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

Estudo do Efeito da Remoção de Graxa nas Propriedades das Juntas Homocinéticas de Poliéter-éster

Maria Denise Oliveira

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2006

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

Estudo do Efeito da Remoção de Graxa nas Propriedades das Juntas Homocinéticas de Poliéter-éster

Maria Denise Oliveira
Química Industrial e licenciada em Química

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.

Porto Alegre
2006

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de mestre em engenharia e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela banca examinadora do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Banca Examinadora:

_____

Prof. Thais Helena Demétrio Sydenstricker – DEMEC/UFPR

_____

Prof. Álvaro Meneguzzi - FEPAM

_____

Prof. Ruth Marlene Campomanes Santana – DEMEC/UFRGS

_____

Prof. Dr. Antonio Cesar Faria Vilela
Coordenador do Curso do PPGEM

DEDICATÓRIA

Ao Carlos Eduardo pelo carinho, apoio, paciência, compreensão e por estar ao meu lado.

À minha irmã Eniz, pelo apoio, paciência e amizade.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira , pela orientação deste trabalho.

À Dra. Maria Inês Graf de Miranda pela amizade, apoio em diversas situações, conselhos, sugestões e críticas.

A GKN do Brasil, pelo fornecimento das amostras dos polímeros e graxas.

Ao CEFET – RS – UNED – Sapucaia do Sul por disponibilizar o laboratório para os ensaios mecânicos.

À Profa. Dra. Elina Bastos Caramão por disponibilizar o laboratório para os ensaios de CG/DEM.

À Profa. Dra. Nadya e ao Matheus por disponibilizar o laboratório para os ensaios de SALS.

Aos colegas do CEFET- RS – UNED – Sapucaia do Sul – Professores Margarete M. C. Noro, Enio C. M. Fagundes e Cesar Pedrini Neto e pelos conselhos, críticas e sugestões.

A todos os integrantes do Lapol, professores, colegas, amigos, alunos de iniciação científica pelo auxílio e troca de idéias.

Ao povo Brasileiro, que através do pagamento de seus impostos, me oportunizou um ensino gratuito e de qualidade tanto nos cursos de graduação, especialização e na pós-graduação.

A todas as pessoas que me incentivaram a sempre seguir em frente.

ÍNDICE GERAL

	Pag.
ÍNDICE GERAL	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
INDICE DE TABELAS	ix
SIGLAS E ABREVIATURAS	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Elastômeros Termoplásticos	3
2.2 Elastômeros Termoplásticos Poliéter-Éster (TPEE)	5
2.2.1 Polimerização do TPEE	7
2.2.2 Estrutura e Morfologia	8
2.2.3 Região Cristalina	12
2.2.4 Região Amorfa	17
2.2.5 Massa Molecular	18
2.3 Polímeros em Soluções	21
2.3.1 Comportamento dos TPEs em Solução	21
2.3.2 Natureza Química do Solvente e do Polímero	23
2.4 Aditivos em Polímeros	28
2.4.1 Tipos de Aditivos	28
2.4.2 Aditivos em Termoplásticos Elastômeros	29
2.4.2.1 Pigmentos do Tipo Aditivos	29
2.5 Processo Industrial de Fabricação de Mangas com TPEE	30
3. OBJETIVO DO TRABALHO	35
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.1 Materiais	36
4.2 Métodos	36
4.2.1 Teste de Solubilidade das Graxas	36
4.2.2 Testes de Inchamento	37
4.2.3 Seleção do Solvente	37
4.2.4 Limpeza das Mangas	38
4.3 Técnicas Analíticas	39
4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	39
4.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	39
4.3.3 Análise Dinâmico – Mecânica (DMA)	40

Pág.
4.3.4 Índice de Fluidez 41
4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho 42
4.3.6 Análise via Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massa (CG/DEM) 42
4.4 Ensaios Mecânicos 44
4.4.1 Ensaio de Tração 44
4.4.2 Ensaio de Dureza 46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES 47
5.1 Caracterização dos Sistemas Estudados 47
5.1.1 Caracterização das Graxas 47
5.1.2 Caracterização dos Polímeros 50
5.1.3 Teste de Inchamento 52
5.1.4 Caracterização dos Solventes 55
5.1.5 Limpeza das Mangas 59
5.1.6 Índice de Fluidez 61
5.2 Ensaios Térmicos 62
5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA) dos polímeros 62
5.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos polímeros 64
5.2.4 Análise Dinâmico- Mecânica (DMA) dos Polímeros 69
5.3 Ensaios Mecânicos 85
5.3.1 Ensaio de Dureza 85
5.3.2 Ensaio de Tração 85
6. CONCLUSÕES 96
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 98
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 99
9 ANEXOS 106
9.1 Anexo 1: Teste de solubilidade das graxas nos solventes recebidos 106
9.2 Anexo 2: TGA das mangas limpas 108
9.2 Anexo 3: DSC das mangas limpas 111

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pag.
Fig.2.1	Composição química e morfologia do poliéter-éster.	5
Fig.2.2	Esquema da Reação de Polimerização do Poliéter-éster.	8
Fig.2.3	Descrição esquemática da distribuição dos segmentos randômicos dos blocos copoliéster baseados no politetrametileno tereftalato e politetrametileno óxido.	9
Fig.2.4	Representação esquemática proposta para a morfologia: – segmentos de 4GT, — segmentos de PTMOT, (A) domínios cristalinos, (B) junção de lamelas cristalinas, (C) segmentos de 4GT não-cristalinos .	12
Fig.2.5	Efeito do resfriamento no comportamento do fundido com 72 % em peso do 4GT/PTMOT(1000) em cada temperatura (Ta) indicada pela seta para um tempo de resfriamento lento de 24 horas .	14
Fig.2.6	Temperatura de fusão versus número médio do grau de polimerização dos blocos ésteres do copoliéter éster.	16
Fig.2.7	Cálculo da distribuição do tamanho do bloco de tetrametileno tereftalato do polímero contendo 58 % em peso de tetrametileno tereftalato.	19
Fig.2.8	O molde de injeção encontra o bico do cabeçote.	32
Fig.2.9	Estiramento do parison com velocidade constante.	33
Fig.2.10	Sopro do parison para formar a peça.	33
Fig.2.11	Corte da peça para atender as dimensões finais..	34
Fig.4.1	Processo de limpeza das mangas.	38
Fig.4.2	Gravata utilizada nos ensaios de tração.	45
Fig.5.1	Espectro no Infravermelho da graxa EH 71 – 241.	48
Fig.5.2	Espectro no Infravermelho da graxa EM 41 – 111.	49
Fig.5.3	Espectro no Infravermelho do polímero Hytrel puro.	50
Fig.5.4	Espectro no Infravermelho do polímero Arnitel puro.	51
Fig.5.5	Teste de inchamento do Hytrel .	52
Fig.5.6	Teste de Inchamento do Arnitel.	53
Fig.5.7	Teste de Inchamento do Hytrel e do Arnitel em dias.	54
Fig 5.8	Cromotogramas (CG/DEM) do solvente Renotest LM. A- Cromatograma do íon total; B- monitoramento do íon 43.	55
Fig.5.9	Espectros de massa obtidos para os picos assinalados na Figura 5.8 (Renotest LM): 1: C_8H_{18} (2,4-dimetilexano); 2: $C_{10}H_{22}$ (3,5-dimetiloctano) e 3: $C_{11}H_{24}$(5-dimetildecano).	56

Pag.

Fig.5.10 Cromatograma do íon total (CG/DEM) do solvente Solbrax – Eco 145/210. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela 4.1. 57

Fig.5.11 Cromatograma (CG/DEM) do solvente Siderclean 53. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela 4.1. 58

Fig.5.12 Espectros de massa obtidos para os picos assinalados na Figura 5.11 (Siderclean 53): 1: $C_{12}H_{26}$; 2: $C_{13}H_{28}$; 3: $C_{14}H_{30}$ e 4: $C_{16}H_{34}$. 58

Fig.5.13 Aspecto da amostra de manga com graxa lubrificante. 59

Fig.5.14 Aspecto da amostra de manga na primeira etapa da limpeza. 60

Fig.5.15 Aspecto da amostra de manga após a segunda etapa da limpeza. 60

Fig.5.16 Termograma da manga do polímero Hytrel. 63

Fig.5.17 Termograma da manga do polímero Arnitel. 63

Fig.5.18 Termograma da manga do polímero Hytrel puro. 65

Fig.5.19 Termograma da manga do polímero Arnitel puro. 65

Fig.5.20 Termogramas de resfriamento das mangas dos polímeros Hytrel e Arnitel puros. 66

Fig.5.21 Termogramas de aquecimento das mangas dos polímeros Hytrel e Arnitel puros. 67

Fig.5.22 Análise dinâmico-mecânica do polímero Hytrel puro. 70

Fig.5.23 Análise dinâmico-mecânica do polímero Arnitel puro. 71

Fig.5.24 Módulo de perda (E") do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no solvente Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias. 72

Fig.5.25 Módulo de perda (E") do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no solvente Siderclean 53 durante 2, 5 e 9 dias. 73

Fig.5.26 Módulo de perda (E") do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no solvente Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias. 73

Fig.5.27 Módulo de perda (E") do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no solvente Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias. 74

Fig.5.28 Módulo de perda (E") do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no solvente Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias. 74

Fig.5.29 Módulo de perda (E") do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no solvente Siderclean 53 durante 2, 5 e 9 dias. 75

Fig.5.30 Tan δ do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Siderclean 53 durante 2, 5 e 9 dias. 77

Fig.5.31 Tan δ do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias. 77

Pag.

