unidades de BDO (MDI_5BDO_4; *T*5 = 100 – 180°C). O pico endotérmico *T*1 foi atribuído a um desordenamento dos segmentos rígidos N-H...C=O não idealmente empacotados na região interfacial entre as fases rígidas e flexíveis [28].

Segundo Miller e colaboradores [11], o comprimento crítico acima do qual os segmentos rígidos são estáveis na fase cristalina aumenta com o aumento da temperatura de recozimento, sendo que uma maior temperatura de recozimento resulta em domínios de segmentos rígidos com uma maior temperatura de fusão. Além disso, o recozimento ocasiona um leve aumento na separação de fases; isto é, irão existir mais segmentos rígidos dentro de domínios rígidos e menos segmentos rígidos em domínios flexíveis.

Crawford e colaboradores [13] observaram que com o aumento do percentual de segmentos rígidos, tanto a temperatura de fusão quanto a variação da entalpia associada a esta transição aumentaram. Assim, pode haver um aumento na interação entre os segmentos rígidos e flexíveis com o aumento da quantidade de segmentos rígidos.

Em geral, a temperatura de transição vítrea dos segmentos flexíveis aumenta com o aumento da quantidade de segmentos rígidos. Isto indica que os TPU preparados com maior quantidade de segmentos rígidos possuem maior miscibilidade (menor grau de separação de fases) entre os segmentos rígidos e flexíveis. Isto é devido ao fato de que, quanto mais segmentos rígidos estão dispersos nos segmentos flexíveis, mais restritos estão os segmentos flexíveis, e, portanto, o grau de separação de fases na estrutura do TPU é menor [15]. Segundo Finnigan e colaboradores [28], a temperatura de transição vítrea dos microdomínios flexíveis são muito largas e fracas nos TPU mais rígidos, devido à microestrutura co-contínua e a maior cristalinidade dos segmentos rígidos, o que impõe restrições ao movimento molecular.

2.2 – ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS

Geralmente, a utilização de aditivos em composições poliméricas apresenta como objetivos a redução no custo final do produto, a obtenção de propriedades específicas e uma melhora na processabilidade [31].

Segundo Rabello [34], os aditivos são geralmente adicionados aos polímeros em pequenas quantidades, com as mais diversas finalidades. Uma das razões de se introduzir um aditivo nos polímeros é a necessidade de conferir estabilidade ao material durante o serviço e / ou durante o processamento.

Entre os aditivos mais comuns, se encontram os plastificantes e os lubrificantes. Um plastificante é uma substância que é adicionada a um material para reduzir a sua T_g e melhorar sua processabilidade, flexibilidade e capacidade de deformação. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, a temperatura de transição vítrea e o módulo de elasticidade de um polímero sem alterar as características químicas do material plastificado [35]. A presença de plastificantes aumenta o volume livre e a mobilidade molecular do polímero, facilitando os processos de escoamento no estado fundido. Os lubrificantes facilitam o processamento e a mistura de polímeros, através das melhorias das propriedades de fluxo e da redução da aderência do fundido aos componentes da máquina [34].

Uma possível forma de atuação dos plastificantes em polímeros envolve a neutralização, ou redução, das forças intermoleculares do polímero pelas moléculas do plastificante. Além de miscível com o polímero, o plastificante deve ser compatível e permanecer no sistema. Isso implica numa similaridade de forças intermoleculares dos dois componentes [34]. Segundo Cowie [36], os plastificantes são materiais de baixa massa molar que possuem elevada temperatura de ebulição, e devem ser compatíveis com o polímero.

Segundo Pita e colaboradores [37], plastificantes de baixa massa molar são muito utilizados na composição do poli(cloreto de vinila) (PVC). A adição de um plastificante a uma formulação de PVC reduz muitas propriedades mecânicas do produto de PVC (dureza, resistência à tração, módulo elástico etc); porém, a flexibilidade em baixas temperaturas, o alongamento na ruptura, e a facilidade de processamento são melhoradas. Estes tipos de misturas apresentam sérios problemas de migração (permanência) e conseqüente perda das propriedades da mistura. Quando a massa molar muda, algumas propriedades também se modificam;

este comportamento é uma função da variação do número de entrelaçamentos entre as cadeias com a modificação da massa molar. Em baixas concentrações, um plastificante forma uma fase dispersa em uma matriz contínua de PVC. Como as propriedades mecânicas do PVC são conhecidas serem dependentes do grau de interação bipolar, qualquer quebra desta interação poderá ser prejudicial para as propriedades mecânicas do material. A adição de di-2-etilhexil ftalato (DOP) ou di-isodecil ftalato (DIDP), devido sua forte interação com o PVC, ocasiona rompimentos das interações intermoleculares das cadeias de PVC, atuando como uma espécie de barreiras entre as cadeias, e ocasiona a redução das propriedades mecânicas nas misturas. Portanto, quando a quantidade de DOP ou DIDP nas misturas aumenta, ocorrem mais rompimentos das interações intermoleculares das cadeias de PVC, resultando numa redução gradual do valor de tensão no escoamento. O aumento na quantidade de plastificante em composições de PVC, quando o plastificante é um composto de baixa massa molar, promove uma rápida modificação das características do PVC [37].

Segundo Méier [35], com a incorporação de pequenas quantidades de um plastificante em determinados polímeros, não há aumento no alongamento e nem redução da resistência à tração. De forma contrária, os polímeros se tornam mais rígidos e mais quebradiços. Este efeito é denominado “anti-plastificação” [35]. Tenta-se explicar este comportamento através da plastificação intra-estrutural, na qual as moléculas de plastificante são fisicamente adsorvidas nas interfaces das estruturas dos polímeros. Neste caso, o plastificante atua como uma substância ativadora da superfície, formando camadas de adsorção. Essas camadas exercem a função de um lubrificante, facilitando os deslocamentos mútuos das estruturas, favorecendo a orientação, o que aumenta a resistência mecânica. Outras possíveis explicações seriam a formação de cristalitos, possibilitada pela maior liberdade de movimento pelas macromoléculas e/ou interações polares fortes entre os componentes, atuando assim como reticuladores físicos [34].

Um fenômeno comumente encontrado em materiais plastificados é a migração do plastificante. Segundo Rabello [34], a exsudação (ou migração para a superfície) dos plastificantes, além de alterar as propriedades do polímero com o tempo, pode algumas vezes provocar falhas específicas. O plastificante precisa ter afinidade química (ser compatível) com o polímero. A compatibilidade é função da atração relativa entre o polímero e o plastificante. A compatibilidade entre um

plastificante e um polímero, como função da constituição química destes componentes, pode ser estimada por dois parâmetros: o parâmetro de solubilidade (δ), e a constante dielétrica [34].

A migração do aditivo presente em uma massa polimérica depende dos seguintes fatores: tipo de polímero, solubilidade e difusividade do aditivo no polímero, natureza do ambiente, tempo de contato e temperatura. A difusividade do aditivo está intimamente associada com o seu tamanho, diminuindo com o aumento da massa molar do polímero [34].

Lee e colaboradores [38] modificaram um elastômero termoplástico de poliuretano baseado em poli(tetrametileno glicol) (PTMG) com terminações diol, 1,4-butanodiol (BDO) e diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) através de copolimerização com um oligômero com poli(γ-metil-L-glutamato) (γ-PMG) com terminações diamina, e observaram que as misturas modificadas com γ-PMG apresentaram uma redução na cristalinidade e na temperatura de fusão dos segmentos rígidos, devido a substituição de alguns segmentos rígidos pelo segmento de γ-PMG.

Torro-Palau e colaboradores [39] adicionaram diferentes tipos de sílica em um poliuretano termoplástico, e observaram um aumento na viscosidade de soluções dos compósitos de PU em 2-butanona; este aumento foi mais acentuado para as sílicas hidrofílicas. A maioria das soluções em ensaios de reometria de cilindros concêntricos apresentaram comportamento Newtoniano; porém, uma solução contendo sílica hidrofílica apresentou comportamento pseudoplástico (houve um decréscimo na viscosidade com o aumento na taxa de cisalhamento, e após, com a redução da taxa de cisalhamento, houve um aumento na viscosidade) e tixotrópico (houve um decréscimo na viscosidade com o aumento na taxa de cisalhamento, mas após a redução da taxa de cisalhamento houve um aumento menos pronunciado na viscosidade com o aumento do tempo). O comportamento pseudoplástico da solução contendo sílica hidrofílica foi associado ao rompimento da estrutura interna do compósito (isto é, das interações entre polímero e sílica) devido ao cisalhamento. A obtenção da estrutura interna na solução é provavelmente devido à formação de uma rede entre a sílica e o poliuretano e/ou o solvente; esta estrutura é gradativamente rompida pelo aumento da taxa de cisalhamento, reduzindo a viscosidade.

Ensaios reológicos dos compósitos de PU também mostraram que a adição de sílica aumentou o módulo de armazenamento, sendo que este aumento foi mais significativo para os compósitos contendo sílicas hidrofílicas. Este comportamento também foi associado à formação de uma rede entre a sílica e o poliuretano. Os valores de T_g dos compósitos, analisados por análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA), não foram modificados pela adição de sílica, com relação ao valor encontrado para o TPU sem a incorporação de sílica. Porém, o tipo e a natureza da sílica afetou o início do amolecimento, deslocando-o para temperaturas maiores; o início do amolecimento foi observado ser maior para as sílicas hidrofílicas, confirmando a formação de uma rede entre a sílica e o poliuretano. A adição de sílica modificou as propriedades reológicas, mecânicas e de adesão dos compósitos de PU. Sílicas de menor compatibilidade reduziram as propriedades mecânicas [39].

2.3 – REOLOGIA

A reologia possui uma importância significativa no processamento de polímeros. O fluxo cisalhante e o fluxo elongacional (extensional) são os dois principais tipos de fluxo no processamento de polímeros [40]. Para fluidos Newtonianos, a viscosidade em cisalhamento (η_o) é independente da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e da tensão de cisalhamento (τ). Portanto, a viscosidade em cisalhamento pode ser expressa pela Equação I [40-42].

$$\eta_o = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \qquad \text{Equação I}$$

Para fluidos Não-Newtonianos, que são os fluidos pseudoplásticos como os polímeros, as tintas, e a polpa de papel, e os fluidos dilatantes, tal como o látex, a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento não é constante. Assim, a viscosidade em cisalhamento pode ser expressa pela Equação II, onde K é um coeficiente de consistência, e n é um índice de fluxo (índice de lei das potências) [40-42].

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \qquad \text{Equação II}$$

Na Equação II, quando n=1, isto representa um fluido Newtoniano e $K = \eta_o$; quando n<1, isto representa um fluido pseudoplástico, e n>1 indica um fluido dilatante [40-42].

As modificações na viscosidade dependem da variação da taxa de cisalhamento de fluidos Não-Newtonianos e a relação entre n e K pode ser expressa pela Equação III, onde η_a é a viscosidade aparente [40].

$$\eta_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{K(\dot{\gamma})^n}{\dot{\gamma}} = K(\dot{\gamma})^{n-1} \qquad \text{Equação III}$$

As medidas de viscosidade têm sido obtidas de muitas formas diferentes. Para a viscosidade em cisalhamento, a reometria capilar é amplamente utilizada [41]. A quantidade de polímero que flui de um capilar por uma unidade de tempo a uma determinada queda de pressão é a medida básica usada para calcular a viscosidade. Em um ensaio de reometria capilar, as taxas de cisalhamento e a geometria do fluxo são semelhantes às condições normalmente encontradas nos processamentos de extrusão e injeção. A maior desvantagem da reometria capilar é que a taxa de cisalhamento não é constante, e varia através do capilar [42].

Lu e colaboradores [8] estudaram as propriedades reológicas de um TPU a grandes e pequenas deformações através de três diferentes tipos de reometria: cisalhamento dinâmico, reometria capilar e reometria de torque (este último, através de um misturador instrumentado). Foi investigado o efeito da degradação na viscosidade do fundido, durante o processamento do TPU, e diversos fatores, tais como temperatura, tempo, tensão de cisalhamento e tipo de fluxo que podem afetar a degradação foram estudados. A energia aparente de ativação de fluxo encontrada pelos autores foi muito maior que a esperada (328 $kJ \cdot mol^{-1}$), e foi observado que esta energia é elevada devido à contribuição da energia de ativação de dissociação dos grupos uretano. A energia real de ativação de fluxo foi estimada como sendo de 144 $kJ \cdot mol^{-1}$. Enquanto as altas energias aparentes de ativação no cisalhamento dinâmico e na reometria capilar podem ser explicadas por simples degradação

térmica, as viscosidades do fundido interpretadas a partir do misturador instrumentado mostraram uma energia aparente de ativação muito menor (186 $kJ \cdot mol^{-1}$). Este menor valor pode ser devido à combinação de erros na relação entre viscosidade e torque do misturador para o TPU, reações laterais resultantes de exposição ao ar, elevados níveis de tensão durante a fusão, e tensões extensionais.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – MATERIAIS

Os reagentes utilizados na síntese dos oligouretanos foram o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI – Isonate 125M, Dow), o 1-butanol (Vetec), o 1-octanol (Merck), e a dimetilformamida (DMF, Vetec). O percentual de isocianato do MDI foi verificado segundo a norma ASTM 5155 B 98 [43]; foi encontrado o valor de 32,9% de NCO livre, enquanto o valor teórico é de 33,6%. Os reagentes utilizados são de grau analítico, e foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

O poliuretano termoplástico utilizado (Fortiprene TPU 5102/D43, FCC Fornecedora), baseado em poliol poliéster, foi seco por 24 horas a 90ºC em estufa a vácuo (-650 mmHg) antes da realização das misturas e dos ensaios.

3.2 – MÉTODOS

3.2.1 – Síntese dos aditivos

Os aditivos utilizados foram obtidos pela mistura de aproximadamente 0,8 mol de diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) com aproximadamente 1,8 mol de 1-butanol, formando o Aditivo 1 [dibutil 4,4'-metileno bis(fenil carbamato)], ou com aproximadamente 1,8 mol de 1-octanol, formando o Aditivo 2 [dioctil metileno bis(fenil carbamato)] (Figura 12). Ambos os aditivos são descritos na literatura [44; 45]; porém, estes compostos foram utilizados somente como compostos-modelo para estudos de caracterização do comportamento de poliuretanos (análises espectroscópicas e estudos cinéticos, entre outros).

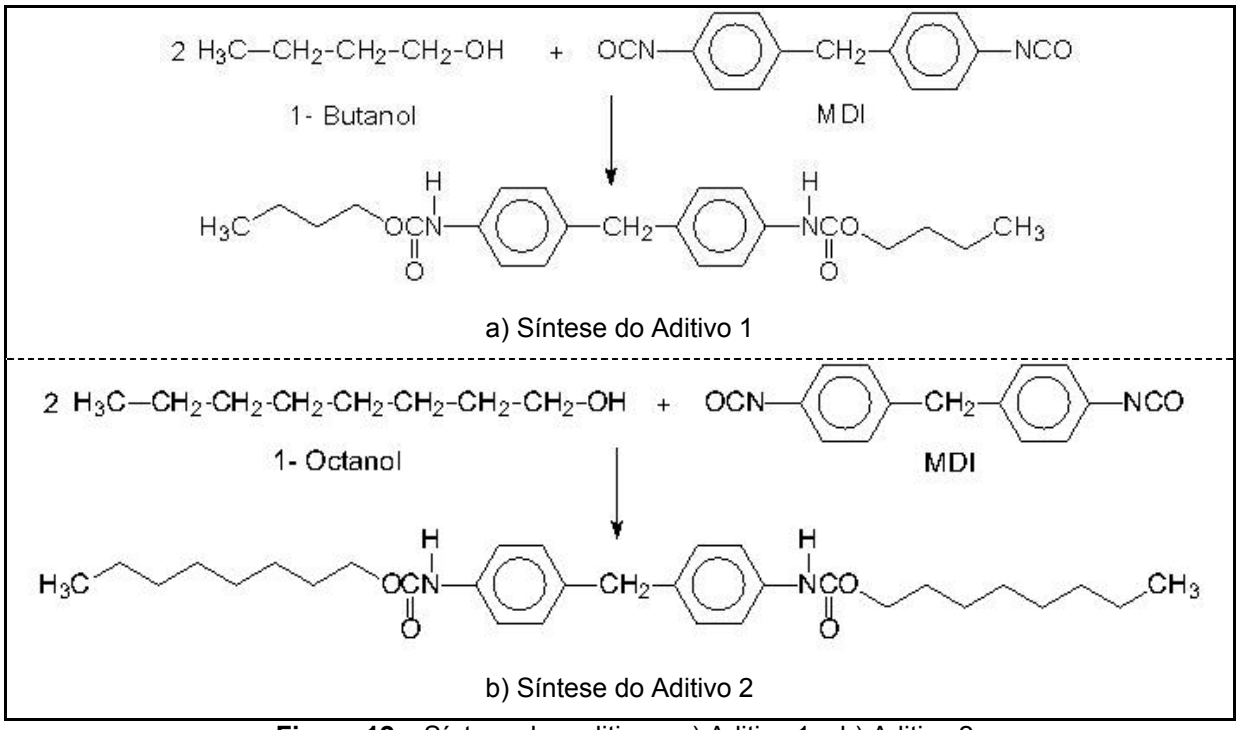


Figura 12 – Síntese dos aditivos: a) Aditivo 1 e b) Aditivo 2

As sínteses dos aditivos foram realizadas em uma solução de 400 mL de dimetilformamida (DMF), sob vácuo (-650 mmHg), a 55 ± 3ºC e 600 rotações por minuto (rpm), em um balão de três vias com capacidade de 1L, associado a uma manta de aquecimento e um misturador tipo industrial. Nestas reações, primeiramente foi adicionado o MDI, seguido de DMF. A temperatura do sistema foi elevada até 55°C, sob agitação e vácuo. Após a temperatura atingir 55°C, foi iniciada a adição ou do 1-butanol ou do 1-octanol, sem interrupção do vácuo aplicado. Como a reação entre os álcoois e o MDI é exotérmica, a adição dos álcoois foi lenta, de forma que a temperatura do sistema não excedeu a 58°C. O tempo de adição de cada álcool foi de aproximadamente 30 minutos. O tempo de reação foi de 1h, após a adição de todos os reagentes. As soluções obtidas foram armazenadas em frascos fechados e mantidas em repouso por um período de aproximadamente 12 horas. Os aditivos foram separados do solvente pela adição de um não-solvente (água destilada). Os sólidos formados foram filtrados e secos em estufa convencional a 60ºC por aproximadamente 48h, e então transferidos para uma estufa a vácuo por 24h, na mesma temperatura. Os oligômeros foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), e por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de ambos os aditivos são

encontrados na literatura [44], e são apresentados nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

Figura 13 – Espectro de ^{1}H RMN do Aditivo 1 em dimetilsulfóxido (DMSO) [44]

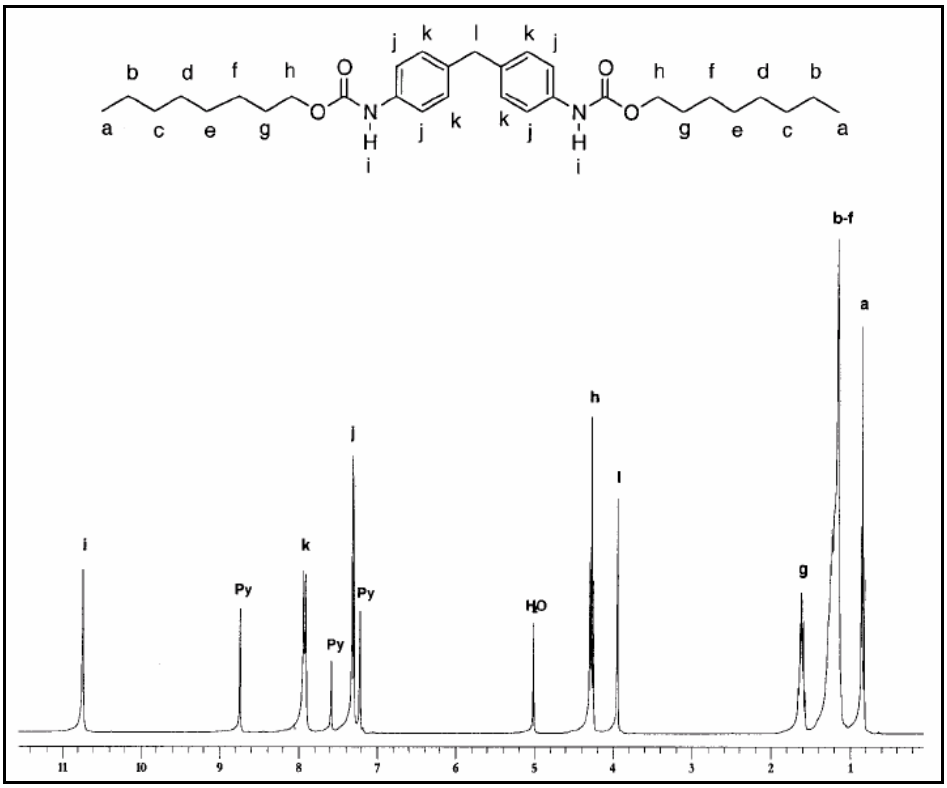


Figura 14 – Espectro de ^{1}H RMN do Aditivo 2 em piridina (Py) [44]

3.2.2 – Misturas

Foram realizadas misturas de 1, 2, 5 e 10% em massa de cada aditivo com o TPU. O TPU puro também foi processado. As misturas foram realizadas em um reômetro de torque instrumentado (Figuras 15 e 16), com rotores tipo “roller” a 200ºC e 60 rpm, durante 10 min. A câmara de mistura com os rotores apresentou um volume livre de aproximadamente 75 cm^3; a massa total de cada mistura foi de 50g, sendo registrados os dados de tempo, torque e temperatura. Uma amostra contendo 2% de Aditivo 2 também foi misturada em um reômetro de torque comercial (Haake Rheomix 600, Thermo Electron Corporation), com o objetivo de comparar o comportamento da mistura nos diferentes reômetros. Para a mistura no reômetro comercial, também foram utilizados rotores tipo “roller”, 200°C, 60 rpm, 10 min de mistura, e 50g de amostra.