Fig.5.32 Tan δ do Hytrel e do Hytrel após imersão no Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias. 78

Fig.5.33 Tan δ do Arnitel e do Arnitel após imersão no Sidreclean 53 durante 2, 5 e 9 dias. 78

Fig.5.34 Tan δ do Arnitel e do Arnitel após imersão no Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias. 79

Fig.5.35 Tan δ do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias. 79

Fig.5.36 Módulo de armazenamento (E') do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Siderclean 53 durante 2, 5 e 9 dias. 81

Fig.5.37 Módulo de armazenamento (E') do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias. 82

Fig.5.38 Módulo de armazenamento (E') do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias. 82

Fig.5.39 Módulo de armazenamento (E') do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Siderclean 53 durante 2, 5 e 9 dias. 83

Fig.5.40 Módulo de armazenamento (E') do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias. 83

Fig.5.41 Módulo de armazenamento (E') do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias. 84

Fig.5.42 Curva tensão-deformação do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Sidreclean 53 durante 2, 5 e 9 dias. 86

Fig.5.43 Curva tensão-deformação do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias. 86

Fig.5.44 Curva tensão-deformação do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias. 87

Fig.5.45 Curva tensão-deformação do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Sidreclean 53 durante 2, 5 e 9 dias. 87

Fig.5.46 Curva tensão-deformação do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias. 88

Fig.5.47 Curva tensão-deformação do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias. 88

ÍNDICE DE TABELAS

		Pag.
Tab.2.1	Monômeros e símbolos dos copolímeros poliéte-éster .	7
Tab.2.2	Propriedades do 4GT/PTMOT(1000) sob resfriamento rápido e sob cristalização à quente.	15
Tab.2.3	Propriedades do 4GT /PTMOT(1000), amostra preparada por moldagem por compressão seguida de um aquecimento e resfriamento rápido .	18
Tab.2.4	Cristalinidade do Copolímero de 4GT/PTMO.	20
Tab.4.1	Condições cromatográficas para a análise das amostras.	44
Tab.4.2	Dimensões da gravata.	45
Tab.5.1	Bandas de vibração ao infravermelho e grupos presentes na graxa EH 71 – 241.	48
Tab.5.2	Bandas de vibração ao infravermelho e grupos presentes na graxa EM 41 – 111.	49
Tab.5.3	Características dos grupos presentes nos polímeros Hytrel e Arnitel.	51
Tab.5.4	Identificação dos picos assinalados na Figura 5.10, através da biblioteca do equipamento.	57
Tab.5.5	Solubilidade das graxas nos solventes.	59
Tab.5.6	Testes de inchamento das mangas nos solventes.	61
Tab.5.7	Índice de fluidez dos polímeros.	61
Tab.5.8	Tg, Tm, Tc e Xc do Hytrel e Arnitel puros e dos polímeros após limpeza nos solventes, ensaio realizado após trinta dias.	68
Tab.5.9	Temperatura de transição vítrea e E" do Hytrel e do arnitel puros e dos polímeros imersos nos três solventes (2,5 e 9 dias).	76
Tab.5.10	Valores de temperatura do Hytrel e do Arnitel puros e dos polímeros após imersão nos solventes durante 2, 5 e 9 dias onde a tan δ é máxima.	80
Tab.5.11	Dureza Shore A dos polímeros Hytrel e Arnitel puros.	85
Tab.5.12	Módulos de elasticidade [E(MPa)] das três amostras do Hytrel e Arnitel puros e do Hytrel e Arnitel imersos nos três solventes (Siderclean 53, Solbrax–Eco 145/210 e Renotest LM) em dias (2, 5 e 9).	90
Tab.5.13	Dados dos ensaios de tração do Hytrel puro após imersão por 2,5 e 9 dias nos solventes.	92
Tab.5.14	Dados dos ensaios de tração do Arnitel puro e após imersão por 2, 5 e 9 dias solventes.	93

SIGLAS E ABREVIATURAS

ARIP – Aterro de Resíduos Industriais Perigosos

ΔE_{12} - energia de troca entre solvente-polímero

$\overline{M_W}$ – massa molar ponderal média

σ - desvio padrão

ΔH^M - variação de entalpia da mistura

$\Delta H_{Polímero}$ - entalpia de fusão do polímero

$\Delta H_{Polímero100\%}$ - entalpia de fusão do poliéter 100 % cristalino

2G – etilenoglicol

4GT – poli(tetrametileno) tereftalato

BD – 1,4-dimetanol-benzeno

CDE – densidade de energia coesiva

c,t - CD – cis,trans – 1,4-dimetanol-ciclohexano

DMA – análise dinâmico – mecânica

DSC – calorimetria diferencial de varredura

DP_n– média do grau de polimerização

E – módulo de elasticidade ou Módulo de Young

E' – módulo de armazenamento

E"- módulo de perda

ECO - epiclorohidrina

EPDM – etileno-propileno-dieno

ΔE_i^0 - energia de vaporização do líquido

GC/DEM – cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa

I – isoftalato

IF – índice de fluidez

IR – espectroscopia no infravermelho

M_n – peso molecular numérico médio

P – ftalato

p – fração molar de tetrametileno tereftalato

p_i^0 - pressão parcial do componente *i* puro

p_i - pressão de vapor do componente *i puro*

PBT – poli(tereftalato de butileno)

PEG – poli(etileno-éter) glicol

PEOT - poli(oxi-tetrametileno)glicol

PPG – poli(propileno-éter)glicol

PTMEG– poli(oxi-tetrametileno)glicol

PTMEGT – poli(oxi-tereftalato de tetrametileno) glicol

PTMO– poli(oxi-tetrametileno)

PTMOT - poli(tetrametileno)óxido glicol

PTMT poli(tetrametilenoftalato)

SALS – espalhamento da luz a baixo angulo

SBR– butadieno-estireno

t - CD – trans 1,1- dimetanol-ciclohexano

T – tereftalato

tan δ - tangente de perda

Tc – temperatura de cristalização

Tg– temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

T_h – mais alta temperatura de fusão

Tm– temperatura de fusão

TO – meta-terefenil-4,4-dicarbixilato

TPEE– elastômero termoplástico poliéter-éster

TPEs –elastômeros termoplásticos

ΔU^M - variação da energia interna da mistura

ν_C - volume cristalizado da fração de segmentos rígidos

V_i - volume molar do líquido

V_1 - frações em volume do solvente

V_2 - frações em volume do polímero

σ* - tensão limite

x_i - fração molar do componente *i* puro

x_2 – fração de massa total

$Xc_{Polímero}$ - percentual de cristalinidade do polímero

$Xc_{Polímero100\%}$ - percentual de cristalinidade do poliéter 100 % cristalino

XG – metilenoglicol

w_1 – fração de massa do material amorfo

w_2 – fração total de massa cristalizada

ρ_1 - densidade do material amorfo

δ - parâmetro de solubilidade de Hildebrand

δ_1 - parâmetro de solubilidade do solvente

δ_2 - parâmetro de solubilidade do polímero

RESUMO

Nesta dissertação, foi estudado o processo de remoção de graxa lubrificante, que estava untada em mangas das juntas homocinéticas de poliéter-éster (Hytrel e Arnitel) com solventes. A proposta seria remover esta graxa com solventes e reutilizar as mangas novamente nas juntas homocinéticas, para diminuir o impacto ambiental. Para a limpeza das mangas, os solventes deveriam atender às exigências de máxima capacidade de remoção da graxa, mínima agressão às mangas e compatibilidade com as normas ambientais vigentes.

Inicialmente, para a caracterização dos polímeros foram utilizadas as técnicas de análise térmica (TGA, DSC e DMA), e espectroscopia no infravermelho (IR); para os solventes foi utilizada a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/MSD), e para as graxas, o IR. A partir dos ensaios de inchamento dos solventes nos polímeros foram selecionados os três solventes (Solbrax-Eco 145/210, Siderclean 53 e Renotest LM) nos quais as graxas apresentavam maior solubilidade.

Numa segunda etapa, estudaram-se as condições nas quais os solventes alterariam as propriedades dos polímeros através dos ensaios térmicos (TGA, DSC e DMA) e mecânicos (ensaio de tração e dureza). A partir do DSC obteve-se a Tm, Tc e o percentual de cristalinidade dos polímeros puros e dos polímeros imersos nos três solventes. Através do DMA, obteve-se o módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E") e a tangente de perda (tan δ) dos polímeros puros e dos polímeros imersos nos solventes (2, 5 e 9 dias). Baseado nos ensaios de tração dos polímeros puros e imersos nos solventes, estudou-se a tensão e o alongamento na ruptura, o módulo de elasticidade, e a força máxima até a ruptura.

Concluiu-se, a partir dos ensaios térmicos, que os solventes atuam como plastificantes nos polímeros, alterando fortemente o seu comportamento térmico, dinâmico-mecânica e mecânico. À medida que o tempo de imersão dos polímeros nos solventes aumenta, uma maior quantidade de solvente é incorporada nos polímeros e a região da temperatura de transição vítrea e a tan δ das amostras deslocam-se progressivamente para temperaturas mais baixas. Foi igualmente observada uma diminuição do módulo de elasticidade dos polímeros após a imersão nos solventes.

ABSTRACT

The aim of this dissertation was to study the process of removal of lubrifying grease which was present in copolyether ester automotive joint boot covers (Hytrel and Arnitel), by using solvents. The purpose was to remove this grease by means of solvents and to re-use the covers again in automotive joint boots, in order to minimize environmental impact. For cleaning the covers, the solvents had to meet maximum grease removal capability, minimum damage to the covers and had to comply with environmental regulations in effect.

Initially, the polymers were characterized by thermal analysis (TGA, DCS and DMA) as well as by infrared spectroscopy (IR); the solvents by means of Gas Chromatography Mass Spectometry Detector (GC/MSD) and the greases, by means of IR. After the solvents swelling tests in the polymers, three solvents were selected (Solbrax-Eco 145/210, Siderclean 53 and Renotest LM), in the presence of which the greases showed greater solubility.

In the second stage of the study, the conditions under which the solvents would alter the polymers properties were studied, through thermal test methods (TGA, DSC and DMA) as well as mechanical test methods (tensile strength and hardness).By means of DSC, it was possible to determine Tm, Tc and the percent of cristallinity for the pure polymers as well as for the polymers immersed into the three solvents. By means of DMA, it was possible to determine the storage modulus (E'), loss modulus (E''), as well as the tan delta (tan δ) for the pure polymers as well as for the polymers immersed into the three solvents (2, 5 and 9 days). Based on test methods for tensile strength both for pure and polymers and for polymers immersed in solvents, tensile stress and elongation at break, Young´s modulus and maximum load capacity at break were studied.

It has been concluded, from the thermal tests, that the solvents act as plasticizers on the polymers, strongly altering their thermal, dynamic-mechanical and mechanical behavior. As the polymer immersion time into the solvent is increased, a larger quantity of solvent is absorbed by the polymer and both the glass transition temperature region as well as the tan δ of the samples progressively move to lower temperatures. After immersion into the solvents, a decrease in the Young´s modulus of the polymers has been equally observed.

1 INTRODUÇÃO

O número de aplicações dos elastômeros termoplásticos (TPEs) aumentou significantemente desde o início da década de 80. Em muitas áreas, eles estão substituindo os elastômeros convencionais usados até então. Uma das razões para esse sucesso é uma transformação mais simples e barata em comparação com os elastômeros convencionais, e não apenas devido a reciclabilidade dos rejeitos de produção. Outro aspecto a ser considerado é a menor quantidade de material consumido em decorrência de sua menor densidade, obtendo-se vantagens econômicas apesar do maior preço dos elastômeros termoplásticos.

Uma das classes de TPE utilizada é baseada em copolímeros em bloco de poliéter-éster (TPEE) e encontram-se essencialmente consagradas para aplicações na indústria automobilística, graças a seu perfil de propriedades. A sua resistência térmica e resistência ao contato de curto prazo com óleo e combustível permitem o emprego desse material particularmente em aplicações como na tomada de ar para o motor e sistemas de ventilação (tubos de sucção e conexão). Um outro uso deste copolímero são as mangas ou coifas para juntas homocinéticas para o eixo propulsor ao lado do chassi. Em relação aos elastômeros convencionais estes novos materiais não só permitem redução de peso como também trazem vantagens em termos de flexibilidade sob baixa temperatura. As boas propriedades mecânicas do TPEE tornam possível a economia de material, em comparação com os elastômeros convencionais. A dureza relativamente alta dos TPEE permite utilizar menores espessuras de parede na maioria das aplicações e proporciona níveis comparáveis de flexibilidade e funcionalidade para os componentes que eram feitos de elastômeros convencionais [EPDM e ECO (epiclorohidrina)].

Nesta dissertação, foi estudado o processo de remoção com solventes de graxa lubrificante que estavam presentes nas mangas das juntas homocinéticas de poliéter-éster (Hytrel e Arnitel). As mangas foram fornecidas, por uma empresa, contendo graxas lubrificantes, sendo que estas mangas não haviam sido utilizadas devido ao fato de serem sobra de produção. Para a limpeza das mangas , os solventes deveriam atender as exigências de máxima capacidade de remoção da graxa, mínima agressão às mangas e compatibilidade com as

normas ambientais vigentes. A proposta seria remover esta graxa com solventes e reutilizá-las novamente nas juntas homocinéticas, para diminuir o impacto ambiental, pois estes materiais poliméricos estão sendo descartados em aterros de resíduos industriais perigosos (ARIP) ou sendo incinerados em outros locais inadequados.

Em uma primeira etapa, caracterizaram-se os polímeros comerciais (Hytrel e Arnitel), os solventes utilizados e as graxas. Numa segunda etapa, foram estudadas condições nas quais os solventes alterariam as propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e mecânicas dos polímeros, após a remoção das graxas lubrificantes das amostras com os solventes e após longo tempo de contato dos solventes com os polímeros.

2. REVISÃO BLIBLIOGRÁFICA

2.1 Elastômeros Termoplásticos

A ciência dos polímeros foi chamada de “uma revolução em cadeias" e felizmente é uma revolução que ainda é ativa e regularmente revitalizada por novos avanços, contribuindo para a expansão da experiência do homem em seu ambiente, estendendo seus confortos e aumentando alguns de seus problemas, mas basicamente, é uma ciência excitante que nos impele a explorar continuamente, por exemplo, aspectos técnico-científicos dos termoplásticos elastômeros [1].

Os termoplásticos elastômeros (TPEs) foram desenvolvidos em resposta a uma necessidade específica de segmentos do mercado. Em uma linha de tempo, os TPEs começaram a ocupar um lugar no mercado em 1959 com o aparecimento das borrachas termoplásticas poliuretanas. Durante a década de 60, apareceram copolímeros em bloco de estireno. Na década de 70, surgiram as blendas de copoliésteres com olefinas, ganhando rápida aceitação. Ligas elastoméricas tornaram-se comerciais em 1981. Em 1982, foram introduzidas as poliamidas como topo de linha em performance e preço. Outros novos TPEs continuam sendo desenvolvidos e comercializados [2].

Os elastômeros termoplásticos aliam as vantagens das propriedades elásticas típicas da borracha na faixa de temperaturas normais de serviço com as vantagens das características de processamento dos termoplásticos [2, 3]. Ao contrário dos elastômeros convencionais, os TPEs não contêm ligações cruzadas [4,5]. Sua retículação física é termicamente reversível, o que significa que esses materiais podem ser repetidamente fundidos e processados da mesma forma que as resinas termoplásticas [2,5,6].

Os TPEs têm muito das propriedades físicas das borrachas convencionais, isto é, maciez, flexibilidade e resistência, mas em contraste com as borrachas convencionais, eles são processados como termoplásticos. Borrachas têm ligações cruzadas para dar propriedades elásticas. Na terminologia da indústria plástica, a vulcanização, ou a formação de ligações cruzadas, é um processo que gera um material termicamente irreversível [7].

Ao contrário das borrachas convencionais, os TPEs não necessitam de vulcanização e apresentam propriedades elastoméricas dentro de uma certa faixa de temperatura (ASTM D 4550). Eles podem ser processados em máquinas de termoplásticos convencionais como injetora, extrusora, sopradora, entre outras. As sobras geradas durante o processamento podem ser granuladas e reutilizadas com o material virgem [5,8].

Os TPEs podem ser classificados em três classes [2,6-8]:

- copolímeros em blocos com dois ou mais monômeros, tais como o estireno , poliuretanos, copoliésteres e poliamidas;
- blendas de termoplásticos (como as olefinas) e polímeros elastoméricos;
- ligas elastoméricas que têm uma interação sinérgica entre dois ou mais sistemas de polímeros.

A primeira classe dos TPEs é constituída de copolímeros em blocos de estireno e dienos como o butadieno ou isopreno, ou um par como etileno-butileno. Como polímeros em bloco, eles têm propriedades visivelmente diferentes dos copolímeros randômicos do estireno e butadieno (borracha SBR). Nos copolímeros em bloco de estireno, a fase rígida é um agregado em blocos de poliestireno, e a fase flexível é um agregado borrachoso de polidieno ou blocos de olefinas em pares [2-5].

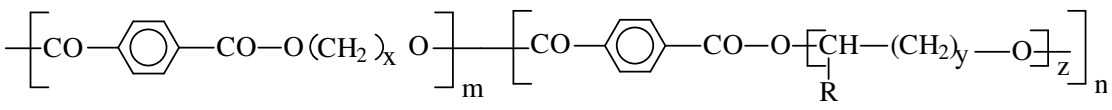
A segunda classe dos TPEs é constituída de dois sistemas de polímeros termoplásticos como polipropileno ou polietileno misturados mecanicamente com elastômeros não vulcanizados tais como um elastômero de etileno-propileno-dieno (EPDM), borracha natural, elastômero de butadieno-estireno (SBR), entre outros. A maior parte dos materiais é constituída de polipropileno para a fase rígida e EPDM para a fase flexível. Existe uma pequena ou nenhuma ligação cruzada [2-5].

A terceira classe constitui as ligas elastoméricas. Esta é uma classe de TPEs que foi submetida a um tratamento próprio para alcançar uma interação sinérgica de seus polímeros componentes, onde as propriedades para essas blendas mecânicas simples são freqüentemente superiores. Existem dois tipos básicos de ligas elastoméricas. O primeiro tipo utiliza duas fases de ligas elastoméricas de TPEs em uma matriz de poliolefinas para a fase rígida com um elastômero altamente vulcanizado tal como o EPDM ou uma borracha nitrílica para a fase flexível. O segundo tipo utiliza um sistema de duas fases, em que as

ligações cruzadas da fase flexível oferecem resistência superior à compressão, à tensão e a óleos. Também apresentam excelentes propriedades de retenção à temperatura elevada e alta resistência à fadiga [2-5].

2.2 Elastômeros Termoplásticos Poliéter-éster (TPEE)

Os elastômeros termoplásticos poliéter-éster (TPEE) são multiblocos de copoliéter alternados com ésteres, sendo que cada seqüência é de uma extensão randômica de cadeias longas ou cadeias pequenas de oxi-alqueno glicol conectadas por ligações ésteres, conforme representado na Figura 1 [2-4,6-11].



o, m ou p *o, m ou p*

segmento rígido (região cristalina) segmento flexível (região amorfa)

Figura 2.1 Composição química do poliéter-éster [2-4,6-13].

Os polímeros TPEE podem ser classificados como blocos de segmentos de poliéter-poliéster que têm uma distribuição aleatória (randômica) dos segmentos rígidos e flexíveis [11,12]. Os segmentos rígidos, que constituem a fase cristalina, consistem de ftalato de etila (x = 2, na Figura 2.1) ou tereftalato de butila (x = 4) com unidades *orto*, *meta* ou *para* substituídas com unidades de ácidos dicarboxílicos aromáticos. Ácidos dicarboxílicos como o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, o ácido meta-terfenil-4,4'-dicarboxílico, e o ácido sebácio podem ser usados. Os segmentos flexíveis, que constituem a região amorfa, consistem de ésteres à base de ftalato de cadeia longa como o polialquileno oxidodiol. Os dióis usados incluem polioxietilenodiol (R= H, y = 1, Figura 2.1),polioxipropilenodiol (R= CH_3, y = 1), e polioxitetrametilenodiol (R= H, y = 3). Mesmo dentro desta limitada variedade de materiais para combinar,

podem ser preparados muitos polímeros com propriedades diversas variando o peso molecular do polímero diol (z), a composição isomérica do éster ftalato (*orto*, *meta*, ou *para*), o volume relativo da fração rígida e o volume relativo dos segmentos da fase flexível (m versus n) [11].

Os segmentos poliéter-poliéster podem ser unicamente designados por um sistema de monômeros e símbolos como representa a Tabela 2.1. Um típico poliéter-poliéster seria nomeado como 4GT/PTMEG (1000)T. O primeiro conjunto de letras e nomes referem-se aos segmentos rígidos (4GT) das unidades ésteres, e o segundo conjunto de letras e números referem-se as unidades flexíveis de poliéter-éster. Assim, o 4GT simboliza unidades de tereftalato de tetrametileno ésteres, e PTMEG(1000)T representa o poli(tetrametileno éter) glicol com peso molecular igual a 1000 de tereftalato esterificado [11].

Tabela 2.1 Monômeros e símbolos dos copolímeros poliéter-éster [11]

Símbolo	**Monômeros**
XG	X – metileno glicol (por exemplo, 3G é trimetileno glicol)
2G	Etileno glicol
t– CD	trans – 1,1-dimetanol-ciclohexano
c,t – CD	cis, trans –1,4-dimetanol-ciclohexano
BD	1,4-dimetanol-benzeno
T	tereftalato
I	Isoftalato
P	ftalato
ND	2,6-naftalenodicarboxilato
TO	meta-terefenil-4,4-dicarboxilato
10	sebacato
PTMEG	Poli(oxi-tetrametileno)glicol
PEG	Poli(etileno-éter) glicol
PPG	Poli(propileno-éter) glicol
60% 4GT, PTMEG(1000)T	60% em peso de tereftalato de tetrametileno, 40% PTMEG (1000) tereftalato copolímero.

2.2.1 Polimerização do TPEE

Os blocos de copolímeros poliéter-poliéster segmentados são preparados industrialmente por uma trans-esterificação através da fusão de uma mistura de éster ftalato, com um diol de baixo peso molecular, e com um polialquileno éterdiol. Com a substituição de soluções de diésteres por soluções de diácidos clorídricos o processo torna-se mais caro. Por outro lado, o processo em solução pode ser usado em preparações que apresentam instabilidade térmica ou separação de fase na fusão devido à incompatibilidade dos segmentos copolimerizados [11].