Figura 15 – Reômetro de torque instrumentado

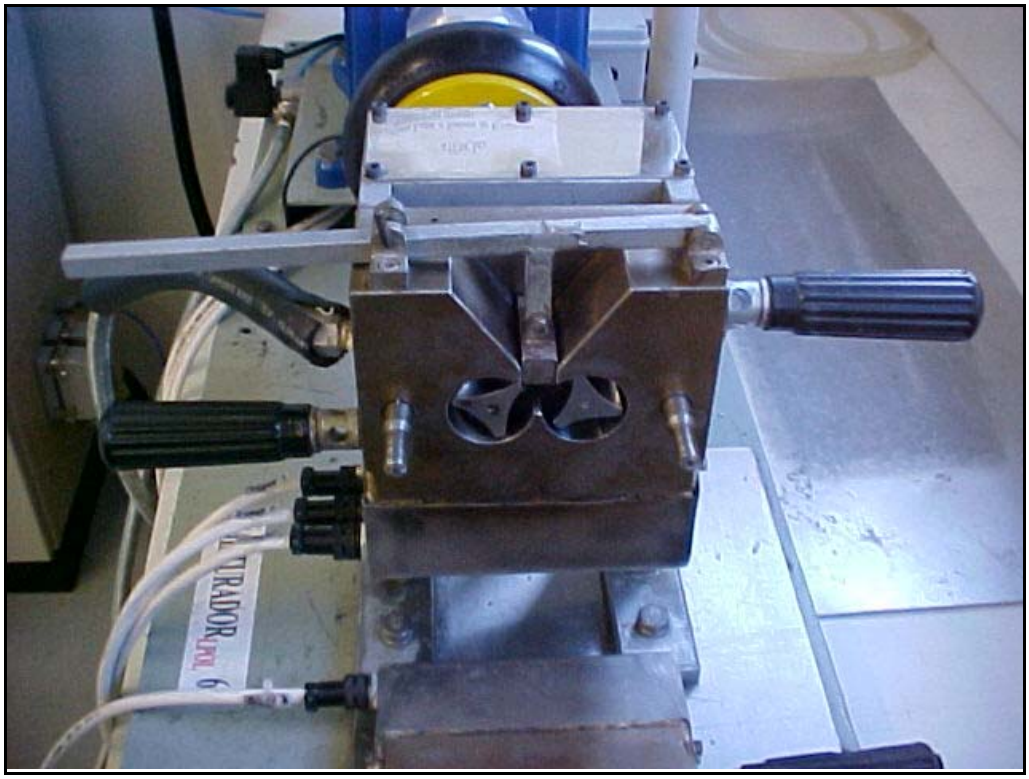


Figura 16 – Câmara de mistura do reômetro de torque instrumentado

Foram realizadas cinco misturas para cada formulação. Após a realização das misturas, as mesmas passaram por um processo de moagem em um moinho de facas (MA580, Marconi), e então foram secas a 90°C por 24h em estufa a vácuo, antes da realização das análises de DSC, reometria capilar e moldagem das placas para os ensaios mecânicos.

3.2.3 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Nicolet Impact 400) foram obtidas a partir da média de 32 varreduras, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}, com resolução de 4 cm^{-1}. Para a análise dos oligômeros, foram confeccionadas pastilhas de brometo de potássio (KBr) com os aditivos. Para as análises do TPU virgem e do TPU processado, foram obtidos filmes a partir da dissolução da amostras em DMF (aproximadamente 1% de polímero em massa). O solvente foi extraído submetendo as amostras a 60°C em estufa com circulação de ar por aproximadamente 48h; após este processo, as amostras foram transferidas para uma estufa a vácuo durante 24h, na mesma temperatura.

3.2.4 – Determinação dos parâmetros de solubilidade

Para verificar a compatibilidade entre os domínios rígidos de TPU e dos aditivos, foram determinados os parâmetros de solubilidade (δ) destes componentes, utilizando-se a teoria de contribuição de grupos, citada na literatura [46]. Para a determinação do parâmetro de solubilidade dos segmentos rígidos foi suposto que estes segmentos são ideais, ou seja, são formados por duas unidades de MDI e uma unidade de 1,4-butanodiol como extensor de cadeia [7].

3.2.5 – Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA, Shimadzu TGA-50) para os aditivos e para o TPU virgem foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 20 °C·min^{-1}, na faixa de temperatura de 20 - 730°C, em atmosfera de nitrogênio a um fluxo de 50 mL·min^{-1}. A massa utilizada para cada amostra foi de aproximadamente 10 mg.

3.2.6 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Nas análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC, Shimadzu DSC-50) dos aditivos, primeiramente as amostras foram aquecidas a uma taxa de aquecimento de 40 °C·min^{-1} até 200°C, e mantidas nesta temperatura durante dois minutos; os aditivos foram então resfriados a uma taxa de resfriamento de -20 °C·min^{-1} até 0°C. Este processo foi realizado com o objetivo de eliminar a história termo-mecânica dos aditivos. Em seguida, as amostras foram resfriadas até -80°C, e então aquecidas a uma taxa de 20 °C·min^{-1} até 200°C. A atmosfera utilizada para estes ensaios foi nitrogênio, a um fluxo de 50 mL·min^{-1}. A massa utilizada para cada amostra foi de aproximadamente 10 mg. O equipamento foi previamente calibrado com padrões de índio e zinco.

As análises de DSC do TPU, bem como aquelas das misturas de TPU com os aditivos, foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 20 ºC·min^{-1}, na faixa de temperatura de -50ºC a 250ºC, em atmosfera de nitrogênio a 50 mL·min^{-1}. A massa utilizada para cada amostra foi de aproximadamente 10 mg.

3.2.7 – Análise termo-dinâmico-mecânica (DMTA)

As análises termo-dinâmico-mecânicas (DMTA, TA Instruments DMA 2980) foram realizadas em barras de aproximadamente 17,0 x 12,0 x 3,3 mm, cortadas a partir de placas moldadas 200°C por 5 minutos. Para a realização das análises, foi utilizado o modo de multi-freqüência, com garras do tipo "single cantilever", a uma taxa de aquecimento de 5 $°C \cdot min^{-1}$, na faixa de temperatura de -100°C até 100°C. A freqüência utilizada foi de 1Hz, a uma amplitude de 10 µm, em atmosfera de ar.

Através das análises de DMTA, foram obtidas curvas de módulo de armazenamento (E') e de módulo de perda (E'') em função da temperatura. As temperaturas de transição vítrea (T_g) da fase flexível das amostras foram obtidas na temperatura onde o módulo de perda (E'') apresentou valor máximo.

3.2.8 – Reometria capilar

As análises de reometria capilar (Galaxy III 9052, Kayeness) foram realizadas a 210ºC. Ensaios em temperaturas maiores (220°C) não foram satisfatórios devido à presença de bolhas no capilar formado. Foi utilizado um capilar com razão entre comprimento e diâmetro (L/D) igual a 20. O procedimento seguiu a norma ASTM D 3895 – 96 [47]. As taxas de cisalhamento pré-determinadas foram de aproximadamente 10, 20, 50, 100, 200, 500 e $1000s^{-1}$. Foram utilizadas as correções de atrito no barril e de Rabinowitsch para os dados obtidos [47].

Para a determinação da viscosidade intrínseca do fundido ($[\eta]$) e da estabilidade da viscosidade do fundido (κ), foram obtidos valores de viscosidade em diferentes tempos de residência no reômetro capilar, em condições idênticas de taxa de cisalhamento e temperatura. Através de um gráfico de viscosidade em função do tempo de residência, os pontos obtidos foram lineares. A viscosidade intrínseca do fundido e a estabilidade da viscosidade do fundido de cada amostra foram obtidas a partir dos valores do intercepto e do coeficiente angular das retas, respectivamente [47].

3.2.9 – Dureza

Os ensaios de dureza Shore D (GS-720G, Teclock) foram realizados segundo norma ASTM D 2240 – 97 [48], em placas moldadas em uma prensa com aquecimento (Schulz) a 200°C durante 5 minutos, a uma pressão de aproximadamente 5 MPa. Também foram moldadas placas em temperaturas de 210 e 220°C; porém, estas placas apresentaram elevada quantidade de bolhas de gás, impossibilitando a utilização destas na realização dos ensaios mecânicos.

3.2.10 – Ensaios de resistência à tração

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados segundo norma ASTM D 638 – 99 [49], a uma taxa de deformação de 500 $mm.min^{-1}$. Os corpos de prova (ASTM D638 – 99, tipo IV) foram cortados a partir de chapas (155 x 145 x 3 mm) moldadas em uma prensa com aquecimento (Schulz) a 200°C durante 5 minutos, a uma pressão de aproximadamente 5 MPa. Foram analisados o módulo de elasticidade em tração, a resistência à tração na ruptura, o alongamento na ruptura e a tensão de tração no escoamento deslocada (o deslocamento especificado neste trabalho foi de 20%).

A tensão de tração no escoamento deslocada é empregada em materiais que não possuem um ponto de escoamento nítido, e é a tensão de tração na qual a deformação excede, por uma quantidade especificada (deslocamento), uma extensão da região elástica da curva tensão *vs* deformação (Figura 17).

Na Figura 17, a tensão de tração no escoamento deslocada é o ponto "*r*". A deformação percentual que caracteriza este deslocamento deve vir juntamente com o valor da tensão de tração no escoamento deslocada (deslocamento *OM* da Figura 17) [49, 50].

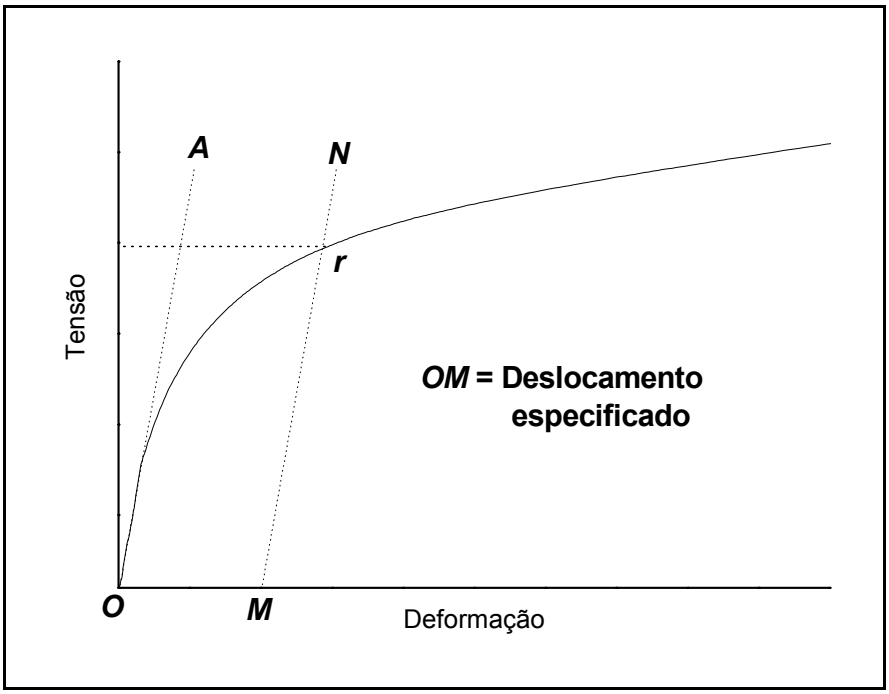


Figura 17 – Determinação da tensão de tração no escoamento deslocada [49, 50]

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – MISTURAS

A Figura 18 apresenta as curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento para a mistura contendo 2% de Aditivo 2, realizada nos diferentes reômetros de torque utilizados.

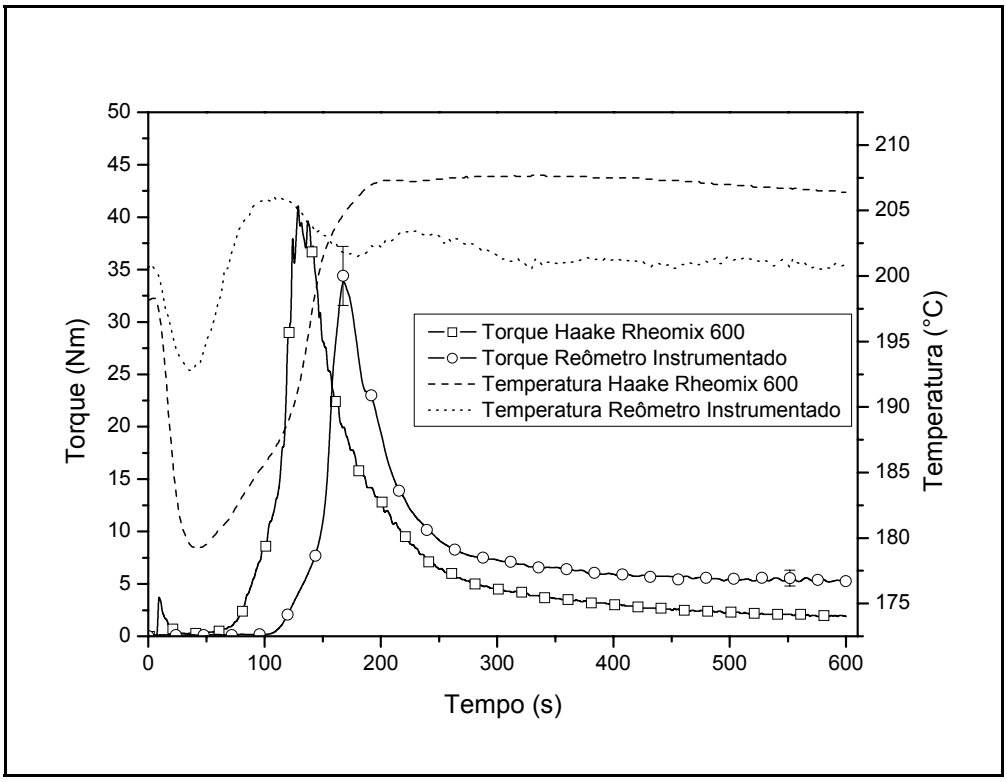


Figura 18 – Comportamento da mistura com 2% de Aditivo 2 nos diferentes reômetros de torque

Foi observado que o valor de torque máximo, relacionado à fusão dos grânulos de TPU [8], foi maior para a amostra misturada no reômetro Haake do que para o reômetro instrumentado. Este comportamento está relacionado ao maior volume da câmara de mistura do reômetro instrumentado (aproximadamente 75 cm^3), comparado àquele do reômetro Haake (69 cm^3), o que pode ter reduzido o cisalhamento durante o processo de fusão dos grânulos, reduzindo assim o valor de torque máximo. Além disso, o reômetro Haake apresentou um menor tempo para a obtenção do valor de torque máximo do que o reômetro instrumentado. Provavelmente, houve um maior cisalhamento da amostra, o que provocou um

aquecimento mais rápido da amostra, fazendo com que esta apresentasse um menor tempo de amolecimento e fusão.

A redução de temperatura, no início dos processos de mistura, foi mais acentuada para o reômetro Haake do que para o reômetro instrumentado. Provavelmente, o menor volume da câmara de mistura do reômetro Haake promoveu uma maior área de contato entre a amostra e as paredes do equipamento, o que aumentou a taxa de transferência de calor entre o equipamento e a amostra, reduzindo a temperatura do equipamento. Esta diferença no comportamento térmico observado no início das curvas de mistura também pode estar associada a diferenças no projeto de cada equipamento.

A Figura 18 mostra também que, após o processo de fusão das amostras, o valor de torque após o término do pico de carregamento para o reômetro Haake é menor do que aquele encontrado no reômetro instrumentado. Este comportamento pode estar associado a maior taxa de cisalhamento encontrada no reômetro Haake, com relação àquela do reômetro instrumentado. Esta maior taxa de cisalhamento levou a um aumento na temperatura, bem como promoveu uma redução na viscosidade (as amostras apresentaram comportamento pseudoplástico), o que reduziu o valor de torque. De forma complementar, foi observado que a temperatura dos processos de mistura foi maior no reômetro Haake do que no reômetro instrumentado, provavelmente devido à maior taxa de cisalhamento encontrada neste equipamento.

A Figura 19 apresenta o comportamento do torque em função do tempo de mistura para o TPU puro e para as amostras contendo o Aditivo 1. Foi observado que o TPU puro apresentou dois picos na curva de torque, em tempos distintos. O primeiro pico de carregamento, de menor intensidade, pode estar relacionado a um empacotamento inicial dos grânulos adicionados, ainda no estado sólido. Já o segundo pico de torque está relacionado à fusão dos grânulos [8], onde ocorreu a deformação e o fluxo (escoamento cisalhante) do material.

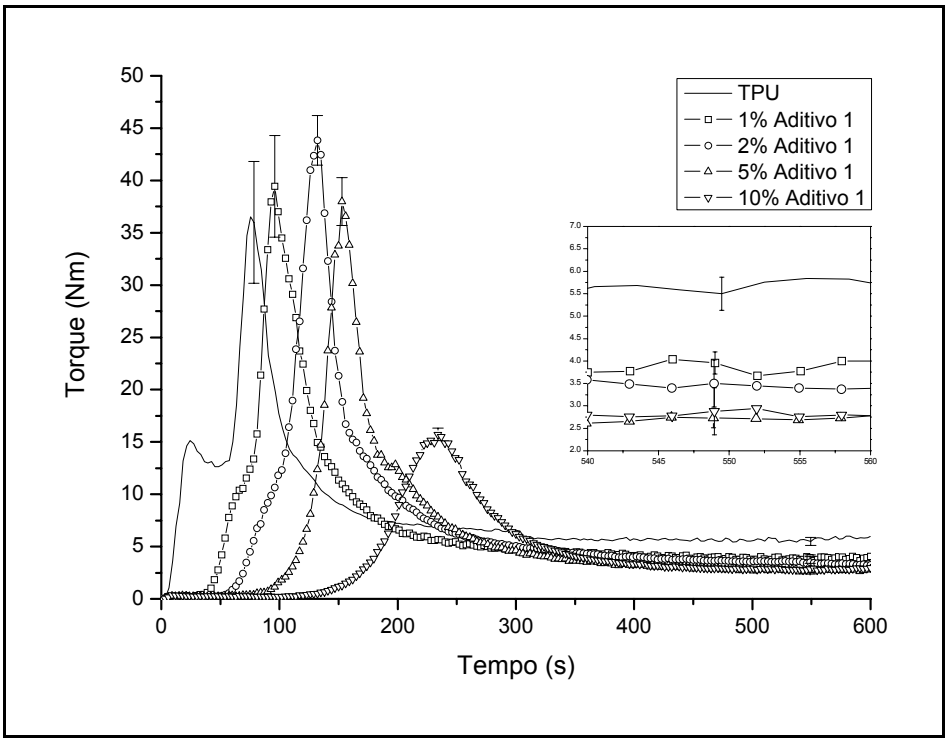


Figura 19 – Torque *vs* tempo para as misturas contendo o Aditivo 1 (T = 200°C, 60 rpm)

As misturas com 1 e 2% de Aditivo 1 também apresentaram dois picos de carregamento, porém sobrepostos, também relacionados ao empacotamento e fusão dos grânulos. Para estas amostras, o primeiro pico de torque foi menor do que aquele observado para o TPU provavelmente devido a um efeito lubrificante do aditivo sobre os grânulos do TPU. Uma vez que a temperatura de fusão do Aditivo 1 é significativamente menor do que a temperatura utilizada no processo de mistura, o Aditivo 1 fundiu-se rapidamente, formando uma camada lubrificante sobre os grânulos de TPU ainda sólidos. Este efeito facilitou o empacotamento dos grânulos de TPU no início do processo de mistura, reduzindo a intensidade do primeiro pico de torque observado no processamento do TPU puro. Amostras com 5 e 10% de Aditivo 1 não apresentaram este primeiro pico de carregamento, devido ao efeito lubrificante do aditivo.