Uma síntese típica do TPEE envolve a interação do dimetiltereftalato com excesso de butanodiol (acima de 50 %, produzindo um excesso dos grupos hidroxila) e polioxitetrametilenodiol (com peso molecular em torno de 1000). Estes materiais são lentamente aquecidos até 160°C em presença de pequena quantidade de um antioxidante (por exemplo, N,N'-di-β-naftil-p-fenilenodiamina) e um catalisador para a trans-esterificação [por exemplo, $Mg(OAc)_2$ – $Ti(OC_4H_9)_4$], resultando na gradual destilação do metanol formado durante a reação. Aumentando o aquecimento até 250°C por um período de 1 hora, retira-se todo o metanol por destilação. Neste estágio, a mistura é constituída de pré-polímeros, os quais podem ser posteriormente condensados em produtos de alto peso molecular, obtendo-se assim os TEEE. O estágio final da reação de polimerização é completado por redução da pressão para menos de 1 torr, para destilar o excesso de 1,4-butanodiol enquanto no reator mantém-se a temperatura até 250°C. Em temperaturas mais altas ocorrem reações de degradação dos polímeros formados, causando uma diminuição do peso molecular do copolímero [11].

A extensão da reação de polimerização pode ser monitorada por medidas do torque (potência) requerido para agitar a massa da reação. O monitoramento da velocidade da reação de polimerização, é feito com o auxílio de um viscosímetro de torque, sendo que ela deve ser constante e baixa. Quando o comportamento da viscosidade estabelece um platô, a polimerização está terminada e é encerrada com o resfriamento do reator, representado esquematicamente na Figura 2.2. O tempo requerido para obter um produto de

alto peso molecular depende da temperatura, da pressão e das condições de agitação da reação de polimerização.

Os TPEs comerciais são produzidos por processos semelhantes ao descrito acima. Valores típicos para o peso molecular médio dos copolímeros resultantes, designados 4GT/PTMEG(1000)T, variam de aproximadamente 25.000 a 30.000. Isto corresponde a uma viscosidade intrínseca de 1,5 dLg^{-1} e uma viscosidade do fundido de 20.000 psi e uma velocidade de cisalhamento de 10 s^{-1}. A distribuição do peso molecular para esta reação de polimerização é simétrica [9,11,12].

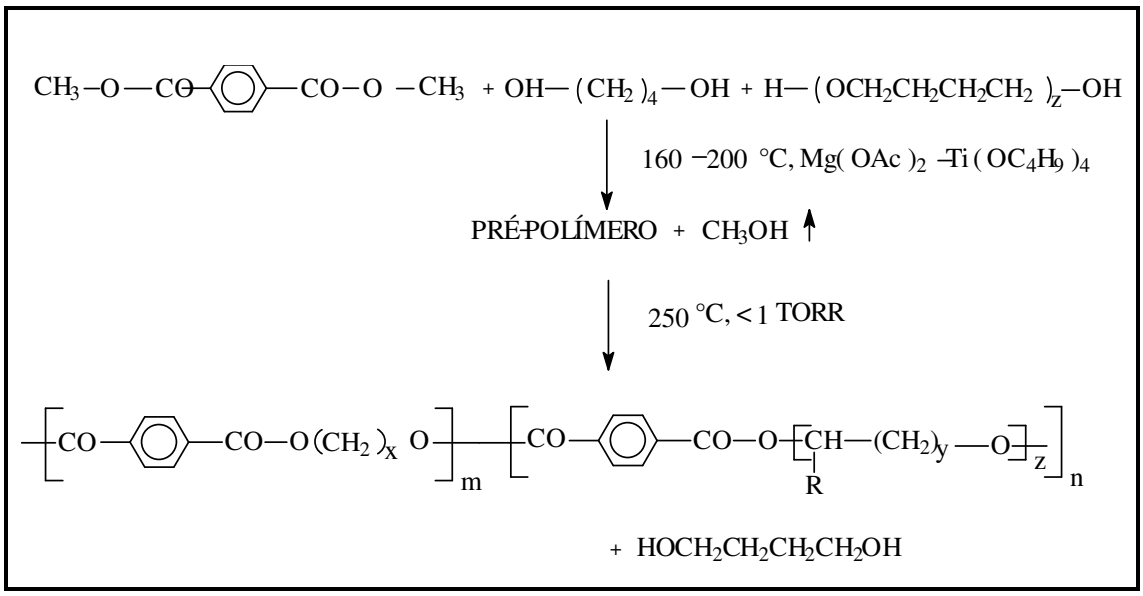


Figura 2.2 Esquema da reação de polimerização do poliéter-éster [11].

2.2.2 Estrutura e Morfologia

Como em todos os polímeros sólidos semicristalinos, as propriedades não dependem diretamente da estrutura molecular, mas da estrutura supramolecular, também chamada de morfologia. Esta morfologia, por sua vez, depende da estrutura molecular do polímero e da história térmica/mecânica da amostra [14-17].

Os elastômeros poliéter-éster pertencem à classe de materiais conhecidos como polímeros em multiblocos. Nestes materiais, existem blocos de polímeros

alternados ao longo da cadeia que diferem uns dos outros em suas propriedades físicas. A composição do poliéter-éster que tem sido amplamente estudada é formada de blocos alternados de segmentos flexíveis derivados do poli(oxi-tereftalato de tetrametileno) glicol, que pode ser representado pela sigla PTMOT ou poli(oxi-tereftalato de etileno)glicol, que pode ser representado pela sigla PEOT. Os blocos rígidos são constituídos de unidades repetidas do poli(tereftalato de tetrametileno), que pode ser escrita como 4GT, ou ainda, do poli(tereftalato de etileno), que pode ser escrita como 2GT [9,11].

Analisando os segmentos rígidos podemos observar que uma certa fração dos segmentos ésteres forma cristalitos de alto ponto de fusão e segmentos poliéster residuais. Estes polímeros podem ser descritos como copolímeros randômicos de um ácido e de dois componentes álcoois como descrito na Figura 2.3. O componente poliéter é derivado do óxido α-hidro-ω-hidroxioligotetrametileno de peso molecular numérico médio (M_n) de 1000 a 2000. O segmento rígido varia o peso molecular médio de 600 até 3000 u. nos copolímeros de interesse tecnológico. O peso molecular total é, aproximadamente, $2–4.10^4$. A extensão do segmento de bloco rígido é determinada pela proporção entre o PTMO e o 1,4 – butanodiol, e assumindo que a cinética normal de formação do poliéster pode ser aplicada à distribuição do comprimento do bloco rígido, resultará que pode ser identificado como a distribuição do comprimento do segmento de T – B – unidades [15].

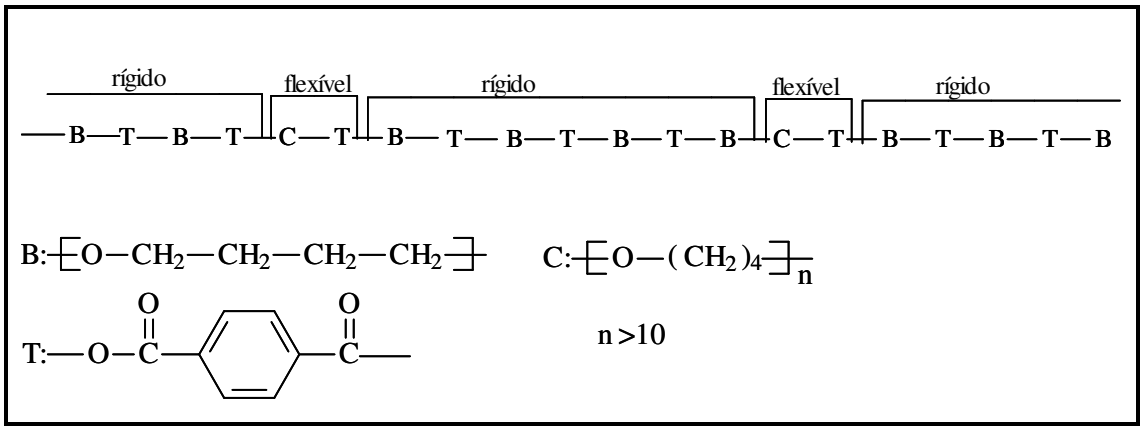


Figura 2.3 Descrição esquemática da distribuição dos segmentos randômicos dos blocos copoliéster baseados no 4GT e PTMO [14-15].

A respeito dos segmentos de poliéter-éster, três diferentes modelos de morfologia foram propostos na literatura. Cella e Buck [10] propuseram um modelo nos quais estes materiais exibem uma morfologia consistindo de fases cristalinas e amorfas contínuas e interpenetradas. A fase cristalina foi pensada como consistindo de uma fina lamela (aproximadamente 100 Å na direção da cadeia interconectada) constituída por moléculas de pequeno comprimento. As lamelas estão ligadas de uma forma parecida com as formas que são encontradas em homopolímeros semicristalinos. Além disso, uma característica importante deste modelo foi à existência de pequenas moléculas ligadas a uma fina lamela cristalina. Estas pequenas moléculas ligadas têm a função de orientar as cadeias nos estágios iniciais da deformação [9,14].

Seymour e colaboradores [18] consideram um modelo análogo para termoplásticos semicristalinos, em detrimento de modelos para sistemas de copolímeros em blocos os quais sofrem separação das microfases. Baseado em experimentos com a técnica de espalhamento da luz a baixo ângulo (SALS), sendo esta técnica foi utilizada para estudos do crescimento dos esferulitos em polímeros semicristalinos [19] e a técnica da microscopia de luz polarizada estes autores concluíram que os copoliésteres cristalizam em superestruturas esferulíticas com cadeia dobrada. De acordo com este modelo, a fase flexível é fixada no interior entre as fibrilas radiais cristalinas dos esferulitos, sendo que estes esferulitos consistem nos segmentos rígidos. A fase amorfa é uma mistura de dois tipos de segmentos os flexíveis e os rígidos não-cristalizados, mostrando uma única região de transição vítrea (Tg). Na estrutura deste modelo, os segmentos flexíveis servem meramente para diluir e amaciar as superfícies das regiões interlaminar da superestrutura do politereftalato de butileno (PBT). Como resultado dos estudos químicos, as lamelas encontradas eram constituídas de cadeias dobradas com uma espessura equivalente a sete unidades de segmentos rígidos [9,14].

Wegner e colaboradores [20] prepararam uma série de experimentos a partir de oligômeros de segmentos rígidos e polímeros com um conhecido tamanho de segmento rígido visando melhorar a morfologia e o comportamento no resfriamento lento de tais copolímeros. Os resultados foram obtidos a partir da fusão de misturas bem definidas de oligômeros–PBT (politereftalato de butileno). Seus resultados com experimentos em recristalização de solução indicam que o

crescimento das estruturas dendritricas parece prevalecer e que o fracionamento entre os segmentos rígidos ocorre durante a cristalização. O estudo morfológico foi baseado no modelo de micelas franjadas e na fusão de amostras cristalizadas dos polímeros utilizados [9,14].