A Figura 19 também mostrou que a incorporação e o aumento na quantidade de Aditivo 1 até 5% em massa não promoveu uma modificação significativa nos valores de torque máximo das misturas, considerando-se os desvios-padrão encontrados nestes pontos. Porém, a mistura com 10% de Aditivo 1 apresentou uma redução significativa no valor de torque máximo, em relação às demais misturas com o Aditivo 1 e ao TPU puro. Este comportamento pode estar associado à redução na

quantidade de TPU, o que reduziu o torque durante o processo de fusão devido à menor quantidade de grânulos de TPU que apresentaram fusão. Além disso, este comportamento também pode estar relacionado com o processo de fusão gradual dos grânulos de TPU devido a um maior tempo de residência no equipamento, o que pode reduzir o torque devido a um menor esforço necessário para promover o fluxo do material.

A partir da Figura 19, também foi observado que a incorporação e o aumento na quantidade de Aditivo 1 deslocou o pico de torque máximo para tempos maiores. Este comportamento pode estar relacionado a um efeito lubrificante do aditivo, o que facilitou o escorregamento tanto entre a parede do equipamento e os grânulos de TPU sólidos, quanto entre os próprios grânulos de TPU. Quanto maior a quantidade de aditivo, maior o efeito lubrificante e, portanto, maior o tempo para que houvesse a fusão e o fluxo do TPU. Como a incorporação e o aumento da quantidade de Aditivo 1 reduziu o cisalhamento do material e, portanto, reduziu a taxa de aquecimento da mistura, os grânulos de TPU necessitaram de um maior tempo para apresentar fusão e fluxo.

O detalhe da Figura 19 apresenta o comportamento das misturas contendo o Aditivo 1 e do TPU puro, na região onde o torque tende a um equilíbrio. Os valores de desvio-padrão apresentados no detalhe foram obtidos a partir dos valores de torque no intervalo entre 500 e 600 s. Foi observado que o TPU puro apresentou um valor de torque estabilizado superior àquele encontrado para as misturas com o Aditivo 1. Com o aumento da quantidade de Aditivo 1, houve uma tendência de redução no valor de torque estabilizado; porém, os desvios-padrão encontrados para as misturas com o Aditivo 1 mostram que existem pequenas diferenças entre os valores de torque estabilizado das misturas com 1% e com 2% de Aditivo 1, e que os valores de torque estabilizado são praticamente idênticos para as misturas com 5% e 10% de Aditivo 1. O comportamento observado está relacionado a um efeito lubrificante do aditivo sobre as moléculas do TPU. Este efeito lubrificante aparentemente não é significativo com o aumento na quantidade do Aditivo 1 de 5% para 10%. A redução nos valores de torque estabilizado das misturas com a incorporação e o aumento da quantidade de Aditivo 1 também pode estar associada à dissociação de grupos uretano presentes no aditivo, o que reduziu a viscosidade e, portanto, os valores de torque.

A Figura 20 apresenta o comportamento do torque em função do tempo de mistura para o TPU puro e para as amostras contendo o Aditivo 2. Foi observado que o TPU puro apresentou dois picos na curva de torque, em tempos distintos; prováveis causas para estes eventos foram anteriormente discutidas. Semelhantemente ao comportamento apresentado pelo Aditivo 1, o primeiro pico de torque foi observado para as misturas com até 2% de Aditivo 2, porém apresentaram menor intensidade e sobrepostos ao pico de torque máximo; as misturas com 5 e 10% de Aditivo 2 não apresentaram o primeiro pico de carregamento. Estes comportamentos estão relacionados ao efeito lubrificante do aditivo sobre os grânulos do TPU.

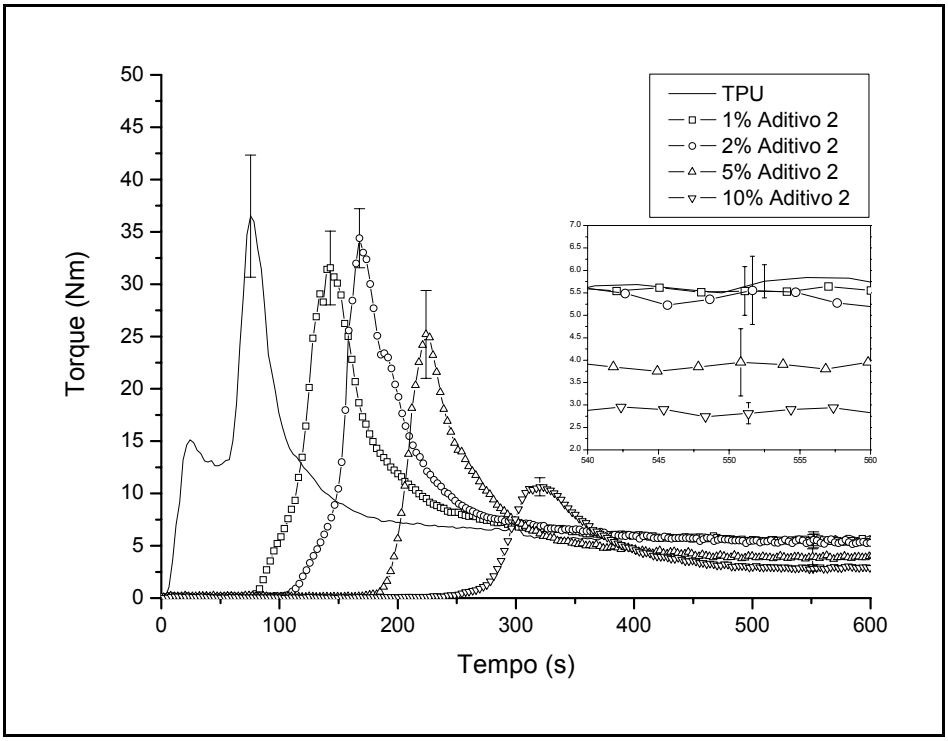


Figura 20 – Torque *vs* tempo para as misturas contendo o Aditivo 2 (T = 200°C, 60 rpm)

As misturas com o Aditivo 2 não apresentaram modificação significativa no valor de torque máximo com a incorporação de até 2% de aditivo; já a incorporação e 5% e 10% do Aditivo promoveu uma redução gradual no valor de torque máximo. Esta redução no valor de torque máximo pode estar associada à redução na quantidade de TPU, bem como pode estar relacionada a um processo de fusão gradual dos grânulos de TPU, conforme anteriormente descrito. Também foi observado que a incorporação e o aumento na quantidade de Aditivo 2 deslocou os

picos de torque máximo para tempos maiores. Da mesma forma que o Aditivo 1, o Aditivo 2 atuou como um lubrificante, ocasionando um aumento nos tempos de fusão dos grânulos de TPU e, portanto, nos tempos de torque máximo.

O detalhe da Figura 20 apresenta o comportamento das misturas contendo o Aditivo 2 e do TPU puro, na região de torque estabilizado. Diferentemente do comportamento observado nas misturas com o Aditivo 1, foi observado que o TPU puro apresentou um valor de torque estabilizado praticamente equivalente àqueles encontrados para as misturas contendo 1 e 2% de Aditivo 2. Portanto, a incorporação de até 2% do Aditivo 2 não teve um efeito de lubrificação entre as cadeias de TPU, provavelmente devido à menor compatibilidade deste aditivo com os segmentos rígidos do TPU, permitindo a formação de ligações de hidrogênio entre os segmentos rígidos mesmo no estado fundido, o que dificultou o escoamento das cadeias de TPU.

O aumento da quantidade de Aditivo 2 em níveis acima de 2% (de 5 a 10% em massa) promoveu uma redução gradual nos valores de torque estabilizado. A incorporação do Aditivo 2 em quantidades maiores do que 2% pode ter facilitado o deslizamento entre a parede do equipamento e a mistura, bem como pode estar relacionada com a redução na quantidade de TPU. Além disso, pode ter havido uma redução no torque estabilizado devido a um aumento na quantidade de compostos provenientes da dissociação de grupos uretano do aditivo, com o aumento da quantidade de Aditivo 2.

A Tabela 2 apresenta os valores de torque máximo, tempo no valor de torque máximo, e torque estabilizado das misturas estudadas. Comparando-se as misturas contendo a mesma quantidade de aditivos, porém com tipos diferentes de aditivo, foi observado que os valores de torque máximo das misturas com o Aditivo 1 foram maiores do que aqueles das misturas com o Aditivo 2. Também foi observado que os tempos nos quais as misturas contendo o Aditivo 2 apresentaram o torque máximo foram maiores do que os tempos de torque máximo observados para as misturas contendo o Aditivo 1.

Tabela 2 – Valores de torque máximo, tempo no torque máximo e torque estabilizado das misturas

Amostra	Torque Máximo (Nm)		Tempo no Torque Máximo (s)		Torque estabilizado (Nm)	
	Média	**Desvio Padrão**	**Média**	**Desvio Padrão**	**Média**	**Desvio Padrão**
TPU puro	41,6	5,8	77,0	5,1	5,8	0,4
1% Aditivo 1	47,3	4,9	103,2	8,4	3,8	0,2
2% Aditivo 1	53,3	2,4	124,8	8,1	3,5	0,5
5% Aditivo 1	40,1	2,3	153,6	4,9	2,8	0,2
10% Aditivo 1	17,8	0,6	226,8	15,4	2,9	0,5
1% Aditivo 2	40,2	3,5	142,5	11,2	5,3	0,5
2% Aditivo 2	43,9	2,8	174,9	12,5	5,6	0,8
5% Aditivo 2	26,7	4,2	221,7	6,2	3,9	0,7
10% Aditivo 2	11,9	0,9	317,5	12,1	3,0	0,2

Provavelmente, o Aditivo 2 pode ter atuado de forma mais eficiente como lubrificante entre os grânulos de TPU e a parede do equipamento, antes da fusão do TPU, com relação ao Aditivo 1. A lubrificação externa promovida pelo Aditivo 2 reduziu tanto o cisalhamento quanto o aquecimento do material devido ao cisalhamento, o que deslocou o pico de torque máximo para tempos maiores. A redução no cisalhamento também pode ser a causa das misturas com o Aditivo 2 apresentarem menores valores de torque máximo do que as misturas com o Aditivo 1. Como os grânulos de TPU das misturas com o Aditivo 2 permaneceram mais tempo dentro do equipamento antes de fundir, estes grânulos podem ter apresentado um processo de fusão mais uniforme, uma vez que deve ter havido uma menor variação entre a temperatura dos grânulos (ou seja, não haviam grânulos com temperaturas muito maiores do que outros, o que pode ter ocorrido nas misturas com o Aditivo 1). Grânulos de TPU com temperaturas maiores devem exibir menor resistência ao fluxo e, assim, os valores de torque máximo podem ser reduzidos.

Comparando-se os valores de torque estabilizado das amostras contendo os diferentes aditivos, foi observado que a incorporação de até 2% de Aditivo 1 apresentou valores significativamente menores do que aqueles encontrados para as misturas com até 2% de Aditivo 2. Como o Aditivo 2 não apresentou um efeito acentuado de lubrificação entre as cadeias de TPU, somente com a incorporação de maiores quantidades de Aditivo 2 foram obtidos valores de torque estabilizado semelhantes àqueles encontrados nas misturas com menores quantidades de Aditivo 1.

4.2 – ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos nas análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier para o TPU virgem e para os oligouretanos sintetizados. A presença de bandas de absorção típicas para os poliuretanos foram observadas em todos os espectros: absorção a aproximadamente 3320 cm^{-1}, associada à deformação de N-H de grupos uretano [9, 16, 46, 51]; absorção em 3045 cm^{-1}, associada a estiramentos de grupos C-H em aromáticos; absorção em 2960 cm^{-1}, associada a grupos CH_2 alifáticos [52]; absorção a 1730 – 1700 cm^{-1}, associada a grupos C=O presentes nos grupos uretano e éster [16, 46, 51]; absorção a 1600 cm^{-1}, associada a C=C em aromáticos; absorção a 1530 cm^{-1}, associada à deformação de N-H de grupos uretano [46]; absorção a 1230 cm^{-1}, associada a grupos C-O e COO; e absorção a 1070 cm^{-1}, associada a grupos C-O [46].

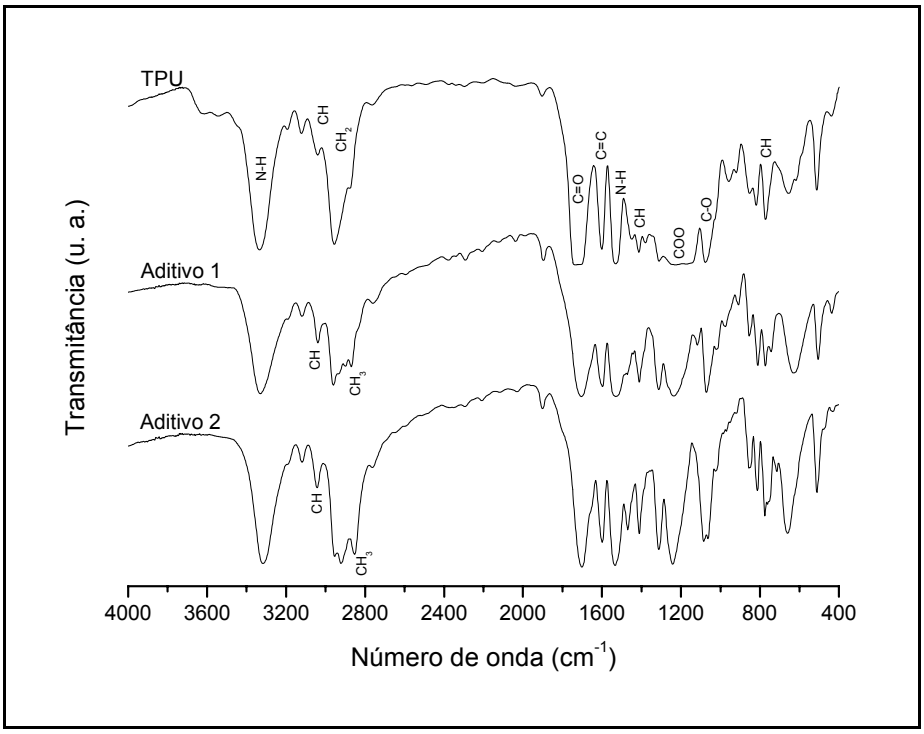


Figura 21 – FTIR do TPU virgem e dos oligouretanos sintetizados

Segundo Corish [52], a vibração de NH a aproximadamente 3300 cm^{-1}, a banda de amida I (deformação axial de C=O) presente na forma de ombro a aproximadamente 1695 cm^{-1}, e a absorção de amida II (deformação angular de NH) a aproximadamente 1540 cm^{-1} habilitam ao polímero ser identificado como um poliuretano. Todas estas bandas foram observadas tanto no TPU quanto nos aditivos sintetizados. A partir da análise de compostos-modelo, isto é, diuretanos obtidos pela reação de diisocianatos com excesso de um álcool monofuncional, duas outras bandas podem ser associadas aos grupos uretano. Estas ocorrem a aproximadamente 1300 e 1230 cm^{-1}, e estão provavelmente relacionados a vibrações de C-O e C-O-C [52]. Estas duas bandas podem ser claramente observadas nos espectros dos oligouretanos sintetizados neste trabalho.

No espectro obtido para o TPU, foi observada a presença de absorções a 3700 – 3580 cm^{-1} e 940 cm^{-1}; estas absorções podem estar associadas à presença de grupos OH que não reagiram, provenientes do poliol ou do extensor de cadeia utilizados na síntese do TPU. A região de absorção entre 3700 e 3580 cm^{-1} está relacionada à presença de grupos OH, enquanto a absorção em 940 cm^{-1} pode estar relacionada à deformação angular de OH livres [51]. Estas bandas não se mostraram significativas nos espectros dos aditivos, indicando que o excesso de álcool adicionado durante a síntese dos oligouretanos foi removido com sucesso.

A banda de absorção próxima a 3460 cm^{-1} também pode estar associada a grupos NH livres (grupos NH que não realizam ligações de hidrogênio intermoleculares) [9, 53]. A absorção nesta região foi observada somente para o TPU, indicando que os aditivos apresentaram maior grau de organização do que o TPU, devido à menor massa molar. Também foi observado que o TPU apresentou uma absorção relativamente larga em 1230 cm^{-1}, indicando que o poliol utilizado em sua síntese era baseado em poliéster [46]. Não foi observada nenhuma absorção significativa a 2270 cm^{-1} em nenhum espectro, indicando a inexistência de grupos NCO livres nos materiais estudados.

A banda de absorção a 1730 cm^{-1} está relacionada a grupos C=O não associados; os grupos C=O que realizam ligações de hidrogênio apresentam uma segunda banda em uma freqüência menor (1700 cm^{-1}) [16, 17]. Segundo Seymour e colaboradores [16], estudos precisos sobre o deslocamento destas bandas não podem ser realizados em poliuretanos de poliéster, devido à superposição de quatro picos mal caracterizados nesta região (pode haver grupos C=O associados ou não

tanto do grupo uretano quanto do grupo éster proveniente do poliol). Na Figura 21, observa-se uma absorção larga entre 1730 e 1700 cm^{-1}, no espectro do TPU, evidenciando que nem todos os grupos C=O realizaram ligações de hidrogênio; já para os aditivos, o pico de absorção se concentrou próximo a 1700 cm^{-1}, indicando que a maior parte dos grupos C=O presentes nos grupos uretano realizaram ligações de hidrogênio. A ausência de um pico de absorção na região de 3460 cm^{-1}, relacionada à presença de grupos NH livres, também é indicativo de que os aditivos realizaram grande quantidade de ligações de hidrogênio.

Nos espectros dos aditivos, foi observado que as absorções a 2960 cm^{-1} e 2870 cm^{-1}, associadas a grupos CH_3 [51], tornaram-se significativamente mais definidas em relação àquela observada para o TPU, uma vez que a quantidade em massa de grupos CH_3 presente nos aditivos é maior do que aquela encontrada no TPU. A absorção a 3045 cm^{-1}, associada a estiramentos de grupos C-H em aromáticos, também se tornou mais definida nos aditivos do que no TPU, devido à maior quantidade em massa de anéis aromáticos presentes nos oligouretanos em relação ao TPU. Também foi observado que a região de absorção entre 1300 cm^{-1} e 1050 cm^{-1} se apresentou mais definida para os aditivos do que para o TPU. O TPU apresenta grupos éster no poliol, o que contribui para o alargamento da absorção na faixa citada, enquanto os oligouretanos utilizados possuem somente terminações em hidrocarbonetos, estando as absorções nesta região, para os aditivos, associadas somente aos grupos C=O e C-O dos grupos uretano.

Conforme esperado, foi observado que os espectros dos oligouretanos apresentaram elevada semelhança entre si. Algumas diferenças significativas podem ser observadas na região de absorção entre 2960 e 2870 cm^{-1}, associada com os grupos CH_2 e CH_3; com o aumento da cadeia alifática do álcool utilizado na síntese do Aditivo 2, a mobilidade dos grupos CH_2 e CH_3 provavelmente apresentou um aumento significativo, o que modificou as bandas associadas a estes grupos.

A Figura 22 apresenta os espectros de FTIR para o TPU processado e o TPU virgem. Os espectros apresentaram bandas de absorção semelhantes, podendo-se afirmar que o processamento não induziu a nenhuma mudança significativa nos grupos químicos presentes no TPU.