A partir dos modelos propostos pelos autores citados acima, a morfologia dos elastômeros termoplásticos seria constituída de copolímeros de dois tipos de blocos, sendo um deles um segmento de cadeia amorfa com baixa temperatura de transição vítrea, onde estes blocos amorfos são comumente referidos como segmentos flexíveis já que eles conferem caráter elastomérico ao polímero. O segundo componente, o bloco rígido, é um segmento de cadeia constituído de uma associação intermolecular capaz de formar uma estrutura cruzada termicamente reversível. As ligações físicas cruzadas resultantes da associação dos segmentos rígidos impedem o fluxo do material quando há ausência de ligações cruzadas químicas. Estas interações podem ser rompidas se aumentarmos a temperatura da estrutura termoplástica. Na estrutura do polímero deve existir, pelo menos, dois blocos rígidos por molécula do polímero para assegurar a formação da estrutura tri-dimensional cruzada [9].

Neste sentido, as exigências podem ser satisfeitas por vários tipos de arranjo da estrutura molecular. Por exemplo, um bloco elastomérico central pode ser selecionado ou ambos os blocos rígidos terminais para formar um polímero tri-bloco. Uma ramificação constituída de blocos rígidos pode ser randomicamente grafitizado em uma cadeia elastomérica. Existem muitos exemplos de segmentos de copolímeros em bloco em que os segmentos de blocos rígidos e flexíveis estão alternados repetidamente ao longo da cadeia do polímero, representado na Figura 2.4. Numa estrutura supramolecular infinita que produz um comportamento elastomérico, o segmento rígido serve de ancora da parte elastomérica da molécula [9,11].

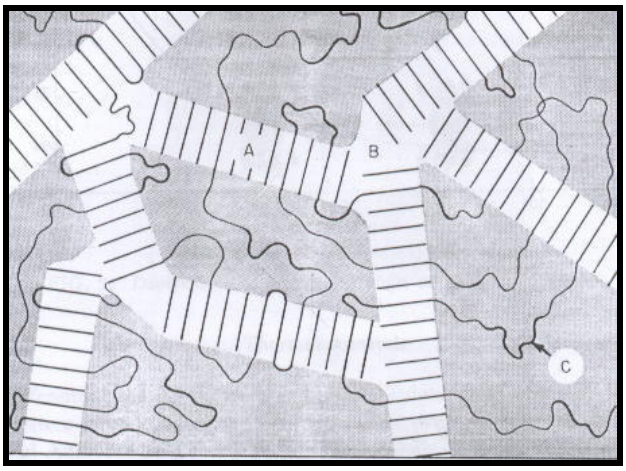


Figura 2.4 Representação esquemática proposta para a morfologia: – segmentos de 4GT, — segmentos de PTMOT, (A) domínios cristalinos, (B) junção de lamelas cristalinas, (C) segmentos de 4GT não-cristalinos [7,9,11,14,16].

2.2.3 Região Cristalina

A cristalização dos elastômeros termoplásticos de poliéter-poliéster é processo totalmente complexo. A organização dos cristalitos pode mudar com um resfriamento rápido (*quenching)* a partir da fusão, ou com uma cristalização isotérmica em temperatura elevada ou através de um resfriamento lento (*annealing*) próximo do ponto de fusão do copolímero. Estruturas tais como esferulitos, dentritos e redes formarão uma lamela individual ou um único cristal plano, onde um resfriamento lento perto do ponto de fusão tende a favorecer a formação de esferulitos. Uma segunda cristalização talvez possa ocorrer nas regiões amorfas em torno da estrutura do cristal primário ou um rápido resfriamento tende a resultar na formação das redes de lamelas individuais interconectadas e altamente desorientadas tais como sugerida por Cella [16]. Estes domínios lamelares foram observados tendo dimensões de 100 Å de largura e acima de 100 Å de comprimento. As lamelas são formadas depois de um rápido resfriamento a partir da fusão. Talvez, esta lamela possa ser fina com 25 Å de largura e tamanho entre 100 e 300 Å. Os autores Briber e Thomas [17] obtiveram um crescimento do cristal único com dimensões de 10 μm x 25 μm, com a cadeia do polímero direcionada para a face do cristal. A estrutura da célula

unitária está de acordo com as várias formas do 4GT que são menos deformadas. Os parâmetros da célula unitária foram determinados e são independentes dos segmentos rígidos e do grau de polimerização. A célula unitária é uma longa seqüência de blocos com 11,59 Å [7,9,11].

Os autores Zhu e colaboradores [14], e Wegner e colaboradores [15] encontraram que a estrutura cristalina era altamente variável e dependente da taxa de resfriamento lento e também de qualquer tratamento térmico sofrido pelo sistema polimérico. Uma cristalização lenta, com um resfriamento de até – 30ºC, favorece a formação de uma estrutura esferulítica, enquanto que um resfriamento rápido produz uma estrutura similar a proposta por Cella [16]. No resfriamento lento, os esferulitos se transformam em estruturas de dentritos. Ambos os tipos de estruturas aumentam as lamelas através da variação da espessura. As propriedades mecânicas e a Tg do material variam com a fração de volume da cristalização depois de um resfriamento lento. Wegner e colaboradores [20] postularam um processo de nucleação onde a espessura das lamelas foi determinada pelo tamanho do segmento rígido. A Figura 2.5, apresenta o comportamento de um fundido de 4GT/ PTMOT(1000) através de múltiplas curvas endotérmicas de fusão, sendo que nas mesmas foram feitos os seguintes tratamentos térmicos: sem resfriamento lento ou com resfriamento lento, até uma determinada temperatura (Ta) (*annealing*).. Observando-se as curvas endotérmicas e as temperaturas durante o resfriamento nota-se uma diminuição do ponto de fusão. O calor de fusão aumenta a partir de 35,8 $J.g^{-1}$ na amostra resfriada rapidamente para 55,5 $J.g^{-1}$ na amostra resfriada lentamente na condição da temperatura mais alta. Observa-se que os valores dos pontos de fusão das amostras são, respectivamente, em cada espectro 209℃ ou 218℃ até 216℃. Na mais alta temperatura do resfriamento lento, o pico de 209℃ não foi observado na curva do espectro. Sem um resfriamento lento, o pico de 218℃ é um pequeno ombro na curva do espectro [9].

Experimentos realizados com quatro amostras do 4GT/ PTMOT(1000) com fração molar de segmentos rígidos (4GT) crescentes, submetidas aos seguintes tratamentos térmicos: aquecimento e resfriamento rápido a partir da fusão, mostram que a temperatura de fusão (Tm) aumenta regularmente com o aumento da fração molar dos segmentos rígidos, e está muito próximo daqueles oligômeros que tenham comprimento de cadeia similar [9].

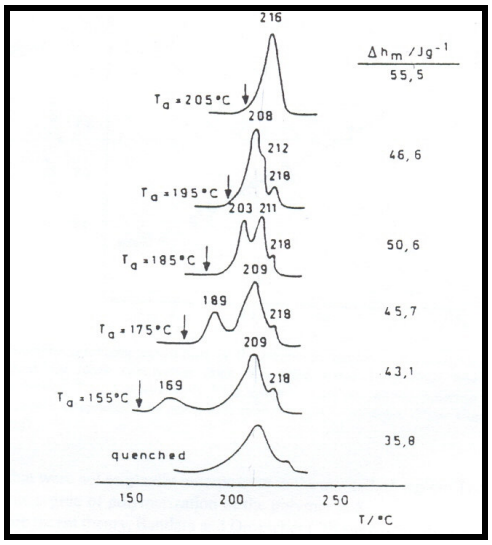


Figura 2.5 Efeito do resfriamento no comportamento do fundido com 72 % em peso do 4GT/PTMOT(1000) em cada temperatura indicada pela seta para um tempo de resfriamento lento de 24 horas [9].

A Tabela 2.2 apresenta dados referentes à Tg, E e σ^*, para seis amostras (A, B, C, D, E e F) que foram obtidos a partir das isotermas de cristalização para uma corrida de 90 min nas temperaturas 150°C, 175°C e 200°C, respectivamente. Nesta tabela, ν_C é a fração de volume do segmento rígido cristalizado na amostra total. As amostras cristalizadas a temperaturas de, aproximadamente, 20°C abaixo de seu ponto de fusão, sendo que estes pontos foram determinados através dos picos das endotermas, representado na Figura 2.5, localizando-se a 209°C ou 218°C até 216°C, apresentavam-se mais cristalinas e possuem um módulo e uma tensão de escoamento mais alta e, também, mais baixa Tg. Todos estes experimentos dão uma idéia de que os segmentos rígidos foram rejeitados da fase amorfa e adicionados na fase cristalina a uma temperatura de cristalização mais alta [9].

Tabela 2.2 – Propriedades do 4GT/PTMOT(1000) sob resfriamento rápido e sob cristalização à quente.

Amostra	ν_C	Tg (°C)	Módulo E (MPa)	Tensão limite σ^*(MPa)
A	0,04	-50	32	5,8
B	0,08	-60	64	8,2
C	0,15	-35	117	8,7
D	0,18	-54	150	14,2
E	0,21	24	186	14,2
F	0,24	-18	340	19,6

Estudos com a técnica de Raio–X de pequeno ângulo indicam que copolímeros de 4GT–PTMOT evidenciam uma dependência representativa de afastamento de um longo período na temperatura de cristalização de homopolímeros. Entende-se por afastamento de um longo período a distância média entre os domínios cristalinos, sendo que estas distâncias incluem a espessura do cristal, mais a região amorfa entre cristais. Neste caso, no entanto, a espessura do cristal é limitada pelo grau médio de polimerização das ligações ésteres e desta forma, pelo número de segmentos que são suficientemente longos para atravessar a espessura do cristal. Somente seqüências mais longas poderiam ser submetidas às tensões de dobra e atravessar o cristal duas vezes. Um afastamento longo do período foi encontrado aumentado de 98 Å para 168 Å, quando a temperatura do resfriamento lento foi aumentada para 174°C. O aumento total da espessura corresponde a seis segmentos de cadeia do 4GT. Sendo que a espessura lamelar aumenta com o aumento da temperatura do resfriamento lento pelos segmentos dobrados da cadeia e pelas seqüências de cadeias prolongadas incorporadas que não foram originalmente incorporadas na região cristalina [9].

Mais recentemente, Bandara e Dröescher [22] e Bandara e colaboradores [23] mostraram que a morfologia cristalina é altamente variável e dependente da taxa de resfriamento e de qualquer tratamento térmico. Por exemplo, uma cristalização lenta seguida de um super resfriamento a menos que 30°C, favorece

a formação de uma estrutura esferulítica, enquanto que um aquecimento rápido favorece a uma estrutura similar ao proposta por Cella [16]. Num resfriamento, os esferulitos transformam-se em uma estrutura dendrítica. Ambos os tipos de estruturas foram construídas de lamelas através da variação da espessura. As propriedades mecânicas e a Tg variam com a fração de volume do cristalizado depois do resfriamento. Wegner e colaboradores [20] postularam um processo de nucleação onde as espessuras das lamelas eram determinadas pela extensão de segmento rígido na qual as seqüências pequenas e longas, ambas, foram rejeitadas da região amorfa [9].

Wegner, Bill e colaboradores [24] sintetizaram uma série de oligômeros monodispersos de tereftalato de tetrametileno por esterificação de glicóis com ácido clorídrico sob condições que não resultariam polímeros randômicos. As temperaturas de fusão destes oligômeros e de alguns copolímeros randômicos do 4GT/ PTMOT(1000) estão representados na Figura 2.6. Onde DP_n, é o grau de polimerização numérico médio dos vários blocos ésteres. Todos os dados estão representados por uma única curva, com uma região linear traçada conforme a teoria de Flory para o ponto de fusão. A dispersão pode ser devido ao efeito do tamanho do bloco éter ou diferenças no método de preparação da amostra. A curva termina no tamanho do bloco de 12 e pode ser extrapolada a temperatura de fusão do fundido cristalizado, ou de um não resfriamento lento dos blocos do 4GT. Enquanto o ponto de fusão parece adequadamente correlacionado, o calor de fusão calculado para o 4GT puro, a partir deste gráfico é inaceitavelmente baixo. Esta discrepância foi observada previamente e nunca foi adequadamente explicada [9].

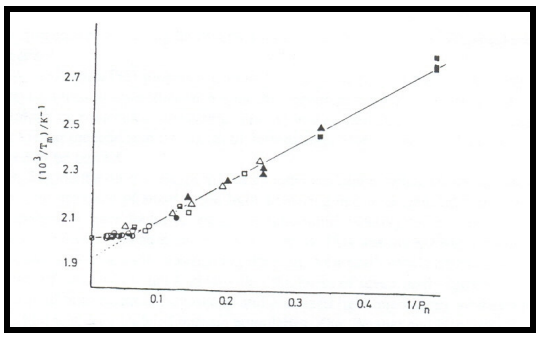


Figura 2.6 Temperatura de fusão versus número médio do grau de polimerização dos blocos ésteres do copoliéter éster [9]

2.2.4 Região Amorfa

A região amorfa é caracterizada por ter uma única temperatura de transição vítrea (Tg) a qual aumenta com o aumento do conteúdo dos segmentos flexíveis. A perfeita separação dos segmentos de poliéter e poliéster não ocorre. Ao invés disso, a fase amorfa é imaginada como sendo uma mistura homogênea de segmentos do PTMOT com 4GT que não foram cristalizados. Valores da temperatura de transição vítrea, determinadas a partir da técnica DSC e de um Reômetro são mostrados na Tabela 2.3. A cristalinidade e o cálculo da composição da fase amorfa foram determinados por DSC. Mesmo que a cristalinidade aumente com o aumento do índice 4GT total, o índice 4GT da fase amorfa aumenta muito mais rapidamente. A temperatura de transição vítrea da fase amorfa muda com a mudança do conteúdo total de éster e isto está de acordo com o que foi descrito por Gordon–Taylor [25], onde a relação que fornece a composição real dessa fase cristalina foi usada no cálculo [9].

Os estudos dos segmentos orientados, usando a técnica de Espectroscopia no Infravermelho (IR), sugerem que quando forçados, os segmentos flexíveis do poliéter orientam-se de maneira quase reversível no sentido da tensão aplicada. Quanto aos segmentos rígidos, estes se orientam, inicialmente, no sentido transversal da tensão aplicada. Em uma elongação mais elevada os segmentos rígidos orientam-se no sentido da tensão. Esta deformação plástica do segmento rígido explica a recuperação pobre do sistema quando aplicamos uma tensão além de 10% [9].

Tabela 2.3 – Propriedades do 4GT/PTMOT(1000), amostra preparada por moldagem por compressão seguida de um aquecimento e resfriamento rápido [9].

	4GT (wt%)					
	33	50	57	63	76	84
Média de DP_n (4GT)	2,64	4,95	6,43	8,14	14,8	24,26
Resultados do DSC						
Tg (°C)	-68	-59	-55	-51	-33	-9
Tm (°C)	163	189	196	200	209	214
Cristalinidade (%)	11,5	22,9	28,6	33,3	40,7	42,8
Fase amorfa 4GT(wt%)	24	35	38	45	60	72
Resultados da Reometria						
E" [b] pico (°C)	-63	-58	-53	-48	-38	-4
tan δ [c] (°C)	-51	-42	-34	-27	10	30

[b] Módulo de Perda

[a] Razão entre E' e E"

Uma amostra do 4GT/PTMOT(1000) preparada por moldagem por compressão seguida de um aquecimento e com um resfriamento rápido, conforme descrita na Tabela 2.3, mostra que a medida que aumenta o percentual dos segmentos rígidos (4GT) aumentam a Tg, a Tm e o percentual de cristalinidade [9].

2.2.5 Massa Molecular

A distribuição da massa molecular de um polímero contendo 58% em massa dos blocos do 4GT foi considerada uma distribuição simétrica, sendo esperada para polímeros obtidos por condensação com massa molecular média de número de 25.000. Este polímero contém, aproximadamente, 9 blocos flexíveis e 10 blocos rígidos, tendo um número médio de 6,6 seqüências éster em cada bloco rígido. Frensdorff [26] calculou a massa e a distribuição do número de blocos de vários tamanhos para este mesmo polímero assumindo uma distribuição estatística das unidades. Os resultados destes são mostrados na Figura 2.6. Cinqüenta e dois por cento do total do polímero ou 90% da fração de

4GT são blocos de três ou mais unidades de 4GT. Este é o tamanho do bloco que agora acredita-se ser necessário para a cristalização de unidades do 4GT na matriz do copolímero [9,16].

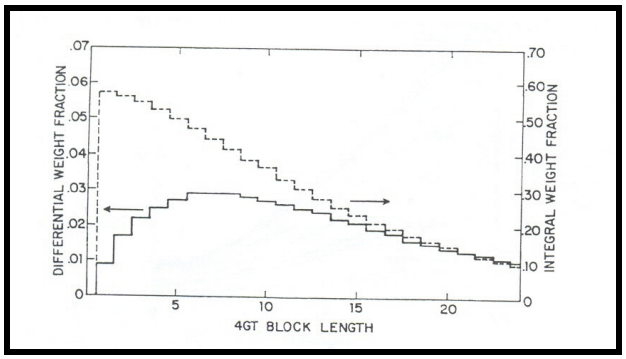


Figura 2.7 Cálculo da distribuição do tamanho do bloco de poli(tereftalato de tetrametileno) contendo 58 % em peso de tereftalato de tetrametileno [9,16]

Para entender a relação que os vários trabalhos fazem com a estrutura dos polímeros, é importante conhecer como os autores definem os segmentos flexíveis e a partir daí definir-se a concentração dos segmentos rígidos. Esta definição afetará a estatística dos grupos ao longo da cadeia do polímero e também a relação da fração molar com a fração de massa do segmento rígido.

Buck e colaboradores [10] definiram os segmentos flexíveis como o tereftalato dos poliéteres envolvidos, assumindo uma massa molecular de 1000 para o PTMOT. Esta convenção será útil seguindo as aplicações comerciais descritas na literatura. Perego, Valance e Cooper [27] definiram o mesmo segmento flexível como PTMO menos uma unidade de butanodiol, tendo massa molar ponderal média (Mw) igual a 910, com as sobras de material, logicamente, contendo como segmentos rígidos o tetrametileno tereftalato. Desse modo, Cella [16] definiria um certo polímero como tendo 58% de massa molecular de segmentos rígidos, enquanto que Valance e Cooper [27] considerariam o mesmo polímero contendo 66,1 % de massa molecular de segmentos rígidos. Bill e colaboradores [24] definem os segmentos flexíveis como toda a molécula de poliol, mas não inclui a ligação do segmento de tereftalato, uma exigência da Química, que nos cálculos da fração de massa dos segmentos flexíveis ou da fração de massa dos segmentos rígidos estão presentes [9,16].

Vallance e Cooper [27] determinaram por calorimetria o conteúdo cristalino das séries de 4GT/PTMOT do polímero com o aumento do segmento rígido. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.4 [9].

Tabela 2.4 – Cristalinidade do Copolímero de 4GT/PTMO [9]

A/B/C	% 4GT	x_2	p	DP_n	w_2	w_1	T_h(k)	ρ_1
3,6/2,6/1	33,6	0,465	0,782	4,59	0,113	0,887	478	1,058
5,9/4,9/1	48,8	0,588	0,855	6,90	0,226	0,774	486	1,098
7,5/6,5/1	55,9	0,645	0,882	8,47	0,284	0,716	487	1,112
9,8/8,8/1	63,1	0,703	0,907	10,75	0,330	0,670	489	1,131
17,3/16,3/1	76,0	0,807	0,945	18,18	0,403	0,577	493	1,162
28,0/27,0/1	84,0	0,871	0,966	29,41	0,423	0,577	493	1,190
1,0/1,0/1	100,0	1,000	1,000	-	0,475	0,525	495	1,238

Na Tabela 2.4, A, B e C são as proporções molares de DMT (dimetil tereftalato), 4GT e PTMOT (1000); x_2 é a fração de massa total do poli(oxi-tereftalato de tetrametileno) (PTMO = 910); w_2 é a fração total de massa que está cristalizada; T_h é a mais alta temperatura de fusão observada; w_1 é a fração de massa do material amorfo, ρ_1 é a densidade do material amorfo, p é a fração molar de tetrametileno tereftalato ligado no copolímero, e DP_n é o grau de polimerização médio dos blocos rígidos calculados a partir 1/(1 – p). As amostras sofreram um resfriamento rápido e foram moldadas por compressão [9].

As quantidades de cristalitos 4GT presentes nestas amostras são relativamente baixas, bem menos do que a metade dos 4GT presentes. Como exemplo, o copolímero tendo uma fração de massa total de éster de 0,703 tem uma fase amorfa contendo 59 % em massa não cristalizada de seqüências de tetrametileno tereftalato e somente 41% em massa de poliéter. Assim, não existe uma clara divisão entre as regiões do poliéter e poliéster e então a densidade das fases amorfas aumenta com a quantidade total dos segmentos rígidos [9].

A substituição do PTMO glicol por um outro glicol de alto peso molecular, obviamente aumenta a média do tamanho dos blocos dos segmentos flexíveis, e baixa a concentração das unidades do 4GT, esta substituição poderá melhorar as propriedades dos polímeros tais como o ponto de fusão. Se a composição do

bloco rígido for constituída de um ácido tereftálico com um segundo ácido, como por exemplo, o ácido isoftálico, ou uma porção de tereftalato de tetrametileno com um segundo tereftalato de baixo peso molecular esta composição irá decrescer o tamanho dos blocos de segmentos rígidos do 4GT. Em conseqüência desta alteração a composição dos blocos rígidos irá baixar o ponto de fusão e reduzirá a dureza do polímero, enquanto que a fração de PTMO glicol se mantém constante [11].