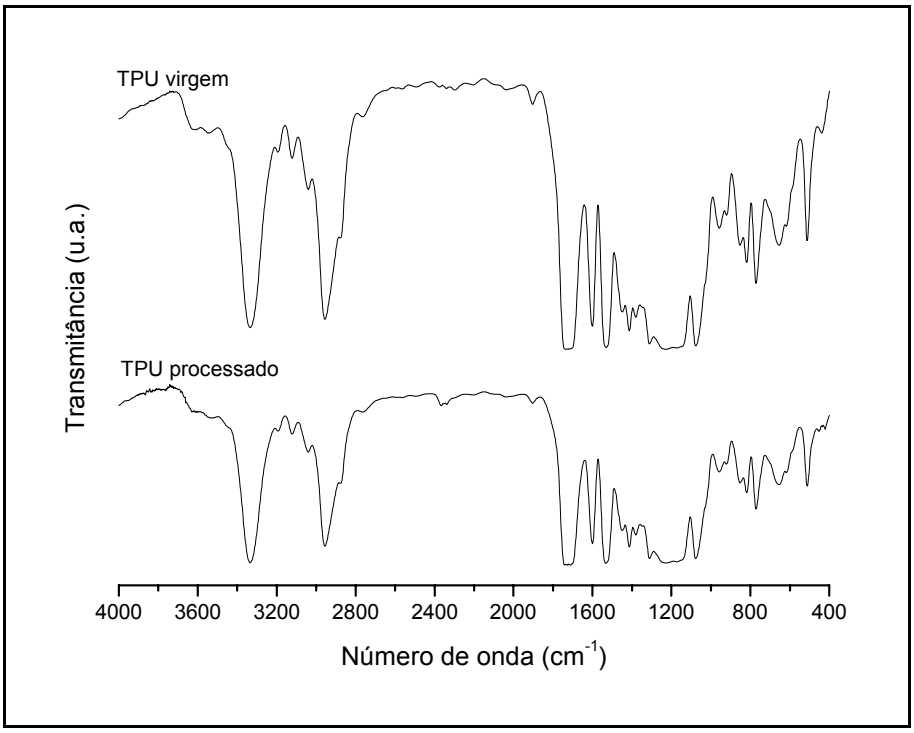
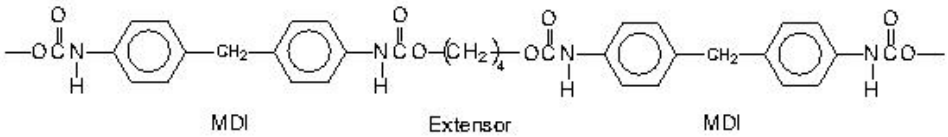
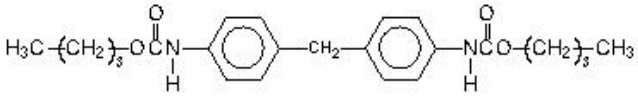
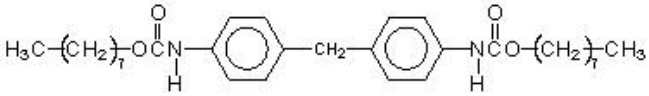


Figura 22 – FTIR do TPU virgem e do TPU processado

4.3 – PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE

Os parâmetros de solubilidade (δ) encontrados para os segmentos rígidos ideais do TPU e para os aditivos, obtidos a partir da teoria de contribuição de grupos [46], são apresentados na Tabela 3. Foi observado que o parâmetro de solubilidade encontrado para o Aditivo 1 é mais próximo do parâmetro de solubilidade dos segmentos rígidos ideais, do que o parâmetro de solubilidade encontrado para o Aditivo 2, indicando que o Aditivo 1 apresenta maior compatibilidade com os segmentos rígidos do TPU do que o Aditivo 2.

Tabela 3 – Parâmetros de solubilidade do segmento rígido ideal e dos aditivos

Estrutura	**Parâmetro de solubilidade ($Cal^{1/2}.cm^{-3/2}$)**
Segmento rígido ideal do TPU  MDI Extensor MDI	12,5
Aditivo 1  Butanol-**1** MDI Butanol-**1**	10,4
Aditivo 2  Octanol-1 MDI Octanol-1	9,8

4.4 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Figura 23 apresenta o termograma de TGA para o Aditivo 1. A partir dos resultados da primeira derivada da curva de perda de massa (DTG), foi observado que este aditivo apresentou dois estágios distintos de perda de massa, sendo que o primeiro estágio apresentou o início ("onset") a aproximadamente 290°C com 59,0% de perda de massa, e o segundo estágio apresentou início a aproximadamente 540°C, com 8,1% de perda de massa.

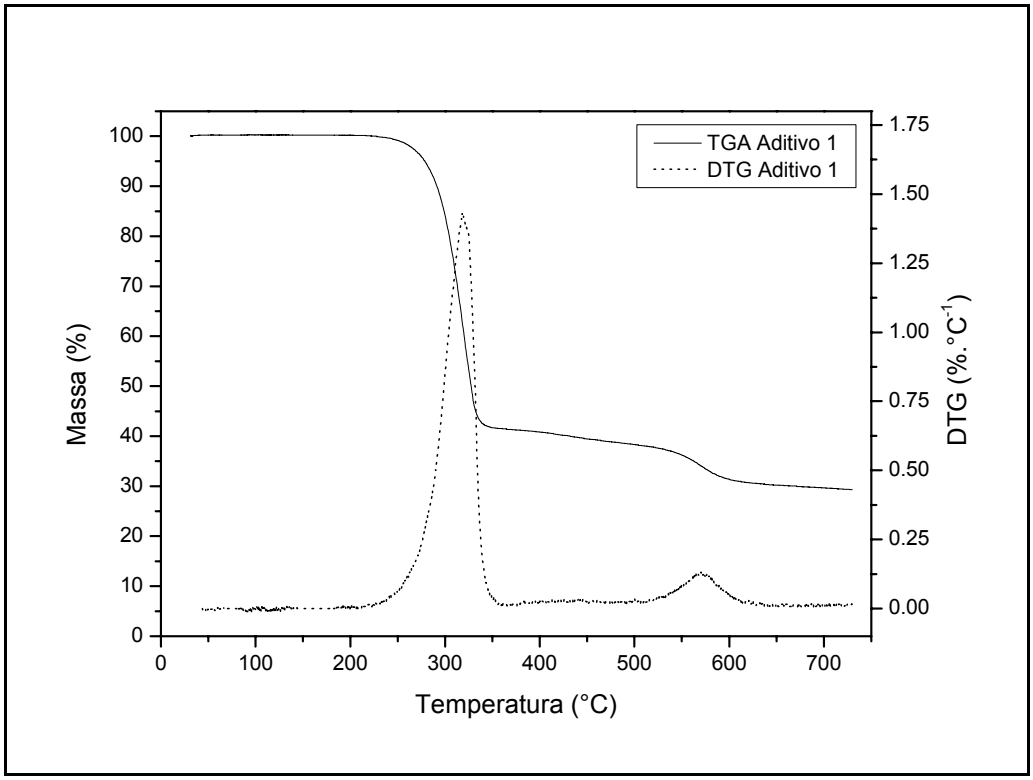


Figura 23 – Termograma de TGA para o Aditivo 1

A Figura 24 apresenta o termograma de TGA para o Aditivo 2. O Aditivo 2 também apresentou dois estágios distintos de perda de massa, sendo que o "onset" do primeiro estágio de degradação iniciou em uma temperatura de aproximadamente 310°C com 83,6% de perda de massa, e o segundo estágio apresentou "onset" a aproximadamente 560°C e contou com 4,9% de perda de massa.

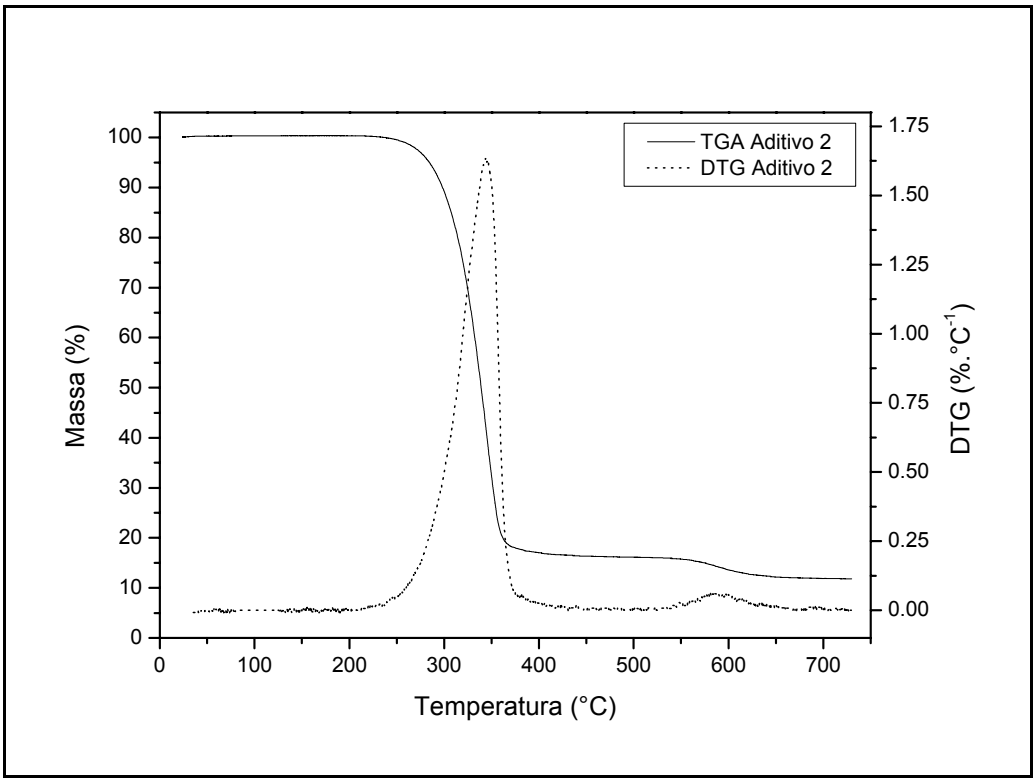


Figura 24 – Termograma de TGA para o Aditivo 2

A modificação do álcool utilizado na síntese dos aditivos afetou o comportamento de degradação. O aumento na cadeia carbônica do álcool deslocou a temperatura de "onset" de ambos os estágios de degradação para temperaturas superiores; este comportamento pode estar relacionado a uma maior estabilidade térmica promovida com o aumento na massa molar. Porém, o aumento da massa molar ocasionou um aumento significativo na perda de massa do primeiro estágio de degradação, e uma redução significativa na perda de massa do segundo estágio de degradação.

A perda de massa do Aditivo 1 durante o primeiro estágio de degradação (aproximadamente 59,0%) pode estar relacionada à liberação de substâncias provenientes da degradação do álcool e dos grupos NCO (o álcool e os grupos NCO representam aproximadamente 58,3% da massa molar do Aditivo 1). O segundo estágio de perda de massa do Aditivo 1 (aproximadamente 8,1%) pode estar associado à degradação de anéis aromáticos e conseqüente eliminação de compostos contendo carbono e hidrogênio. A massa residual para o Aditivo 1 foi de aproximadamente 29,0%, a uma temperatura de 730°C.

Diferentemente do comportamento observado para o Aditivo 1, a perda de massa do primeiro estágio de degradação para o Aditivo 2 (aproximadamente

83,6%) foi significativamente maior do que aquela esperada devido à eliminação de compostos derivados do álcool e dos grupos NCO do MDI (aproximadamente 67,5% da massa molar do Aditivo 2). Esta perda de massa pode ser indicativo que, durante o primeiro estágio de perda de massa do Aditivo 2, ocorreu a eliminação não somente de derivados do álcool e dos grupos isocianato, mas também a eliminação de compostos derivados dos anéis aromáticos do MDI. O segundo estágio de perda de massa do Aditivo 2 (aproximadamente 4,9%) pode estar associado à degradação de anéis aromáticos e conseqüente eliminação de compostos contendo carbono e hidrogênio. A massa residual do segundo estágio de degradação para o Aditivo 2 foi de aproximadamente 11,5%, a uma temperatura de 730°C. A perda de massa do segundo estágio de degradação para o Aditivo 2 foi menor do que aquela observada para o Aditivo 1, e provavelmente está relacionada à degradação de anéis aromáticos, uma vez que o Aditivo 2 tem menor percentual em massa de MDI do que o Aditivo 1. A menor perda de massa do Aditivo 1, comparada àquela apresentada pelo Aditivo 2, pode estar relacionada à formação de compostos termicamente mais estáveis durante a degradação do Aditivo 1, o que modificou as características de perda de massa dos aditivos estudados.

Lu e colaboradores [44] observaram que diuretanos de menor massa molar apresentaram maior reatividade dos grupos NCO provenientes da dissociação de grupos uretano em temperaturas menores do que diuretanos de maior massa molar. Assim, o deslocamento do “onset” de degradação do primeiro estágio de degradação dos aditivos com o aumento na massa molar do álcool pode estar relacionado a um aumento na temperatura de dissociação dos grupos uretano ou a uma redução na velocidade de dissociação dos grupos uretano. Deve ser considerado que, sob certas circunstâncias, grupos isocianato podem até mesmo reagir com outros grupos isocianato através de dimerização, trimerização, polimerização linear, e condensação com eliminação de dióxido de carbono para formar uretidinona, isocianurato, poli-1-náilon e carbodiimida, respectivamente [44]. A possibilidade de formação destes compostos durante a realização das análises termogravimétricas pode dificultar a interpretação dos estágios de degradação observados. Assim, a maior perda de massa durante o primeiro estágio de degradação observada para o Aditivo 2, com relação àquela do Aditivo 1, também pode estar relacionada à formação de compostos termicamente mais estáveis para o Aditivo 1 do que para o Aditivo 2, durante a realização das análises,.

A Figura 25 apresenta o termograma de TGA para o TPU virgem. Foi observado que o TPU apresentou dois estágios principais de perda de massa sobrepostos, iniciando ("onset") a aproximadamente 330°C. Além disso, houve uma perda de massa a uma temperatura inicial de aproximadamente 610°C; a massa residual observada a 730°C foi de aproximadamente 10,8%.

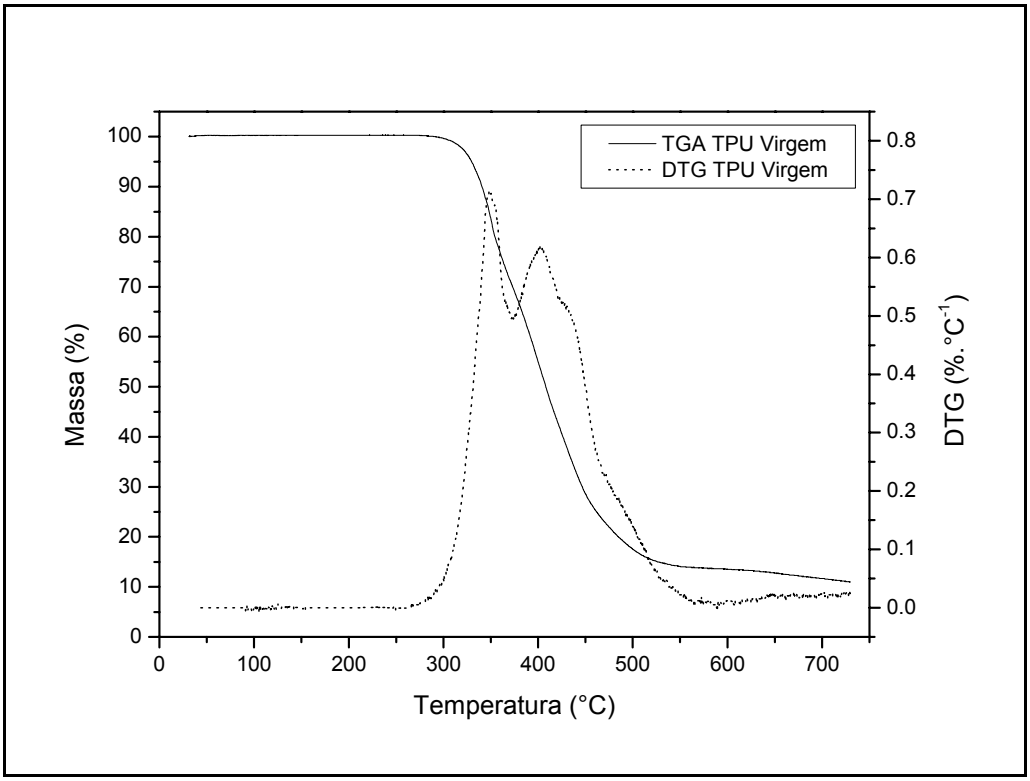


Figura 25 – Termograma de TGA para o TPU virgem

Segundo Herrera e colaboradores [32], o primeiro estágio de degradação de poliuretanos termoplásticos está associado com a degradação dos segmentos rígidos contendo os grupos uretano, e o segundo estágio de degradação está relacionado com a degradação dos segmentos flexíveis formados pelo poliol. Novamente, a perda de massa do TPU, iniciada a aproximadamente 610°C, pode estar relacionada à eliminação de compostos provenientes da degradação de anéis aromáticos do MDI.

4.5 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A Figura 26 apresenta os termogramas das análises de DSC, durante o segundo aquecimento, para os aditivos sintetizados. Foi observado que ambos oligouretanos apresentaram cristalinidade (presença de um pico endotérmico em cada curva). O Aditivo 1 apresentou uma temperatura de fusão (T_m) em 106,3°C, com entalpia de fusão de 49,5 $J \cdot g^{-1}$, e o Aditivo 2 apresentou uma T_m em 117,2°C, com entalpia de fusão de 71,8 $J \cdot g^{-1}$. Estudos anteriores relataram uma T_m de 115-119°C para o Aditivo 1, e uma T_m de 117-119°C para o Aditivo 2 [44, 45]. Diferenças nas temperaturas de fusão dos compostos citados na literatura com relação aos utilizados neste trabalho podem estar relacionadas a diferentes histórias termo-mecânicas das amostras. Ambos aditivos apresentaram pequenos desvios nas curvas de DSC, na região entre -20°C e 80°C, que podem estar associados a rearranjos morfológicos de moléculas mal-organizadas (região amorfa), e a identificação exata das temperaturas de transição não foram possíveis devido à baixa intensidade destas transições.

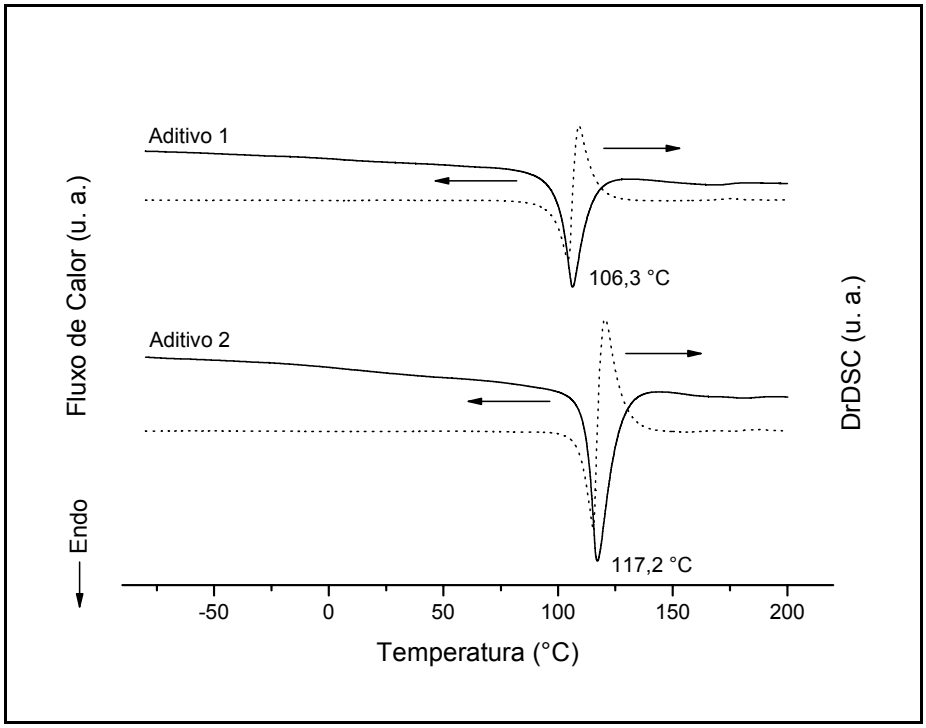


Figura 26 – Termogramas de DSC para os aditivos sintetizados

Todas as misturas entre os aditivos e o TPU, bem como o TPU virgem e processado, apresentaram quatro eventos distintos nos termogramas de DSC, durante o aquecimento, conforme demonstrado na Figura 27. Estes eventos estão relacionados, à temperatura de transição vítrea (T_g) da fase flexível (aproximadamente -20°C), a interações de curto alcance entre cristalitos da fase rígida e interações entre a fase rígida e flexível (2ª transição, entre 50 e 65°C), à T_g da fase rígida (entre 115 e 150°C), e à fusão dos cristais de TPU (entre 180 a 220°C) [9, 10, 24]. A Tabela 4 apresenta os valores obtidos a partir dos ensaios de DSC.