2.3 Polímeros em Soluções

2.3.1 Comportamento dos TPEs em Solução

O comportamento de sistemas formados por macromoléculas pode ser descrito de forma simplificada como um conjunto de dois componentes. Quando uma pequena quantidade de polímero (componente 1) é dissolvida em um solvente qualquer (componente 2), as interações entre os componentes dependem da natureza de ambos os componentes. Nestes sistemas, três situações podem ser encontradas [28,29]:

- as interações entre as cadeias do polímero ou entre as moléculas do solvente têm a mesma natureza das interações polímero – solvente.
- as interações polímero – polímero e solvente – solvente são mais efetivas do que as interações polímero – solvente.
- as interações polímero – solvente são mais efetivas do que as interações polímero – polímero e solvente – solvente.

Em soluções poliméricas, o polímero não consegue passar para o estado de vapor devido ao seu alto peso molecular. Pode-se considerar então que a pressão de vapor do polímero é praticamente zero. Desta forma, o que se mede é a pressão de vapor do solvente na solução [30]. No caso de polímeros observa-se um desvio negativo da lei de Raoult [31], ou seja, $p_i < x_i p_i^0$. Este comportamento indica que as interações entre polímero – solvente são mais importantes do que as interações entre polímero – polímero ou solvente – solvente. A interação

polímero – solvente diminui o número de moléculas do componente na fase vapor. Assim, a pressão de vapor do solvente na solução é menor do que a do solvente puro [30-32].

O processo de dissolução ocorre quando um polímero é posto em contato com um solvente. O primeiro processo que ocorre é o inchamento do polímero, ou seja, o polímero absorve moléculas do solvente, aumentando a massa e o volume específico [33]. No final do inchamento, eles formam uma única camada que consiste do polímero e do líquido absorvido. Uma outra maneira de ocorrer o processo de dissolução é o polímero inchado coexistir durante algum tempo com a camada do líquido puro, ou após certo tempo, quando as cadeias poliméricas conseguem adquirir maior mobilidade, elas começam a se difundir lentamente no solvente, até formar uma solução homogênea [29-31].

O inchamento não é necessariamente uma penetração de pequenas moléculas na fase do polímero, enchendo seus espaços vazios. O inchamento envolve uma mudança no arranjo espacial das cadeias poliméricas, resultando em um aumento de volume da amostra [29].

Quando à interação do polímero com o solvente é limitada ao estágio de adsorção e absorção do líquido pelo polímero, a dissolução espontânea do polímero não ocorre, ou seja, as cadeias poliméricas não se separam completamente umas das outras. Ocorre a formação de duas fases: a primeira fase é constituída de uma solução do líquido no polímero; a segunda fase é constituída do solvente puro ou de uma solução muito diluída de polímero. Estas fases se encontram claramente separadas. Este processo pode ocorrer tanto em polímeros lineares como em polímeros reticulados [29].

A quantidade de solvente absorvido por unidade de massa ou volume do polímero é denominada grau de inchamento. O grau de inchamento depende da interação polímero – solvente e do grau de retículação da amostra [28]. Se o polímero é composto por uma rede tridimensional formada através de ligações químicas entre as cadeias poliméricas, estas cadeias não se separam em qualquer temperatura (abaixo da decomposição do polímero). O polímero não se dissolve e o processo de dissolução é limitado ao estágio de inchamento [29].

O polímero existe, inicialmente, no estado sólido. Para este polímero está restringido um único estagio de conformação, das muitas conformações que estão disponíveis, isto é, o polímero comporta-se como uma molécula isolada. Ao

passar para uma solução líquida a cadeia ganha graus de liberdade e pode, agora, mudar rapidamente para qualquer uma das várias conformações energéticas possíveis, decorrentes, em parte, pela flexibilidade da cadeia e pelas interações com o solvente. Foi considerado, também, que a formação da solução depende: (a) da mudança da cadeia de um polímero puro, de um estado perfeitamente ordenado para um estado desordenado com a liberdade necessária para poder colocar a cadeia aleatoriamente em um retículo cristalino; (b) do processo de mistura das cadeias flexíveis com as moléculas do solvente [29,32].

Agora podemos fazer uso da teoria de uma solução ideal para obter uma expressão para energia, onde é assumido que esta mudança de energia surge da formação de novos contatos ao misturar o solvente-polímero (1 – 2), sendo que estes contatos substituem alguns contatos presentes no solvente-solvente puro (1 – 1) e no polímero – polímero puro (2 – 2) [29,32].

Isto pode ser representado por um processo químico quando a formação do contato entre solvente-polímero (1 – 2) requer primeiro o rompimento dos contatos entre solvente-solvente (1 – 1) e polímero – polímero (2 – 2) , isto pode ser expresso como uma troca de energia ΔE_{12} por contato de cada uma das espécies. Se nenhuma mudança de volume acontecer ao misturar, a energia interna da mistura ΔU^M pode ser substituída pela entalpia da mistura ΔH^M, e considerando que para novos contatos que poderão se formar em solução a variação de entalpia da mistura será igual a troca de energia por contato [29,32].

O número de contatos pode ser calculado a partir do modelo do látice, e assumindo que a probabilidade de termos uma cela do látice ocupada por uma molécula do solvente é, simplesmente, a fração de volume. Isto significa que cada molécula do polímero será cercada por N_1 moléculas do solvente, e por N_2 moléculas do polímero, então a entalpia poderá ser calculada. A partir da definição da fração de volume do polímero, obtemos a entalpia da mistura [29,32].

2.3.2 Natureza Química do Solvente e do Polímero

A solubilidade das substâncias depende da composição química do soluto e do solvente. No processo de dissolução estão envolvidas as forças intermoleculares (ligações secundárias) e as ligações covalentes (ligações

primárias). Assim como nas moléculas pequenas, as cadeias poliméricas podem estar ligadas entre si através de ligações primárias e secundárias. As ligações primárias são as ligações existentes nas cadeias de polímeros lineares, ramificados e reticulados, sendo as ligações predominantes nas cadeias. Podemos encontrar outros tipos de ligações primárias nos polímeros que são as iônicas. As forças intermoleculares, também conhecidas como forças de Van der Waals ou interações dipolo – dipolo ou ligações de hidrogênio [34], são forças que atuam entre moléculas ou entre segmentos das cadeias, e contribuem de forma significativa para as propriedades dos polímeros. Estas ligações caracterizam uma interação de ordem intramolecular ou intermolecular, sendo que é uma medida do grau de atração entre as moléculas [28].

No caso dos polímeros, as forças secundárias mais importantes são as ligações de hidrogênio, sendo que esta ligação ocorre entre dois grupos funcionais de uma única molécula (intramoleculares) ou entre moléculas diferentes (intermoleculares). Em um dos grupos o átomo de hidrogênio está ligado a um grupo doador de prótons ou acídico (hidroxila, carboxila, entre outros), sendo que o outro grupo tem que ser aceptor de prótons ou básico (carbonilas, hidroxilas, éteres, éster, aminas, amidas, flúor e cloro) para que a ligação secundária ocorra. Se os líquidos são apolares, ou seja, o momento dipolar é igual a zero, só existem forças de Van der Waals ou forças de dispersão ou as forças de London [34]. Polímeros que contém grupos polares não se dissolvem em solventes apolares [28].

Dentro da natureza química do polímero teremos que considerar o peso molecular. Logo a capacidade de um polímero em se dissolver sempre decresce com o aumento de seu peso molecular em qualquer série homóloga. Membros de baixo peso molecular de uma série podem se dissolver infinitamente em um determinado solvente, enquanto que aqueles de alto peso molecular podem apenas sofrer inchamento. Isto é devido à grande energia de interação criada ao longo da cadeia polimérica e à maior dificuldade de mobilidade das unidades de cadeias conectadas por ligações covalentes [28].

O mecanismo de dissolução de um polímero consiste na separação das cadeias entre si, e de sua difusão dentro do solvente. Ambos os processos dependem da flexibilidade das cadeias. Se as cadeias são flexíveis, elas podem se mover através de sucessivos deslocamentos de grupos de unidades ou

segmentos. Neste caso, a energia necessária para a separação é menor e, é superada pela energia liberada na interação polímero – solvente. Por esta razão, polímeros flexíveis que são apolares, são geralmente miscíveis em solventes apolares [28].

Cadeias rígidas movem-se por inteiro e sua separação requer uma energia maior. A temperaturas usuais, a energia de interação dos segmentos das cadeias do polímero com o solvente nem sempre é grande o suficiente para separá-las completamente. Polímeros lineares amorfos, cuja rigidez é devido à presença de grupos polares, incham bem em líquidos altamente polares, porém não se dissolvem em temperaturas usuais. Para dissolver polímeros muito rígidos é necessário que haja uma forte interação entre o polímero e o solvente. A energia de interação depende da distância intermolecular, logo polímeros cujas cadeias apresentam melhor empacotamento são menos solúveis [28].

Dependendo de sua polimerização, a composição química da cadeia de muitos polímeros difere. Esta heterogeneidade da cadeia do polímero referente à composição química confere diferentes solubilidades devido à presença de diferentes grupos funcionais. Para que um polímero cristalino se dissolva é necessário destruir a rede cristalina, e isto requer energia. Portanto, à temperatura ambiente, polímeros cristalinos são, em geral, insolúveis mesmo em solventes de polaridade semelhante [28].

Um pequeno número de ligações cruzadas entre as cadeias é suficiente para impedir a separação destas e sua passagem para a solução. Para um polímero ser insolúvel é necessário criar apenas uma ligação entre duas cadeias [28].

Se a quantidade de retículação em um polímero é relativamente baixa, as moléculas de baixo peso molecular (solvente) podem penetrar na fase do polímero. Desta forma, um polímero reticulado pode sofrer inchamento limitado. Aumentando a densidade de retículação, a capacidade de absorção de líquido de baixo peso molecular diminui. Quando os segmentos que formam o retículo são muito pequenos, o polímero perde completamente a sua capacidade de inchar [28].

Os elastômeros termoplásticos são compostos de blocos de diferentes segmentos na macromolecula que são alternados ao longo da cadeia principal. Eles são conectados através de conexões fracas e termicamente complexas

(freqüentemente se referindo as ligações físicas cruzadas). Estas junções podem ser vítreas ou cristalinas; elas poderiam ser associações iônicas ou grupos conectados por ligações de hidrogênio. Estes grupos têm características de ligações físicas cruzadas, composto dos segmentos rígidos. Em contraste com materiais quimicamente reticulados, as ligações físicas cruzadas são reversíveis e podem ser rompidos a temperaturas elevadas ou em solventes que dão uma boa processabilidade para o material [35]. A polaridade de uma substância é usualmente caracterizada pelo valor da constante de momento dipolar, que todavia, não é uma medida efetiva da polaridade. Para um mesmo valor de momento dipolar, quanto maior for o radical alquila melhor irá dissolver ou inchar um polímero apolar [28].