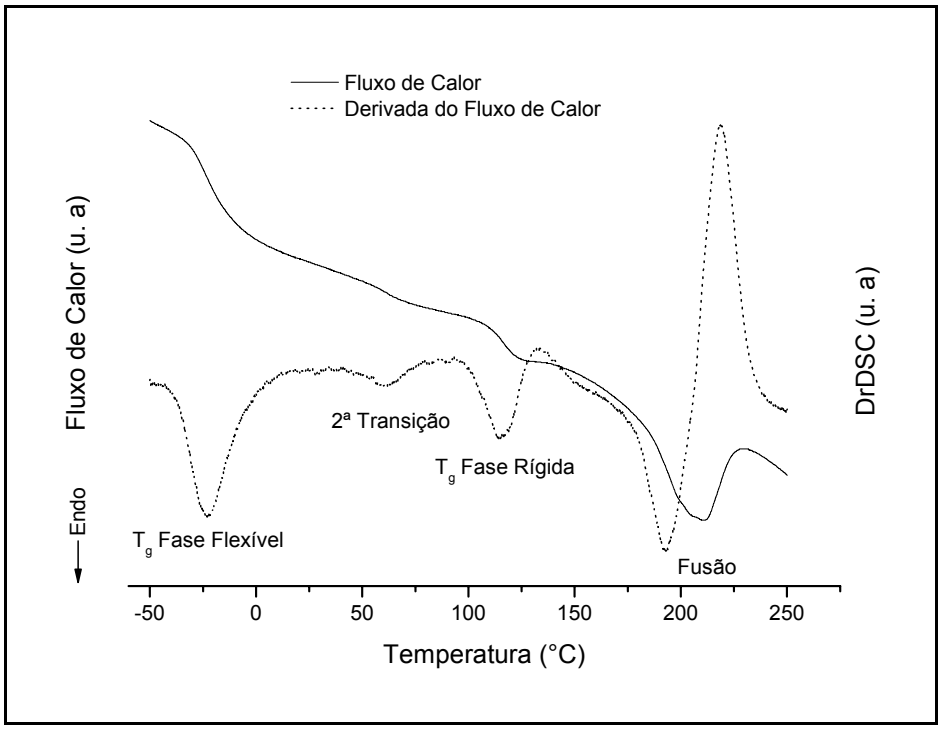


Figura 27 – Transições observadas nos termogramas de DSC para as amostras estudadas

Tabela 4 – Valores obtidos nos ensaios de DSC

Amostra	$T_{g\ DSC}$ Fase Flexível (°C)	2ª Transição (°C)	$T_{g\ DSC}$ Fase Rígida (°C)	T_m	
				Pico (°C)	ΔH ($J \cdot g^{-1}$)
TPU Virgem	-17,2	65,4	127,2	181,4	3,8
TPU Processado	-21,1	62,3	115,9	210,6	11,1
1% Aditivo 1	-22,9	53,5	136,5	208,2	10,5
2% Aditivo 1	-20,2	53,7	121,6	211,2	11,1
5% Aditivo 1	-22,0	54,2	118,2	217,1	10,6
10% Aditivo 1	-21,1	55,2	112,4	217,2	11,9
1% Aditivo 2	-23,1	58,8	118,4	207,3	11,9
2% Aditivo 2	-21,6	59,5	125,3	216,1	10,3
5% Aditivo 2	-21,9	56,2	145,1	214,2	10,3
10% Aditivo 2	-24,9	50,8	-	219,4	10,6

A Figura 28 apresenta os termogramas de DSC para as misturas com o Aditivo 1. Não foram observadas modificações significativas na T_g da fase flexível com a incorporação deste oligouretano. Porém, a adição de 1% de Aditivo 1 deslocou a T_g da fase rígida para uma temperatura superior àquelas observadas para o TPU processado e para as demais misturas com este aditivo. Com o aumento da incorporação de Aditivo 1 (de 2 a 10%), houve uma redução gradativa na T_g da fase rígida, bem como um aumento na temperatura de fusão.

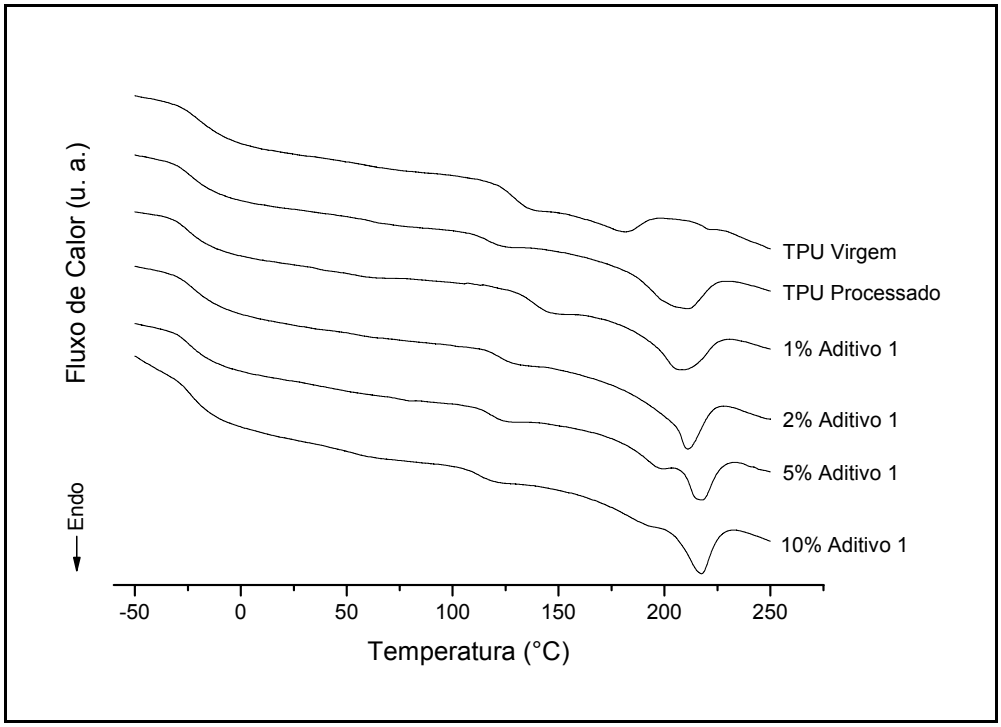


Figura 28 – Termogramas de DSC das amostras contendo o Aditivo 1

A incorporação do Aditivo 1 não alterou significativamente a T_g da fase flexível, pois este aditivo provavelmente apresentou maior interação com os segmentos rígidos do que com os segmentos flexíveis, uma vez que este aditivo e os segmentos rígidos ideais apresentam parâmetros de solubilidade próximos. Também foi observado que o valor da T_g da fase flexível observada para o TPU puro é característica de um material baseado em poliol poliéster.

A incorporação de 1% de Aditivo 1 aumentou a T_g da fase rígida, comparado ao valor de T_g apresentado pelo TPU processado, provavelmente devido a um aumento na mobilidade das cadeias durante o processo de cristalização, o que promoveu um aumento na separação de fases e a formação de domínios rígidos

mais organizados. Com a incorporação de quantidades maiores do que 2% de Aditivo 1, houve uma redução gradual na T_g da fase rígida, provavelmente devido a um efeito plastificante do Aditivo 1, o que provocou um afastamento dos segmentos rígidos entre si, aumentando a mobilidade destes segmentos. Porém, a maior mobilidade das cadeias do TPU durante o processo de cristalização levou à obtenção de um maior grau de cristalinidade, o que aumentou a entalpia de fusão (ΔH) e deslocou a T_m para temperaturas superiores (Tabela 4), em relação ao TPU virgem.

A Figura 29 apresenta os termogramas de DSC para as misturas com o Aditivo 2. Semelhantemente ao comportamento observado para o Aditivo 1, a incorporação do Aditivo 2 não alterou significativamente a T_g da fase flexível do TPU. Porém, o aumento na quantidade de Aditivo 2 até 5% em massa provocou um aumento no valor da T_g da fase rígida. A mistura com 10% de Aditivo 2 apresentou dois picos de fusão em temperaturas distintas ($T_{m\ Pico\ 1}$ = 119,7°C, $\Delta H_{Pico\ 1}$ = 2,6 J·g^{-1}; $T_{m\ Pico\ 2}$ = 219,4°C, $\Delta H_{Pico\ 2}$ = 10,6 J·g^{-1}), sendo que a T_g da fase rígida desta mistura não foi claramente identificada .

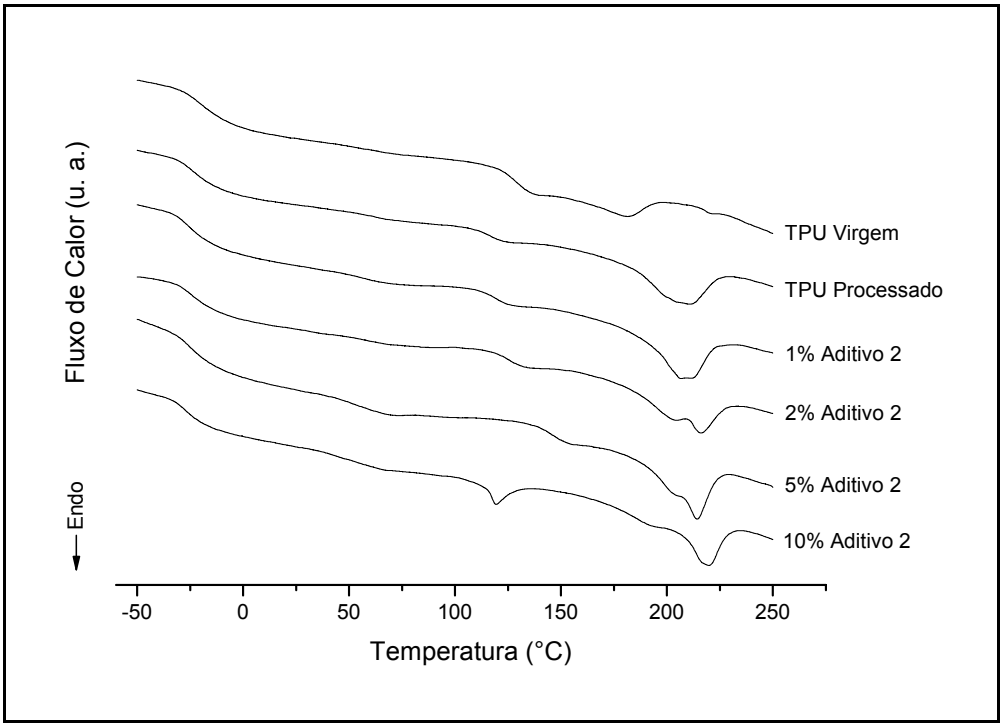


Figura 29 – Termogramas de DSC das amostras contendo o Aditivo 2

Assim como o Aditivo 1, a incorporação do Aditivo 2 não alterou a T_g da fase flexível provavelmente devido à maior compatibilidade do Aditivo 2 com os segmentos rígidos do TPU. Porém, de maneira contrária àquela observada para as misturas com o Aditivo 1, o aumento no percentual de Aditivo 2 ocasionou um aumento na T_g da fase rígida. Como o aditivo 2 apresentou menor compatibilidade com os segmentos rígidos do TPU do que o Aditivo 1, houve uma separação de fases entre o TPU e o Aditivo 2, conforme observado no termograma de DSC da mistura com 10% de Aditivo 2, que apresentou um pico de fusão correspondente àquele do Aditivo 2 puro (aproximadamente 117°C), além do pico de fusão correspondente ao TPU (aproximadamente 219°C).

Maiores quantidades de Aditivo 2 provocaram um aumento na mobilidade das cadeias de TPU no estado fundido; porém, como o Aditivo 2 apresentou menor compatibilidade com a fase rígida do que o Aditivo 1, este não atuou como plastificante desta fase, e provavelmente, manteve-se na interface das fases rígidas e flexíveis. Além disso, semelhantemente às misturas com o Aditivo 1, a maior mobilidade das cadeias do TPU com a incorporação do Aditivo 2 conduziu à obtenção de um maior grau de cristalinidade, o que aumentou a entalpia de fusão e deslocou a T_m para temperaturas maiores.

Os comportamentos observados na segunda transição das análises de DSC (Tabela 4) podem estar relacionados com a interação entre os aditivos e os segmentos rígidos do TPU. O aumento no percentual do Aditivo 1 promoveu um aumento na interação entre as fases, conduzindo a um aumento na temperatura da segunda transição. De maneira contrária, o aumento do percentual de Aditivo 2 promoveu uma maior separação entre as fases rígida e flexível devido à formação de domínios rígidos com menor mobilidade (maior T_g), reduzindo a temperatura observada para a segunda transição.

O processamento do TPU puro promoveu um aumento na entalpia de fusão do material. Seymour e Cooper [9] estudaram poliuretanos termoplásticos baseados em poliéster, contendo 38% em massa de MDI, com diferentes tamanhos médios de segmentos rígidos, e observaram que um aumento no tamanho médio dos segmentos rígidos promoveu um aumento na entalpia de fusão. Assim, o aumento da entalpia de fusão para o TPU processado poderia estar associado a um aumento no tamanho dos segmentos rígidos ocorrido devido a reações de transuretanização. Porém, foi observado que um leve aumento na T_g da fase rígida ocorreu com o

aumento do comprimento dos segmentos rígidos [9]. O processamento do TPU virgem ocasionou uma redução na T_g da fase rígida, o que pode ser indício de que houve uma redução no comprimento médio dos segmentos rígidos. Assim, o aumento na entalpia de fusão pode estar relacionado à redução de massa molar ocorrida durante o processamento, o que aumentou a mobilidade das cadeias no estado fundido e levou à obtenção de um maior grau de cristalinidade para o TPU processado.

A incorporação dos aditivos não alterou significativamente a entalpia de fusão das misturas, em relação àquela encontrada para o TPU processado sem aditivos. Como a entalpia de fusão observada em temperaturas próximas de 200°C é devido à fusão de cristais formados pelos segmentos rígidos das cadeias de TPU, seria esperado uma redução no valor desta entalpia com o aumento da quantidade de aditivos, uma vez que o aumento na quantidade de aditivos reduz a quantidade TPU presente, e, conseqüentemente, a quantidade de segmentos rígidos presentes na mistura. Porém, o aumento na mobilidade das cadeias de TPU com o aumento da quantidade de oligouretanos levou a obtenção de praticamente o mesmo grau de cristalinidade dos sistemas TPU/oligouretanos, mesmo com o aumento na quantidade de aditivos.

Diversos termogramas de DSC das misturas de TPU com ambos aditivos apresentaram picos de fusão sobrepostos, podendo ser indicativo da presença de polimorfismo nas amostras. Koberstein e Galambos [10] realizaram ensaios simultâneos de DSC e difração de raios-X, e observaram somente um tipo de estrutura cristalina através de difração de raios-X, enquanto os termogramas de DSC apresentaram dois picos endotérmicos. Com a fusão, os segmentos rígidos se misturam com os segmentos flexíveis espontaneamente. Múltiplos picos endotérmicos podem ser verificados em taxas de aquecimento elevadas (20 – 40 $°C.min^{-1}$) para poliuretanos cristalizados a partir do fundido, e são resultados da fusão de populações distintas de cristais. Durante cada processo endotérmico, os cristais de segmentos rígidos não somente se fundem, mas também se misturam espontaneamente com a fase flexível. A origem de múltiplos picos endotérmicos é, portanto, dependente do procedimento de preparação da amostra [10].

4.6 – ANÁLISE TERMO-DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

A Figura 30 apresenta os resultados das análises de DMTA para o TPU virgem e processado, bem como para as misturas contendo o Aditivo 1. A Tabela 5 apresenta os valores de T_g da fase flexível da amostras, determinadas pelas análises de DMTA.

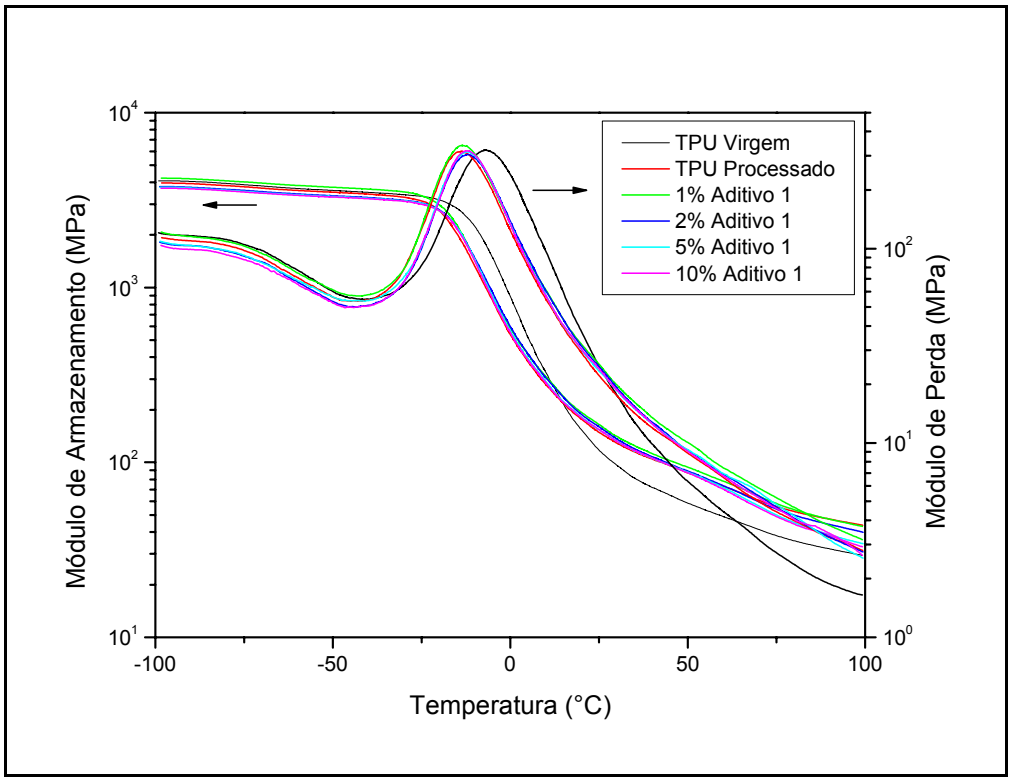


Figura 30 – Módulos de armazenamento e de perda das amostras contendo o Aditivo 1

Tabela 5 – T_g da fase flexível das amostras determinadas pelo DMTA

Amostra	$T_{g\ DMTA}$ (°C)
TPU virgem	-7,06
TPU processado	-13,83
1% Aditivo 1	-13,44
2% Aditivo 1	-11,82
5% Aditivo 1	-11,83
10% Aditivo 1	-12,12
1% Aditivo 2	-13,59
2% Aditivo 2	-14,06
5% Aditivo 2	-14,33
10% Aditivo 2	-14,40

A partir da Figura 30, foi observada a presença de uma relaxação secundária (relaxação β) a uma temperatura de aproximadamente -80°C, associada à movimentos de grupos éster presentes nos segmentos flexíveis do TPU [54]. Esta relaxação não sofreu modificações significativas com o processamento e incorporação dos aditivos. Também foi observado que o processamento do TPU conduziu a uma redução na temperatura de transição vítrea (T_g) da fase flexível. Este efeito está relacionado à redução da massa molar promovida pelo processamento. A incorporação e o aumento na quantidade de Aditivo 1 conduziu a um leve aumento na T_g das amostras, em relação à T_g observada para o TPU processado, devido ao efeito lubrificante do aditivo, o que amenizou a redução de massa molar durante o processamento. A amostra com 10% de Aditivo 1 apresentou uma redução no valor da T_g da fase flexível, em relação àquela encontrada para a mistura com 5% de Aditivo 1, devido ao aumento na quantidade de moléculas de baixa massa molar, o que aumentou a mobilidade das cadeias.

A Figura 31 apresenta os resultados das análises de DMTA para o TPU virgem, TPU processado e para as misturas com o Aditivo 2.

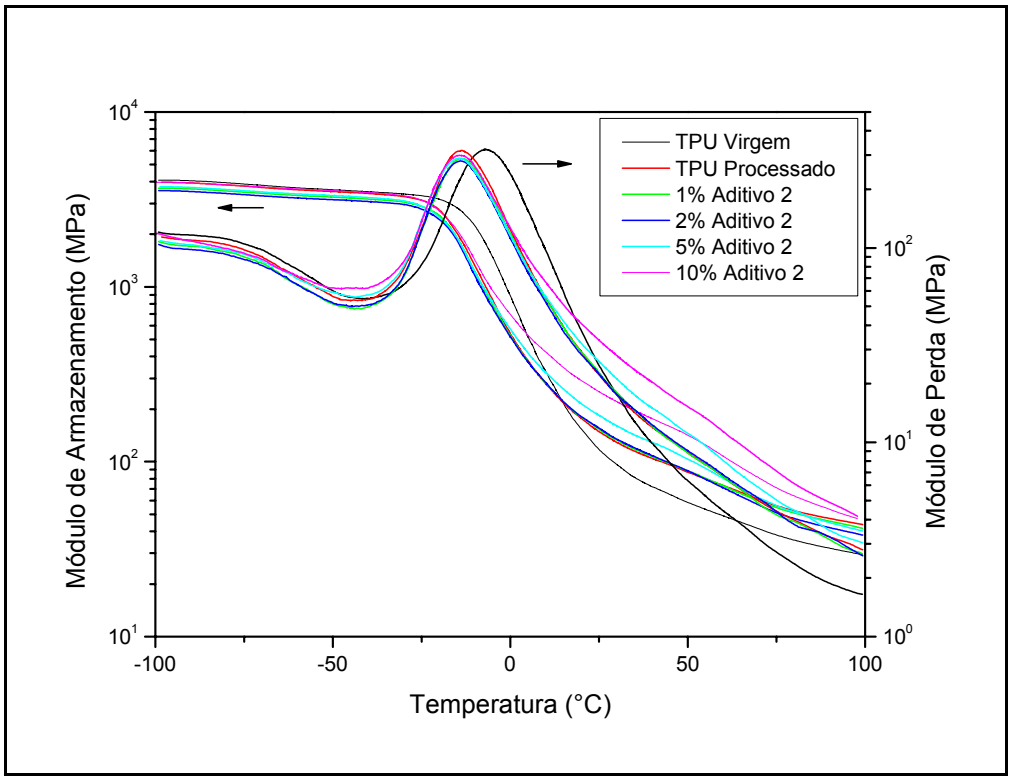


Figura 31 – Módulos de armazenamento e de perda das amostras contendo o Aditivo 2

Nas amostras contendo o Aditivo 2 também foi observada a presença de uma relaxação secundária (β), associada a movimentos de grupos éster presentes nos segmentos flexíveis do TPU [54]. Semelhantemente às amostras contendo o Aditivo 1, para as amostras com o Aditivo 2 esta relaxação não também não apresentou modificações significativas. Porém, diferentemente do comportamento observado para as misturas com o Aditivo 1, a incorporação e o aumento na quantidade de Aditivo 2 promoveu uma leve redução na T_g da fase flexível das amostras. O Aditivo 2 apresentou um menor efeito de lubrificação do que o Aditivo 1, o que levou a uma maior redução na massa molar e no valor da T_g da fase flexível das amostras, comparadas às amostras com o Aditivo 1. O aumento na quantidade de Aditivo 2 levou à obtenção de menores valores de T_g, devido ao aumento na quantidade de moléculas de baixa massa molar.

Conforme esperado, os valores de T_g da fase flexível das amostras obtidos através de DMTA se apresentaram maiores do que os valores obtidos através de DSC, devido a diferenças nos métodos de análise.

Os dados obtidos nas análises de DMTA complementaram os resultados das análises de DSC, de forma que em ambos os métodos de verificação da T_g da fase flexível das amostras indicaram que o TPU virgem apresenta maior T_g do que o TPU processado e do que as misturas realizadas, e também indicaram que houve pequenas diferenças nos valores de T_g observados para o TPU processado e as misturas com ambos aditivos.

4.7 – REOMETRIA CAPILAR

A Figura 32 ilustra o comportamento da viscosidade em função do tempo de residência no reômetro capilar, a uma taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) entre 10 s^{-1} e 1000 s^{-1}, para as amostras estudadas. Foi observado que todas as amostras ensaiadas apresentaram redução nos valores de viscosidade com o aumento do tempo de residência, indicando a instabilidade dos sistemas.

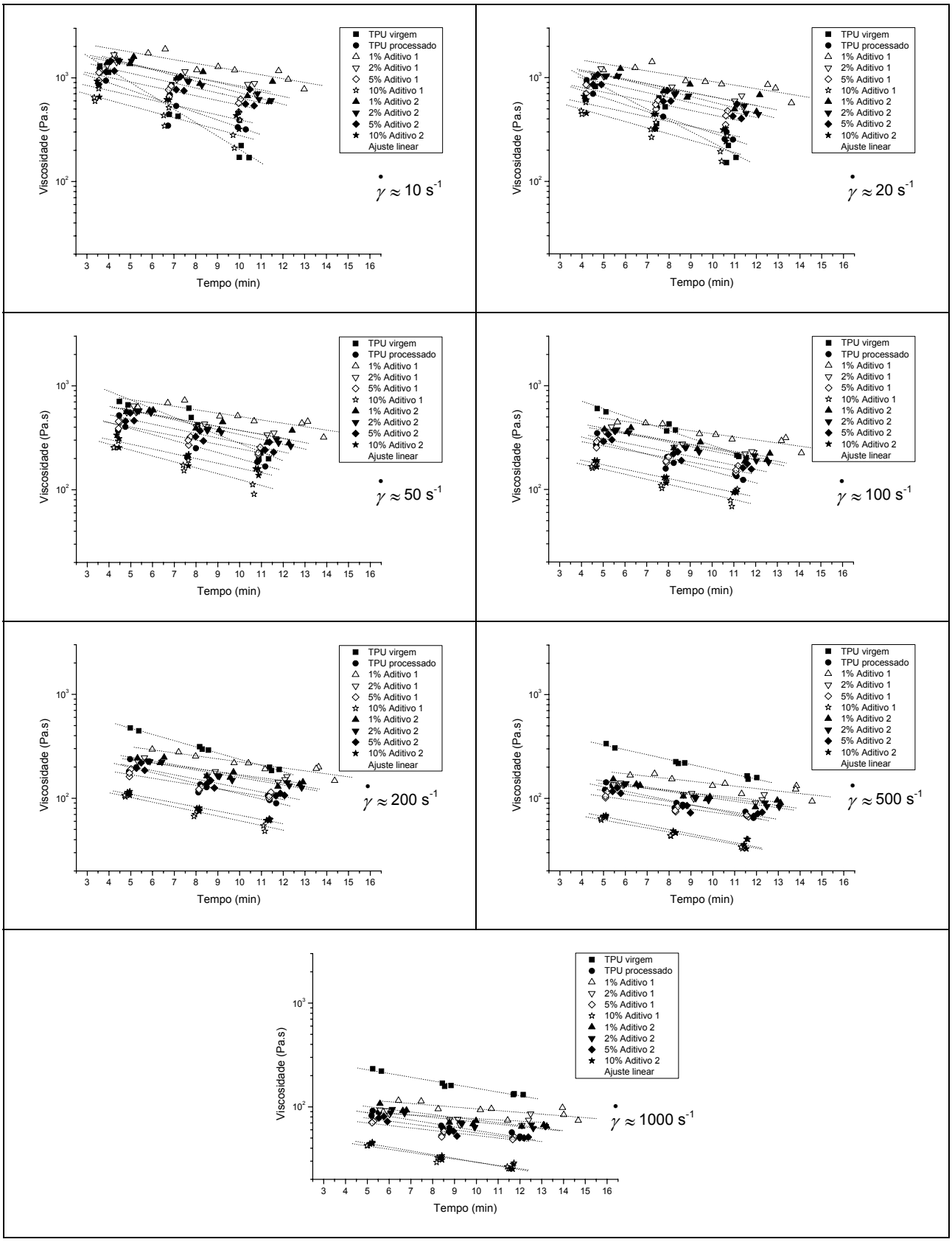


Figura 32 – Comportamento de viscosidade *vs* tempo de residência para as misturas estudadas

A Tabela 6 apresenta os valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$), estabilidade da viscosidade do fundido (κ) e os coeficientes de correlação (*R*) encontrados para as amostras.

Tabela 6 – Valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e estabilidade da viscosidade do fundido (κ) das amostras estudadas

$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	Característica	TPU virgem	TPU processado	TPU + 1% Aditivo 1	TPU + 2% Aditivo 1	TPU + 5% Aditivo 1	TPU + 10% Aditivo 1	TPU + 1% Aditivo 2	TPU + 2% Aditivo 2	TPU + 5% Aditivo 2	TPU + 10% Aditivo 2
10	$[\eta]$ (Log Pa·s)	3,601	3,239	3,432	3,321	3,183	3,014	3,357	3,414	3,282	3,068
	κ [(Log Pa·s)·min^{-1}]	-0,129	-0,072	-0,037	-0,040	-0,045	-0,057	-0,045	-0,056	-0,048	-0,047
	R	-0,962	-0,900	-0,899	-0,913	-0,932	-0,865	-0,867	-0,990	-0,897	-0,882
20	$[\eta]$ (Log Pa·s)	3,449	3,149	3,305	3,226	3,080	2,933	3,245	3,293	3,187	2,943
	κ [(Log Pa·s)·min^{-1}]	-0,108	-0,068	-0,034	-0,041	-0,044	-0,060	-0,043	-0,053	-0,048	-0,046
	R	-0,944	-0,926	-0,879	-0,937	-0,928	-0,893	-0,858	-0,990	-0,922	-0,883
50	$[\eta]$ (Log Pa·s)	3,283	2,879	3,031	2,946	2,812	2,666	2,960	3,000	2,901	2,668
	κ [(Log Pa·s)·min^{-1}]	-0,084	-0,058	-0,033	-0,037	-0,042	-0,057	-0,039	-0,047	-0,045	-0,046
	R	-0,951	-0,927	-0,891	-0,963	-0,950	-0,924	-0,893	-0,990	-0,944	-0,937
100	$[\eta]$ (Log Pa·s)	3,135	2,729	2,835	2,744	2,618	2,439	2,793	2,799	2,706	2,459
	κ [(Log Pa·s)·min^{-1}]	-0,071	-0,055	-0,030	-0,034	-0,039	-0,049	-0,040	-0,043	-0,043	-0,044
	R	-0,986	-0,955	-0,926	-0,955	-0,950	-0,930	-0,927	-0,983	-0,964	-0,979
200	$[\eta]$ (Log Pa·s)	2,974	2,550	2,638	2,513	2,398	2,233	2,571	2,558	2,516	2,241
	κ [(Log Pa·s)·min^{-1}]	-0,060	-0,051	-0,029	-0,029	-0,034	-0,045	-0,035	-0,036	-0,042	-0,040
	R	-0,998	-0,949	-0,932	-0,926	-0,939	-0,952	-0,936	-0,977	-0,969	-0,986
500	$[\eta]$ (Log Pa·s)	2,751	2,330	2,381	2,249	2,171	1,985	2,315	2,316	2,248	2,035
	κ [(Log Pa·s)·min^{-1}]	-0,047	-0,044	-0,024	-0,022	-0,030	-0,039	-0,030	-0,031	-0,035	-0,042
	R	-0,994	-0,962	-0,848	-0,883	-0,949	-0,955	-0,927	-0,975	-0,933	-0,975
1000	$[\eta]$ (Log Pa·s)	2,536	2,113	2,152	2,007	1,965	1,780	2,132	2,074	2,033	1,830
	κ [(Log Pa·s)·min^{-1}]	-0,036	-0,034	-0,017	-0,012	-0,024	-0,031	-0,026	-0,022	-0,028	-0,036
	R	-0,984	-0,968	-0,744	-0,616	-0,934	-0,947	-0,915	-0,897	-0,939	-0,977

A Figura 33 apresenta os resultados de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e de estabilidade da viscosidade do fundido (κ) para as amostras estudadas, em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$).

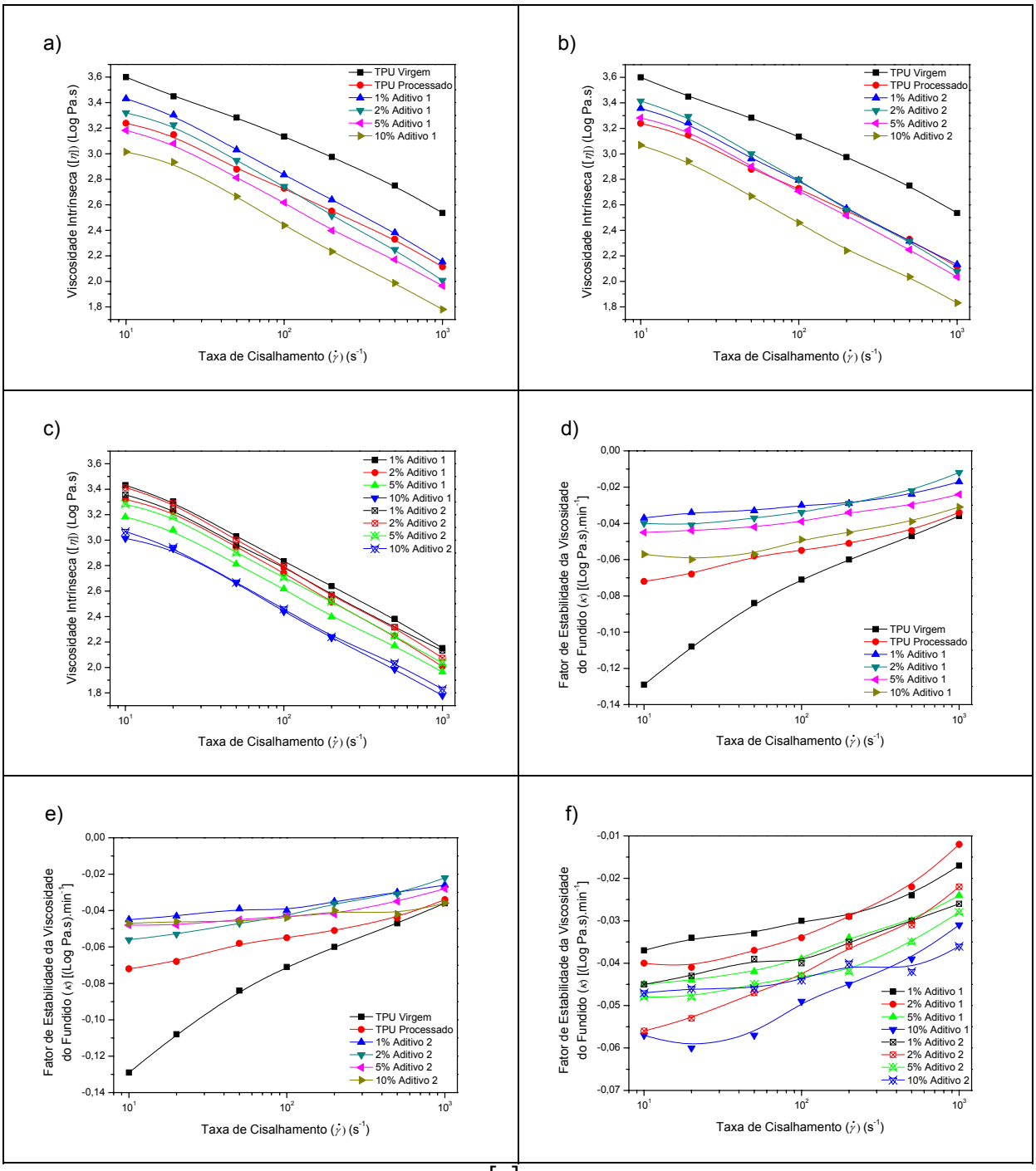


Figura 33 – Valores de viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e estabilidade da viscosidade do fundido (κ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras estudadas

Foi observado que o TPU virgem apresentou os maiores valores de viscosidade intrínseca entre as amostras ensaiadas sob as mesmas condições (Figura 33 *a*, *b*); este comportamento está associado à maior massa molar média que o TPU virgem possui, comparada àquelas das amostras processadas. O processamento do TPU promoveu uma redução significativa nos valores de

viscosidade intrínseca e um aumento na estabilidade da viscosidade do fundido, comparado ao TPU virgem (Figura 33 *a*, *b*; e Figura 33 *d*, *e*, respectivamente). A redução no valor da viscosidade intrínseca para o TPU processado está relacionada à redução da massa molar média do polímero devido à cisão de cadeias durante o processamento. O aumento no valor de estabilidade da viscosidade do fundido com o processamento do TPU pode estar relacionado à formação de segmentos rígidos mais estáveis, formados a partir de reações de trans-uretanização ocorridas durante o processamento [30], o que pode reduzir a quantidade de dissociações de grupos uretano, aumentando a estabilidade da viscosidade da amostra.

Para as amostras com até 2% de ambos aditivos, em taxas de cisalhamento de até $200s^{-1}$, foi observado um aumento significativo nos valores de viscosidade intrínseca, com relação aos valores apresentados pelo TPU processado (Figura 33 *a, b*). Este comportamento pode estar relacionado a uma redução na degradação das cadeias de TPU durante o processamento das misturas com a incorporação dos aditivos. Foi observado que, durante a etapa de mistura, os aditivos atuaram como auxiliares de processamento (ou lubrificantes), reduzindo o cisalhamento entre as cadeias do TPU e entre a parede do equipamento e o material, o que pode ter induzido a uma redução na degradação das cadeias de TPU. Também foi observado que as amostras com até 5% de ambos aditivos apresentaram valores de estabilidade da viscosidade do fundido maiores do que os encontrados para o TPU virgem e processado, independente da taxa de cisalhamento (Figura 33 *d*, *e*). Como os aditivos possuem massa molar significativamente menor do que aquela do TPU, estes podem ter apresentado dissociação dos grupos uretano em temperaturas inferiores àquelas apresentadas pelo TPU. A dissociação dos grupos uretano dos aditivos pode ter reduzido a taxa de dissociação de grupos uretano do TPU, devido a uma tendência de equilíbrio entre os grupos hidroxila e isocianato presentes no sistema. O aumento no valor de viscosidade e na estabilidade da viscosidade do fundido também pode estar associado à formação de grupos isocianurato, que apresentam maior estabilidade térmica do que os grupos uretano [7]. Porém, a formação de grupos isocianurato pode levar a ramificações e até mesmo à formação de ligações cruzadas entre as cadeias. A ramificação e a reticulação do TPU poderia reduzir a T_m e a entalpia de fusão das amostras; este efeito não foi observado nas análises de DSC, ocorrendo um aumento na T_m e na entalpia de fusão com a incorporação dos aditivos.

Em taxas de cisalhamento maiores do que $200s^{-1}$, os valores de viscosidade intrínseca para as misturas contendo até 2% de ambos aditivos foram semelhantes àqueles encontrados para o TPU processado (Figura 33 *a*, *b*). O aumento da taxa de cisalhamento reduziu a viscosidade, devido a pseudoplasticidade das amostras. A redução na viscosidade em função do aumento da taxa de cisalhamento pode ter ocultado o efeito observado em taxas de cisalhamento menores (até $200s^{-1}$), onde a viscosidade intrínseca para as amostras contendo até 2% de ambos aditivos apresentou valores superiores àqueles encontrados para o TPU processado.

Em taxas de cisalhamento acima de $500s^{-1}$ (inclusive), foi observado que a as misturas com 10% de ambos aditivos apresentaram valores de estabilidade da viscosidade do fundido próximos àqueles observados para o TPU processado (Figura 33 *d*, *e*). Este comportamento pode estar relacionado a um aumento na mobilidade das cadeias do TPU para as misturas com 10% de aditivos. A maior mobilidade das cadeias pode ter induzido a um aumento na taxa de dissociação dos grupos uretano do TPU, reduzindo a estabilidade da viscosidade do fundido.

O aumento na quantidade de ambos oligouretanos promoveu uma redução gradual dos valores de viscosidade intrínseca (Figura 33 *a*, *b*, *c*). Uma vez que a viscosidade intrínseca está associada com a massa molar média do polímero [47], um aumento na quantidade de moléculas de baixa massa molar devido à incorporação dos aditivos reduziu a massa molar média do sistema, e, portanto, reduziu os valores de viscosidade intrínseca.

As misturas com até 5% de Aditivo 1 apresentaram maiores valores de viscosidade intrínseca do que as misturas com até 5% de Aditivo 2, nas mesmas condições de ensaio (Figura 33 *c*). Este comportamento está relacionado à melhor lubrificação entre as cadeias de TPU promovida pelo Aditivo 1, comparado ao Aditivo 2, conforme observado nas análises de reometria de torque. As misturas com 10% de ambos aditivos apresentaram valores de viscosidade intrínseca semelhantes, devido à redução significativa na massa molar média das misturas com esses níveis de aditivo.

O aumento na quantidade de ambos aditivos promoveu uma redução gradual nos valores da estabilidade da viscosidade do fundido (Figura 33 *d*, *e*, *f*). É esperado que a redução da viscosidade do fundido, com o aumento do tempo de residência, seja uma função principalmente da taxa de dissociação dos grupos uretano presentes nas cadeias do TPU, e que a cisão dos segmentos flexíveis tenha

pequeno efeito nesta propriedade. Assim, a redução da estabilidade da viscosidade do fundido pode estar associada a um aumento na mobilidade das cadeias do TPU com o aumento da quantidade de aditivos. A maior mobilidade das cadeias pode ter induzido a um aumento na taxa de dissociação dos grupos uretano, e, assim, ter reduzido a estabilidade da viscosidade do fundido. A redução na estabilidade da viscosidade do fundido foi mais acentuada para o Aditivo 1 do que para o Aditivo 2, e pode estar associada à menor massa molar do Aditivo 1, o que promoveu um maior aumento na mobilidade das cadeias do TPU do que o Aditivo 2.

As amostras com até 5% de Aditivo 1 apresentaram maiores valores de estabilidade da viscosidade do fundido do que as amostras contendo até 5% do Aditivo 2 (Figura 33 *f*). Este fato pode estar associado à menor taxa de dissociação dos grupos uretano das cadeias de TPU para as misturas com até 5% do Aditivo 1, visto que este aditivo possui menor massa molar do que o Aditivo 2, e, portanto, apresentam maior quantidade de dissociação dos grupos uretano do que o Aditivo 2, em condições idênticas. Este efeito foi observado por Lu e colaboradores [44]. A maior taxa de dissociação dos grupos uretano presentes no Aditivo 1 pode ter levado a uma tendência de equilíbrio dos grupos isocianato e hidroxila obtidos, reduzindo a taxa de dissociação dos grupos uretano do TPU e tornando os sistemas mais estáveis.

Para as amostras contendo 10% de ambos aditivos, os valores de estabilidade da viscosidade do fundido são menores para as amostras com o Aditivo 1 do que os valores encontrados para as amostras com o Aditivo 2 (Figura 33 *f*). Este fato pode estar associado com o maior volume livre encontrado nas amostras com 10% de Aditivo 1 comparado àquele nas amostras com 10% de Aditivo 2, uma vez que o Aditivo 1 apresenta menor massa molar. A maior mobilidade das cadeias do TPU pode ter induzido a um aumento na taxa de dissociação dos grupos uretano do TPU, o que reduziu os valores de estabilidade da viscosidade do fundido.

O aumento da taxa de cisalhamento promoveu uma redução nos valores de viscosidade intrínseca, enquanto aumentou os valores de estabilidade da viscosidade do fundido (Figura 33). A redução nos valores de viscosidade intrínseca com o aumento da taxa de cisalhamento pode estar relacionada com a pseudoplasticidade do material; como o material apresentou redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, elevadas taxas de cisalhamento conduziram a menores valores de viscosidade intrínseca. O aumento nos valores de

estabilidade da viscosidade do fundido também pode estar associado a pseudoplasticidade das amostras. Como um aumento na taxa de cisalhamento também promoveu uma redução na viscosidade, assim como o tempo de residência, a redução na viscosidade em função do tempo de residência foi menos significativa em elevadas taxas de cisalhamento do que em baixas taxas de cisalhamento; ou seja, o aumento da taxa de cisalhamento diminuiu o efeito de redução da viscosidade em função do tempo de residência.

4.8 – DUREZA

A Figura 34 apresenta os resultados de dureza Shore D para as amostras estudadas. Foi observado que o processamento do TPU promoveu um aumento na dureza do material, comparado à dureza do TPU virgem. Este aumento pode estar associado ao maior grau de cristalinidade encontrado para o TPU processado, comparado ao grau de cristalinidade do TPU virgem, conforme observado nos ensaios de DSC. A incorporação e o aumento de ambos aditivos não induziram a modificações significativas na dureza das amostras, comparadas à dureza do TPU processado. Estes resultados corroboram os resultados de DSC, onde as misturas com os aditivos e o TPU processado apresentaram valores de entalpia de fusão semelhantes, indicando graus de cristalinidade semelhantes.

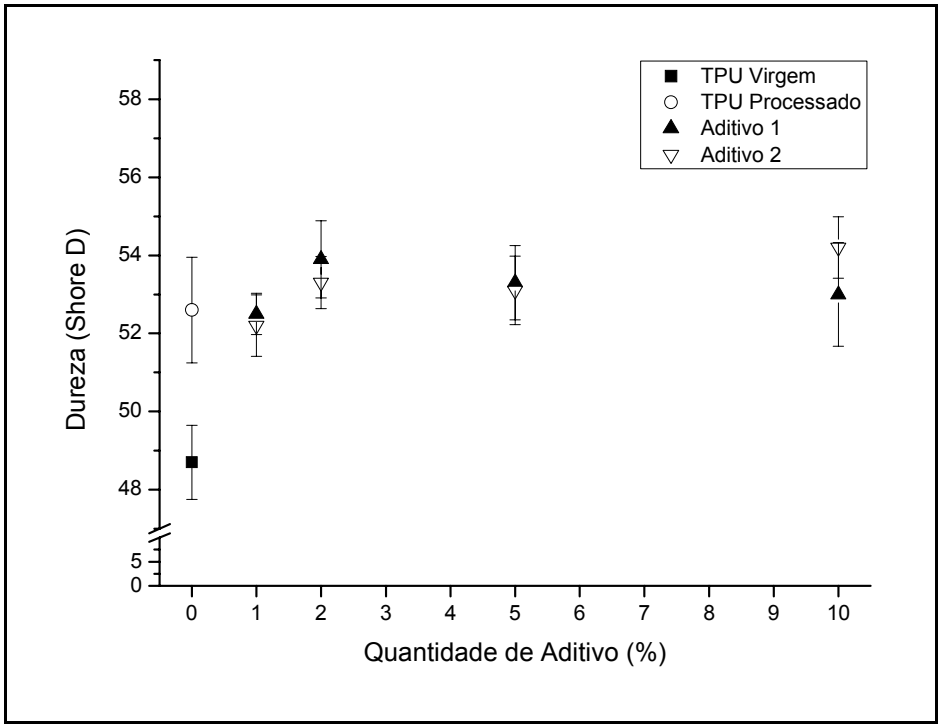


Figura 34 – Dureza (Shore D) das amostras estudadas

4.9 – ENSAIOS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

A Figura 35 apresenta os resultados de resistência à tração na ruptura para as amostras estudadas.

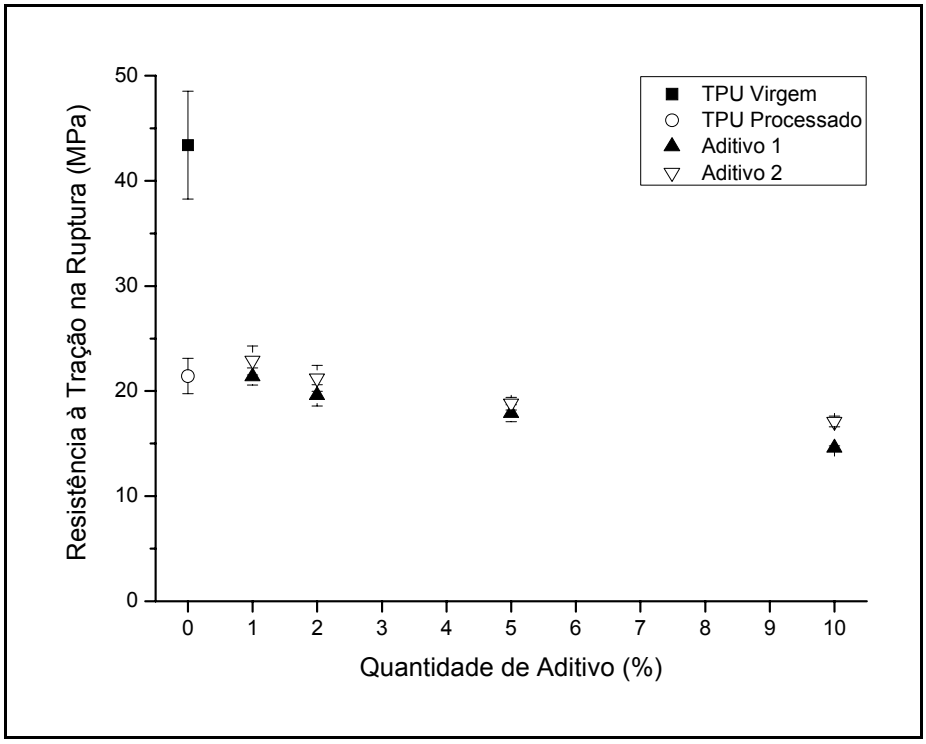


Figura 35 – Resistência à tração na ruptura das amostras estudadas

Foi observado que o processamento do TPU levou a uma redução significativa na resistência à tração na ruptura, comparada àquela apresentada pelo TPU virgem. Este comportamento pode estar relacionado à maior massa molar do TPU virgem, comparado as demais amostras, bem como pode ser devido à orientação das cadeias do TPU virgem durante o escoamento. Segundo Callister [55], a técnica de pré-deformação por estiramento consiste em deformar plasticamente um polímero em tração, fazendo com que as cadeias deslizem e se orientem no sentido do estiramento; esta técnica é utilizada para aumentar a resistência à tração e o módulo elástico de fibras e películas no sentido de seu estiramento.

Como o TPU virgem apresentou menor grau de cristalinidade do que o TPU processado, as cadeias do TPU virgem apresentaram maior facilidade de escoamento e orientação no sentido da deformação, o que pode ter induzido a um aumento no grau de cristalinidade e na resistência à tração na ruptura. Porém, o

TPU processado pode ter apresentado menor grau de orientação e cristalização das cadeias no sentido da deformação devido à presença de uma maior quantidade de cristais antes da realização dos ensaios, e, portanto, o TPU processado apresentou menor resistência à tração na ruptura do que o TPU virgem. A incorporação de ambos aditivos ao TPU resultou em valores de resistência à tração na ruptura semelhantes àquele encontrado para o TPU processado. O aumento na quantidade de ambos aditivos promoveu uma redução gradativa da resistência à tração na ruptura, provavelmente devido à redução da massa molar média das misturas, o que provavelmente reduziu a quantidade de entrelaçamentos entre as cadeias de TPU.

A Figura 36 apresenta as curvas medianas dos ensaios de tensão-deformação para o TPU virgem e para o TPU processado. Foi observado que, em deformações maiores do que aproximadamente 200%, o TPU virgem apresentou um desvio da linearidade na razão entre tensão e deformação, enquanto o TPU processado manteve uma certa linearidade. O desvio da linearidade apresentado pelo TPU virgem pode ter sido ocasionado devido à orientação das cadeias e cristalização induzida, durante o estiramento. O comportamento das curvas tensão-deformação para as misturas de TPU com ambos aditivos foi semelhante àquele apresentado pelo TPU processado.

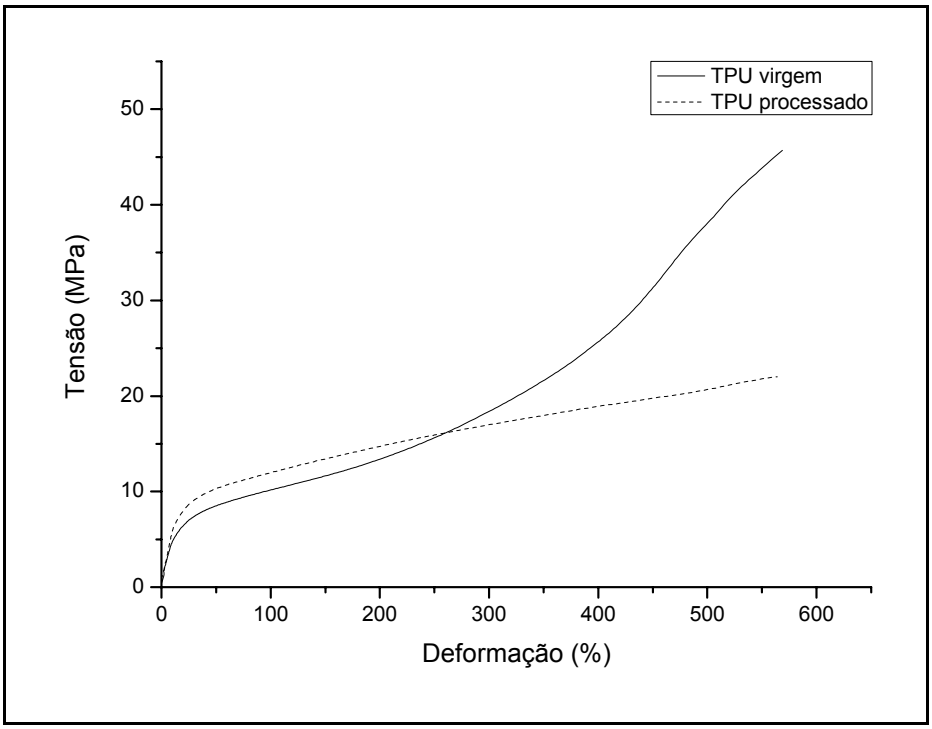


Figura 36 – Comportamento de tensão-deformação para o TPU virgem e TPU processado.

A Figura 37 apresenta os resultados de alongamento na ruptura para as amostras estudadas. Foi observado que o processamento do TPU não ocasionou uma modificação significativa no alongamento na ruptura, comparada aquela apresentada pelo TPU virgem. Este comportamento indica que o alongamento na ruptura não sofreu influência significativa com o aumento do grau de cristalinidade e com a redução da massa molar do TPU devido ao processamento.

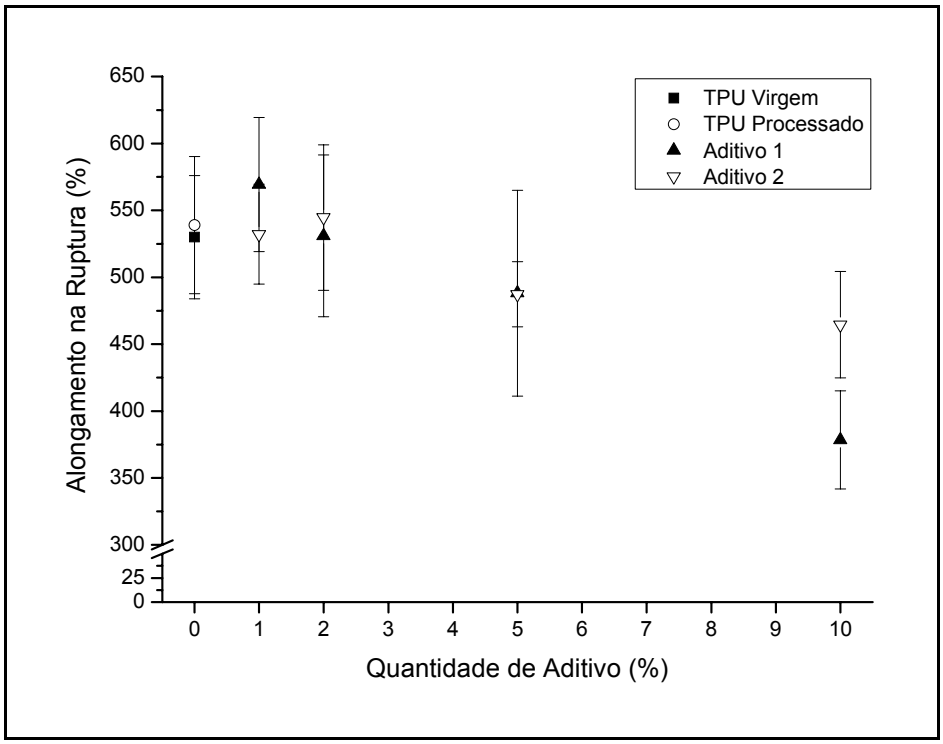


Figura 37 – Alongamento na ruptura das amostras estudadas

A incorporação de até 2% de ambos aditivos não alterou de maneira significativa o comportamento de alongamento na ruptura, comparado àqueles apresentados pelo TPU virgem e processado. Porém, com a incorporação de 5% de ambos aditivos, foi observada uma redução do alongamento na ruptura.

Com a incorporação de 10% de Aditivo 1, houve uma redução do alongamento na ruptura comparada às misturas com 5% de ambos aditivos; porém, a mistura com 10% de Aditivo 2 apresentou um valor de alongamento na ruptura semelhante àquele encontrado para as misturas com 5% de ambos aditivos. O comportamento observado pode ser indício de que o alongamento na ruptura depende da massa molar média dos sistemas; assim, o aumento na quantidade de ambos aditivos promoveu uma redução da massa molar média, o que reduziu os

valores de alongamento na ruptura. Como o Aditivo 1 possui menor massa molar, a redução do alongamento na ruptura foi maior para a mistura com 10% de Aditivo 1 do que aquela apresentada pela mistura com 10% de Aditivo 2.

A Figura 38 apresenta os resultados de módulo de elasticidade em tração encontrados para as amostras estudadas. Foi observado que o TPU processado apresentou um maior módulo de elasticidade do que o TPU virgem, o que pode estar relacionado com o maior grau de cristalinidade apresentado por este material, comparado ao TPU virgem. A incorporação dos aditivos ao TPU levou a obtenção de valores de módulo de elasticidade em tração semelhantes aquele apresentado pelo TPU processado, independente do tipo de aditivo. Como os graus de cristalinidade encontrados para as misturas com ambos aditivos e o grau de cristalinidade apresentado pelo TPU processado são semelhantes, os módulos de elasticidade em tração também são próximos. Assim, o módulo de elasticidade das amostras não se mostrou dependente da quantidade de aditivos, mas apresentou dependência do grau de cristalinidade dos sistemas.

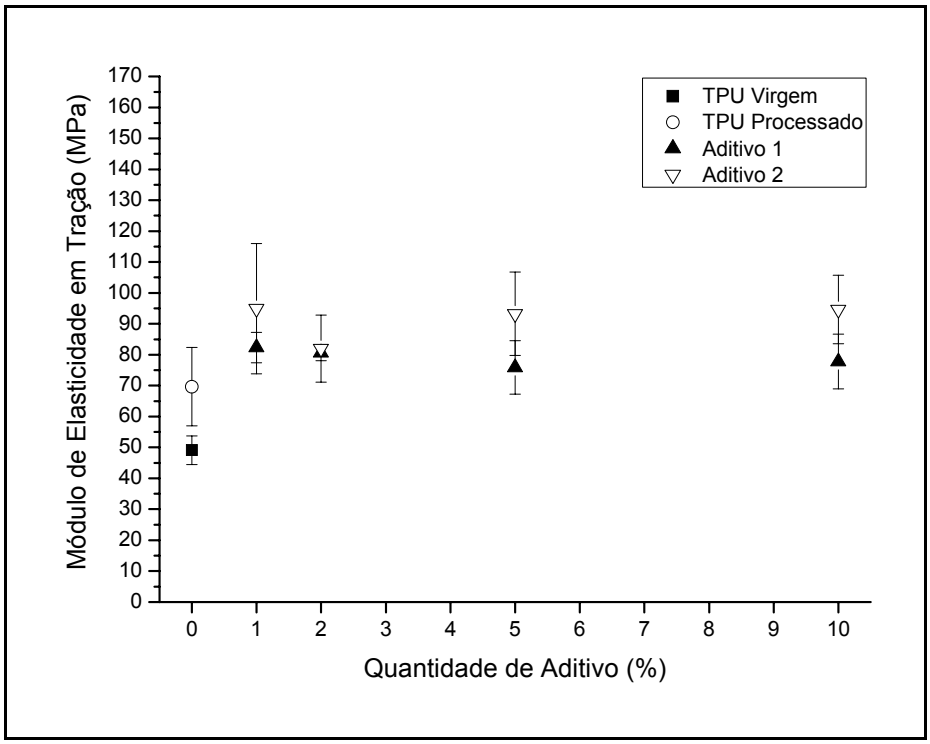


Figura 38 – Módulo de elasticidade em tração para as amostras estudadas

A Figura 39 apresenta os valores de tensão de tração no escoamento deslocada em 20% para as amostras estudadas. Semelhantemente ao comportamento apresentado pelos valores de módulo de elasticidade em tração, o TPU processado apresentou um aumento no valor de tensão de tração no escoamento deslocada em 20%, com relação ao valor encontrado para o TPU virgem.

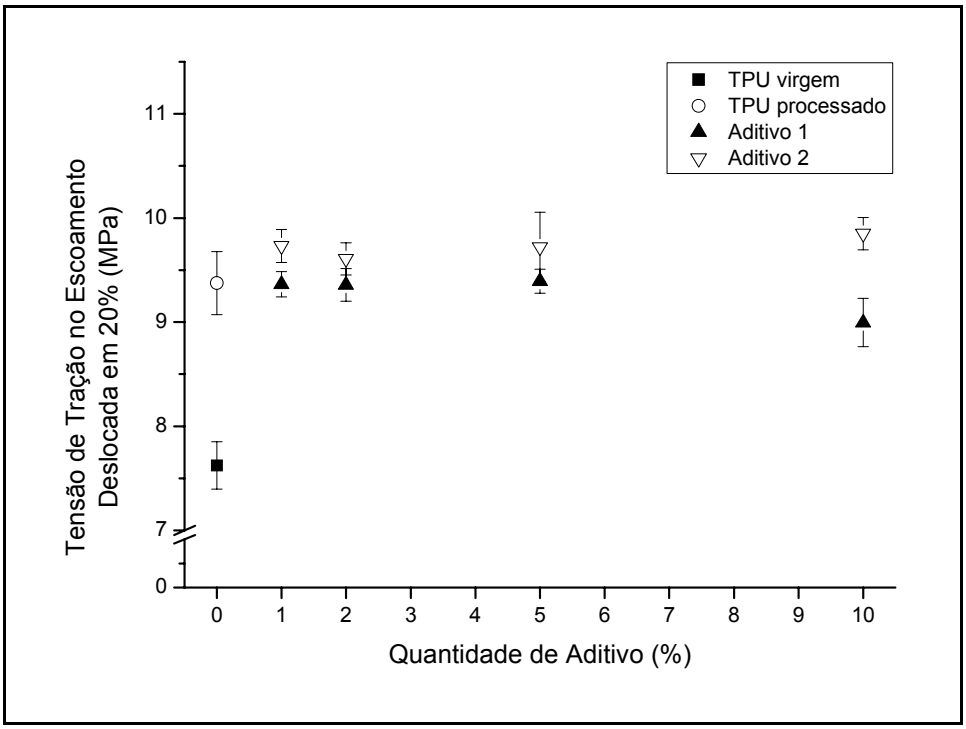


Figura 39 – Tensão de tração no escoamento deslocada em 20% para as amostras estudadas

A incorporação e o aumento da quantidade de ambos os aditivos não alteraram de forma significativa os valores de tensão de tração no escoamento deslocada a 20%, comparado ao valor observado para o TPU processado. Porém, os valores levemente superiores de tensão de tração no escoamento apresentados pelas misturas com o Aditivo 2, comparado aos valores encontrados para as misturas com Aditivo 1, podem estar relacionado à maior separação de fases apresentada por esta amostra, conforme observado pelas análises de DSC.

4.10 – PROPRIEDADES FINAIS

Aproximadamente dez semanas após a moldagem das placas para realização dos ensaios mecânicos, foi observado que algumas placas apresentaram migração dos aditivos incorporados, liberando um pó branco na superfície das placas moldadas.

A Figura 40 apresenta a aparência das amostras após aproximadamente dez semanas da moldagem das placas. Foi observado que o TPU processado apresentou um escurecimento significativo, comparado à tonalidade do TPU puro, o que pode estar relacionado à oxidação do material durante o processo de mistura, bem como ao aumento no grau de cristalinidade do TPU promovido pelo seu processamento.

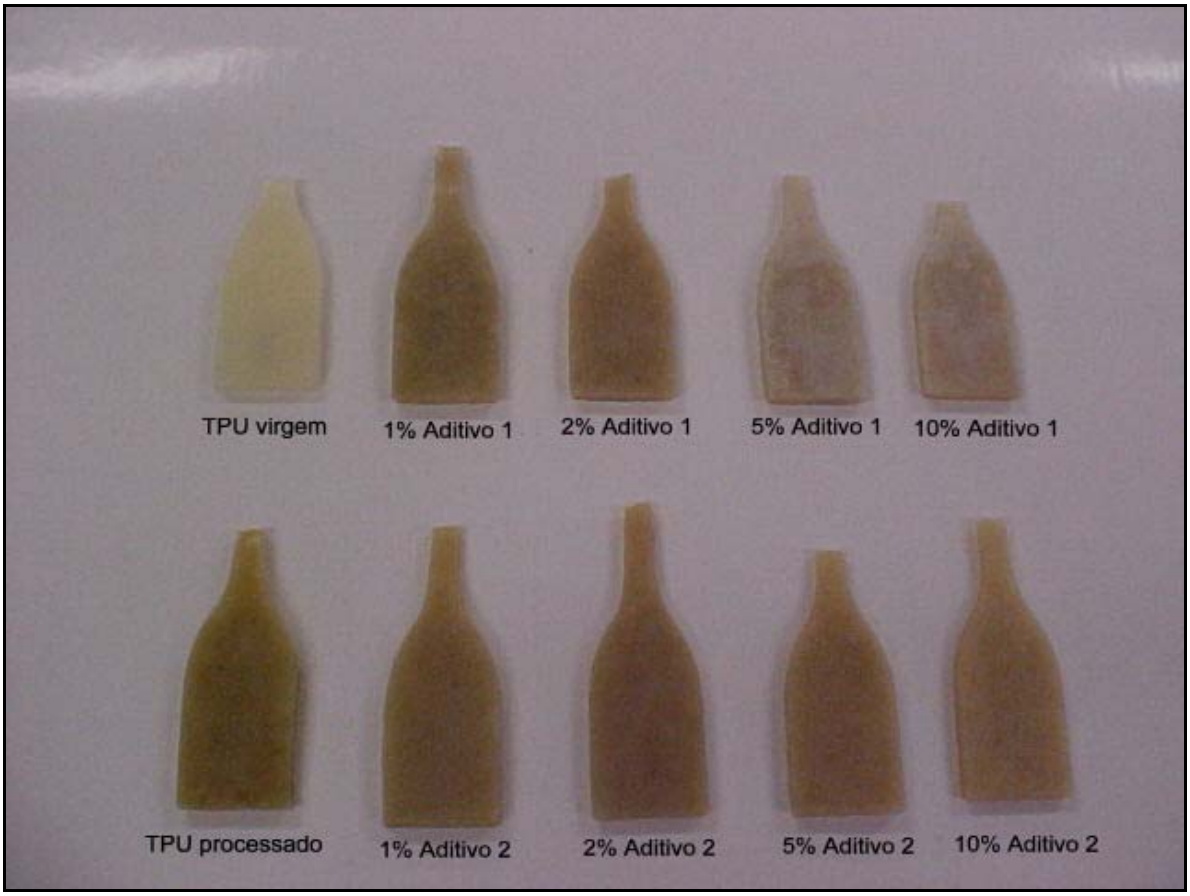


Figura 40 – Aparência das amostras após aproximadamente dez semanas da moldagem das placas

As amostras com até 2% de ambos aditivos apresentaram aspecto semelhante àquele encontrado pelo TPU processado, não sendo evidente, dentro do período mencionado, a migração de qualquer aditivo. Porém, as misturas com 5% e 10% de ambos aditivos apresentaram a liberação de um pó branco, relacionado à migração dos aditivos incorporados, provavelmente devido a um processo de difusão destes aditivos. A quantidade de aditivos liberado foi visivelmente maior para as misturas contendo o Aditivo 1 do que para as misturas contendo o Aditivo 2, conforme pode ser observado pela tonalidade mais clara destas amostras na Figura 38. Mesmo apresentando uma maior compatibilidade com os segmentos rígidos de TPU do que o Aditivo 2, o Aditivo 1 apresentou maior facilidade de migração provavelmente devido à menor massa molar deste aditivo, comparada àquela do Aditivo 2.

5 – CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos, pode-se concluir que o processamento, bem como a incorporação dos oligouretanos estudados, promoveram modificações significativas no comportamento térmico, mecânico e reológico do poliuretano termoplástico estudado.

A incorporação de até 2% de ambos aditivos aumentou a estabilidade da viscosidade do fundido, em relação àquelas observadas para o TPU virgem ou processado, o que deve auxiliar os processos de fabricação no estado fundido.

As misturas contendo o Aditivo 1 apresentaram maior estabilidade da viscosidade do fundido do que as misturas contendo o Aditivo 2.

O processamento do TPU, com ou sem aditivos, reduz a T_g da fase flexível, aumenta a entalpia de fusão e a temperatura de fusão do TPU.

O aumento da quantidade de Aditivo 1 levou a uma redução da T_g da fase rígida devido a um efeito plastificante do Aditivo 1 nos domínios desta fase.

O aumento da quantidade de Aditivo 2 promoveu um aumento na T_g da fase rígida, devido a um aumento no grau de separação entre as fases rígida e flexível.

A incorporação e o aumento da quantidade de ambos aditivos reduziu os valores de torque após a fusão das amostras, durante a etapa de mistura, devido ao efeito lubrificante dos aditivos.

O processamento do TPU puro conduziu a uma redução no valor de viscosidade intrínseca, e aumentou a estabilidade da viscosidade do fundido.

A incorporação de ambos os aditivos melhorou a estabilidade da viscosidade do fundido, comparada à estabilidade da viscosidade do fundido do TPU sem aditivos.

A estabilidade da viscosidade do fundido do TPU é maior em taxas de cisalhamento mais elevadas.

O processamento do TPU aumentou a dureza e o módulo de elasticidade, porém reduziu a resistência à tração na ruptura e o alongamento na ruptura.

As amostras com incorporação de 5 e 10% de ambos os aditivos apresentaram migração dos aditivos.

6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Podem ser realizadas análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) para as amostras, com o objetivo de verificar se os valores de massa molar média e distribuição de massa molar corroboram os resultados encontrados nas análises de reometria de torque e reometria capilar.

Análises de difração de raios-X podem ser realizadas para verificar a presença de polimorfismo nas amostras estudadas.

Os aditivos podem ser caracterizados com a realização de análises de ressonância magnética nuclear (RMN).

7 – BIBLIOGRAFIA

1. HOWARD, G. T. Biodegradation of polyurethane: a review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 49, p. 245-252, 2002.
2. KUMAR, C. R.; KARGER-KOCSIS, J. Curing and mechanical behavior of carboxylated NBR containing hygrothermally decomposed polyurethane. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 2231-2237, 2002.
3. GHOSE, S.; YSAYEV, A. I. Continuous process for recycling of polyurethane foam. **Journal of Cellular Plastics**, v. 40, p. 167-189, 2004.
4. NAKAJIMA-KAMBE, T.; SHIGENO-AKUTSU, Y.; NOMURA, N.; ONUMA, F.; NAKAHARA, T. Microbial degradation of polyurethane, polyester polyurethanes and polyether polyurethanes. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 51, p. 134-140, 1999.
5. VILAR, W. D. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. Vilar Consultoria. São Paulo, 2004.
6. REVISTA POLIURETANOS – TECNOLOGIA E APLICAÇÕES. Consumo de Poliuretano. Disponível em: http://www.pubrasil.com.br. Acesso em 25 de set. de 2004.
7. OERTEL, G. **Polyurethane Handbook**. Hanser. New York, 1993.
8. LU, Q. W.; HERNANDEZ-HERNANDEZ, M. E.; MACOSKO, C. W. Explaining the abnormally high flow activation energy of thermoplastic polyurethanes. **Polymer**, v. 44, p. 3309-3318, 2003.
9. SEYMOUR, R. W.; COOPER, S. L. Thermal analysis of polyurethane block polymers. **Macromolecules**, v. 6, p. 48-53, 1973.
10. KOBERSTEIN, J. T.; GALAMBOS, A. F. Multiple melting in segmented polyurethane block copolymers. **Macromolecules**, v. 25, p. 5618-5624, 1992.
11. MILLER, J. A.; LIN, S. B.; HWANG, 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.
12. BAJSIC, E. G.; REK, V. Dynamic mechanical study of thermoplastic polyurethane/polypropylene blends. ***e*-Polymers**, v. 73, p. 1-10, 2004.

13. CRAWFORD, D. M.; BASS, R. G.; HAAS, T. W. Strain effects on thermal transitions and mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastômeros. **Thermochimica Acta**, v. 323, p. 53-63, 1998.
14. HA, C-S.; KIM, Y.; LEE, W-K.; CHO, W-J.; KIM, Y. Fracture toughness and properties of plasticized PVC and thermoplastic polyurethane blends. **Polymer**, v. 39, p. 4765-4772, 1998.
15. SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 20, p. 291-298, 2000.
16. SEYMOUR, R. W.; ESTES, G. M.; COOPER, S. L. Infrared studies of segmented polyurethane elastomers. I. Hydrogen bonding. **Macromolecules**, v. 5, p. 579-583, 1970.
17. 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.
18. SPONTAK, R. J.; PATEL, N. P. Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 5, p. 334-341, 2000.
19. FRICK, A.; ROCHMAN, A. Characterization of TPU-elastomers by thermal analysis (DSC). **Polymer Testing**, v. 23, p. 413-417, 2004.
20. ALMEIDA, C. L.; AKCELRUD, L. C. Síntese e caracterização de poliuretanos segmentados contendo blocos de peso molecular controlado. Parte 1: Preparação e caracterização dos materiais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, p. 23-29, 1999.
21. ALMEIDA, C. L.; AKCELRUD, L. C. Síntese e caracterização de poliuretanos segmentados contendo blocos de peso molecular controlado. Parte 2: Correlações entre morfologia e comportamentos térmico e mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, p. 193-201, 2000.
22. SERVAY, T.; VOELKEL, R.; SCHMIEDBERGER, H.; LEHMANN, S. Thermal oxidation of the methylene diphenylene unit in MDI-TPU. **Polymer**, v. 41, p. 5247-5256, 2000.
23. LU, Q-W.; MACOSKO, C. W., Comparing the compatibility of various functionalized polypropylenes with thermoplastic polyurethanes. **Polymer**, v. 45, p. 1981-1991, 2004.

24. POMPE, G.; POHLERS, A.; PÖTSCHKE, P.; PIONTECK, J. Influence of processing conditions on the multiphase structure of segmented polyurethane. **Polymer**, v. 39, p. 5147-5153, 1998.
25. YEGANEH, H.; SHAMEKHI, M. A. Poly(urethane-imide-imide), a new generation of thermoplastic polyurethane elastomers with enhanced thermal stability. **Polymer**, v. 45, p. 359-365, 2004.
26. JEONG, H. M.; KIM, B. K.; CHOI, Y. J. Synthesis and properties of thermotropic liquid crystalline polyurethane elastomers. **Polymer**, v. 41, p. 1849-1855, 2000.
27. KIM, B. K.; LEE, S. Y.; XU, M. Polyurethane having shape memory effects. **Polymer**, v. 37, p. 5781-5793, 1996.
28. FINNIGAN, B.; MARTIN, D.; HALLEY, P.; TRUSS, R.; CAMPBELL, K. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. **Polymer**, v. 45, p. 2249-2260, 2004.
29. NAIR, P. R.; NAIR, C. P. R.; FRANCIS, D. J. Phosphazene-modified polyurethanes: synthesis, mechanical and thermal characteristics. **European Polymer Journal**, v. 32, p. 1415-1420, 1996.
30. HENTSCHELL, T.; MÜNSTEDT, H. Kinetics of the molar mass decrease in a polyurethane melt: a rheological study. **Polymer**, v. 42, p. 3195-3203, 2001.
31. PINTO, U. A.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R. Mechanical properties of thermoplastic polyurethane elastomers with mica and aluminum trihydrate. **European Polymer Journal**, v. 37, p. 1935-1937, 2001.
32. HERRERA, M.; MATUSCHEK, G.; KETTRUP, A. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, p. 323-33, 2002.
33. LEE, H. K.; KIM, J. Y.; KIM, Y. D.; SHIN, J. Y.; KIM, S. C. Liquid-liquid phase separation in a ternary system of segmented polyurethane/dimethylformamide/water: effect of hard segment content. **Polymer**, v. 42, p. 3893-3900, 2001.
34. RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. Artliber Editora Ltda. São Paulo, 2000.
35. MEIER, I. Plasticizers, In: GÄCHTER, R.; MÜLLER, H. (Ed.) **Plastics Additives**. Hanser Publications. Cincinnati,1996. p. 327-332.

36. COWIE, J. M. G., **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**. Intertext Books. London, 1973.
37. PITA, V. J. R. R.; SAMPAIO, E. E. M.; MONTEIRO, E. E. C. Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion processing. **Polymer Testing**, v. 21, p. 545-550, 2002.
38. LEE, S. B.; YOO, K. S.; YOON, K. S.; JEONG, H. M.; HAN, Y. S.; KIM, B. P.; KIM, J. H. Synthesis and properties of thermoplastic polyurethane elastomers modified by poly(γ-methyl-L-glutamate) segment. **Polymer**, v. 35, p. 3804-3806, 1994.
39. TORRÓ-PALAU, A. M.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, J. C.; ORGILÉS-BARCELÓ, A. C.; MARTÍN-MATÍNEZ, J. M. Characterization of polyurethanes containing different silicas. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 21, p. 1-9, 2001.
40. LEE, Y. E., **Process property studies of melt blown thermoplastic polyurethane polymers**. 2004. 240 f. Tese (Doctor of Philosophy degree in Textile Science) – The University of Tennessee, Knoxville, 2004.
41. BRETAS, R. E. S.; D'AVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. Editora da UFSCAR. São Carlos, 2000.
42. NIELSEN, L. E. **Polymer Rheology**. Marcel Dekker. New York, 1977.
43. ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for polyurethane raw materials: determination of the isocyanate content of aromatic isocyanates. ASTM D 5155, 1996.
44. LU, Q-W.; HOYE, T. R.; MACOSKO, C. W. Reactivity of common functional groups with urethanes: models for reactive compatibilization of thermoplastic polyurethane blends. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, p. 2310-2328, 2002.
45. DAVID, D. J.; STALEY, H. B. **Analytical Chemistry of the Polyurethanes**. Wiley Interscience. New York, 1969.
46. VAN KREVELEN, D. W. **Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. Elsevier. New York, 1990.

47. ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for determination of properties of polymeric materials by means of a capillary rheometer. ASTM D 3835, 1996.
48. ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for rubber property – durometer hardness. ASTM D 2240, 1997.
49. ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tensile properties of plastics. ASTM D 638, 1999.
50. CANTO, L. B.; PESSAN, L. A., Resistência à Tração, Flexão e Compressão. In: CANEVAROLO, S. V. (Ed.) **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Artliber Editora. São Paulo, 2003.
51. SILVESTEIN, M. S.; WEBSTER, F. X. Espectrometria no Infravermelho. In: _____. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. LTC Editora. Rio de Janeiro, 2000. p. 67-135.
52. CORISH, P. J. Identification and analysis of polyurethane rubbers by infrared spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 1298-1306, 1959.
53. YEN, F-S.; HONG, J-L. Hydrogen-bond interactions between ester and urethane linkages in small model compounds and polyurethanes. **Macromolecules**, v. 30, p. 7927-7938, 1997.
54. ULCNIK-KRUMP, M.; DE LUCCA FREITAS, L. The study of morphology, thermal and thermo-mechanical properties of compatibilized TPU/SAN blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, p. 838-852, 2004.
55. CALLISTER, W. D. Características, aplicações e processamento de polímeros. In: _____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.** LTC Editora. Rio de Janeiro, 2002. Capítulo 16.