Para a medida da interação intermolecular, usa-se freqüentemente o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, δ, que está relacionado com a densidade de energia coesiva (CED) de um líquido pela relação simples $\delta = \left(\Delta E_i^0 / V_i\right)^{1/2}$, onde ΔE_i^0 é a energia de vaporização do líquido e V_i, seu volume molar. O parâmetro de solubilidade pode ser relacionado ao ΔH através da relação: $\delta = \left(\Delta E_i^0 / V_i\right)^{1/2}$, onde V_1 e V_2 são, respectivamente, as frações em volume do solvente e do polímero e δ_1 e δ_2 são, respectivamente, os parâmetros de solubilidade do solvente e do polímero. Baixos valores de δ são característicos de substâncias apolares, enquanto que altos valores indicam substâncias com grande momento dipolar, ou capazes de formar ligações de hidrogênio. Em uma primeira aproximação, o melhor solvente para um polímero é aquele cuja densidade de energia coesiva seja similar àquela do polímero. Teoricamente, quanto menor for a diferença entre δ, maior será a solubilidade do polímero neste solvente. Isto nem sempre é verdade [28].

A densidade de energia coesiva é uma característica integral da interação intermolecular, enquanto que a ação do solvente ou miscibilidade depende da presença de grupos funcionais específicos, ou seja, de interações específicas, que incluem ligações de hidrogênio ou doador – aceptor e que causem a formação de complexos solvatados [28].

Quando dois grupos funcionais participam na formação da ligação de hidrogênio, sendo um deles o doador ou perdedor de prótons (grupo ácido) e o

outro o aceptor ou removedor de prótons (grupo básico) [34]. Sendo que estes grupos podem ser classificados em quatro classes que são:

- classe A: Consiste de compostos que contém somente doadores de prótons, como compostos halogenados ($CHCl_3$, $CHBr_3$, CH_2Br_2, entre outros);
- classe B: Consiste de compostos que contem somente aceptores de prótons, estes grupos são as cetonas, aldeídos, éteres, ésteres, aminas terciárias, olefinas, benzeno e outros compostos aromáticos;
- classe AB: Consiste de compostos que contêm grupos aceptores e doadores de prótons, tais como os álcoois, ácidos, amidas, oximas, aminas primárias e secundárias e água;
- classe N: Consiste de compostos que não possuem qualquer grupo capaz de formar ligação de hidrogênio, como os hidrocarbonetos saturados [34].

As moléculas da classe A e B não formam ligações de hidrogênio com semelhantes, porém formam pontes umas com as outras. Polímeros que só possuem grupos aceptores ou doadores de prótons, em geral, não se associam por ligações de hidrogênio, porém podem formar pontes com líquidos da classe A, B ou AB. Polímeros contendo ambos os tipos de grupos aceptores e doadores de prótons são capazes de se dissolver em líquidos do tipo A, B ou AB, e a dissolução vai depender da correlação de forças das ligações de hidrogênio entre polímero – polímero, polímero – solvente e solvente – solvente [28].

O caráter doador – aceptor (coordenação) é muito importante na dissolução de polímeros sendo que um certo tipo de ligação é formado se um componente é capaz de doar um par de elétrons, enquanto que o outro possui orbital vazio, capaz de aceita-lo. A capacidade de um solvente em doar um par de elétrons é caracterizada pelo número doador, determinado a partir de certos aceptores padrões [28]. O parâmetro de solubilidade (δ) é uma característica das forças intermoleculares, enquanto que a ação do solvente depende da presença de interações específicas. Entretanto, os valores do δ podem ser utilizados para prever a insolubilidade de polímeros em solventes com valores do parâmetro de solubilidade bem diferentes. Portanto, pode-se dizer que um determinado

polímero não necessariamente irá dissolver-se em um solvente com parâmetro de solubilidade diferentes [29].

2.4 Aditivos em Polímeros

2.4.1 Tipos de Aditivos

Os aditivos são substâncias adicionadas ao polímero que podem ser: líquidos ou sólidos, borrachosos, orgânicos ou inorgânicos, normalmente em pequenas quantidades. Pode-se dizer que todos os polímeros comerciais recebem aditivos, seja na síntese ou durante o processamento ou em uma etapa da mistura. Os aditivos mais utilizados são: Plastificantes, estabilizantes, cargas, antiestáticos, nucleantes, lubrificantes, pigmentos, espumantes, retardantes de chama e modificadores de impacto [36].

As razões para a necessidade de se introduzir aditivo na massa polimérica são que os aditivos são algumas vezes necessários para alterar as propriedades dos materiais, tornando-os mais rígidos, ou mais flexíveis, ou até mesmo diminuindo os custos. A outra razão seria a necessidade de conferir estabilidade ao material durante o processamento. Dentro desta categoria, podemos classificar os aditivos em dois grupos: aditivos protetores (estabilizantes, lubrificantes e antiestáticos) e os aditivos modificadores (plastificantes, cargas, nucleantes, lubrificantes, pigmentos, espumantes, retardantes de chama, modificadores de impacto) [36].

Os aditivos podem ter, ainda, uma outra classificação mais abrangente sendo que a mesma pode ser dividida em quatro categorias que são:

- auxiliares de polimerização: Catalisadores, iniciantes, agentes de retículação e outros auxiliares (solventes, agentes de transferência, emulsificantes);
- auxiliares de processamento: Lubrificantes, auxiliares de fluxo poliméricos e solventes;
- estabilizantes: Antioxidantes, estabilizantes térmicos, desativadores de metais, estabilizantes de ultravioletas e preservativos;

- aditivos modificadores de propriedades: antiestáticos, retardantes de chama, pigmentos, plastificantes, cargas, agentes de retículação, agentes de expansão e nucleantes [36].

Alguns aditivos têm aplicações restritas a determinados plásticos, como os plastificantes e reticulantes, enquanto outros podem ser utilizados em praticamente todos os polímeros, como os pigmentos e os agentes de expansão [36].

2.4.2 Aditivos em Elastômeros Termoplásticos

2.4.2.1 Pigmentos do Tipo Aditivos

O aditivo mais importante utilizado nos poliéter-éster (TPEE) é o negro de fumo [36], sendo que este atua como pigmento preto e reforço em muitos polímeros [37].

Os pigmentos orgânicos, normalmente, são misturados no polímero fundido. Estes pigmentos apresentam custo elevado, e são translúcidos, de difícil dispersabilidade, e possuem limitada estabilidade à luz e ao calor, e possuem forte poder de recobrimento e tem uma elevada tendência à migração. São exemplos destes pigmentos o negro de fumo, o azul de ftalocianina, os vermelhos orgânicos, o verde de ftalocianina entre outros [38,39]. O pigmento mais consumido é o negro de fumo [39].

Nos últimos anos, muitos tipos de negro de fumo têm sido introduzidos comercialmente para uso em plásticos. As características morfológicas destes negros de fumo são relatadas na reologia de polímeros fundidos, propriamente como carga concentrada aumentando a resistividade como pigmento melhorando o desempenho dos plásticos. Qualquer característica estrutural, tal como porosidade, que aumenta o volume específico do negro de fumo, aumentará a possibilidade de contato entre o fim das unidades dos carbonos adjacentes aumentando a condutividade do composto [40]. O negro de fumo graftizado e altamente purificado é quase carbono puro, mas os negros de fumos comerciais contêm significantes quantidades de componentes que não são carbonos. Estas

impurezas que se originaram da alimentação ou durante processamento, são as seguintes [40]:

- heteroátomos ligados covalentemente (oxigênio, enxofre, hidrogênio e nitrogênio);
- materiais minerais (óxidos, sulfetos e sais), qualquer um intimamente em contato com a superfície do negro de fumo ou existindo separadamente como grão;
- grãos de partículas do coque das paredes do reator. Invariavelmente, grãos são indesejáveis em todas as aplicações do negro de fumo e são mantidos num mínimo [41].

Porém, outros componentes contidos no negro de fumo que não são carbonos podem ser, dependo da aplicação, prejudiciais, benignos, ou até mesmo necessários ao produto final [41].

As principais características morfológicas do negro de fumo são os nódulos, os agregados e a porosidade. As menores gotículas carbonizadas ou nódulos que incluem os agregados de negro de fumo são de 10 – 100 nm de tamanho. A porosidade é expressa em termos de volume de poro pela área da superfície das paredes do poro. Desta relação pode ser visto que os valores da área da superfície são muito sensíveis para a quantidade de porosidade nos poros menores, e correspondentemente, insensível à porosidade nos poros maiores [42,43].

Portanto, o tamanho das partículas do negro de fumo geralmente utilizadas no poliéter-ester variam entre 30–50 nm [44].

2.5 Processo Industrial de Fabricação de Mangas com TPEE

Os elastômeros termoplásticos podem ser processados por moldagem por injeção – sopro [42,43]. Para processar estas resinas são utilizadas máquinas de moldagem denominadas injetora – sopradora. O processo fornece uma rápida e econômica produção de peças de elevada qualidade e precisão [45,46]. Este processo consiste em receber o material polimérico em forma sólida (grânulos ou pó) e, em seguida, sob a ação de calor e pressão transformá-lo no estado pastoso (fundido ou plastificado). Em quantidades pré-estabelecidas, o material sob

pressão será forçado a passar por uma matriz para formar o parison (um cone tubular de material fundido). O parison, após, será soprado e resfriado e, então, a peça final é obtida, sendo esta extraída do molde [47].

O material virgem em forma de grânulos (*pellets*) deve ser seco antes do processamento, sendo este colocado em um silo onde é seco com ar quente por um tempo que irá variar entre 2 até 10 horas numa temperatura de 100°C. Em temperaturas acima da temperatura de fusão, um excesso de umidade causa hidrólise degradando o polímero. Tal degradação resulta em propriedades físicas pobres e fragilidade. Geralmente a degradação do polímero ou imperfeições no moldado acontece se o conteúdo de umidade for superior a 0,1% [42,43]. Quando o polímero é seco por 1 hora contém 50% de umidade relativa, aumentando o tempo de secagem para 2 horas resta uma umidade do polímero de, aproximadamente, 0,3% [43]. Logo após a secagem do poliéter-éster, o material é introduzido através de um acumulador por sucção no funil de alimentação da máquina. Devido à natureza sensível destes elastômeros termoplásticos é essencial que no equipamento usado seja feita uma programação específica de acordo com as necessidades do material tais como pressão, temperatura e velocidade [42-43].

Esta matéria-prima passa por um funil de alimentação e chega na primeira zona de aquecimento sendo esta a de menor temperatura. Nesta máquina usada para os elastômeros termoplásticos, há oito zonas de aquecimento, sendo quatro delas localizadas no parafuso de plastificação. A primeira zona de aquecimento da rosca inicia com a temperatura de 200º e finalizando a quarta zona com uma temperatura de 215º. Neste canhão, há apenas um parafuso, sendo ajustada a velocidade da rosca, e a pressão de injeção. Para evitar o cisalhamento excessivo do polímero a relação de compressão do parafuso não deverá exceder a 3: 5: 1 na zona de fusão, e esta deverá ser relativamente funda, de 2,5 a 3,0 mm (0.100 a 0.120 in) para um parafuso de 60 mm (24 in). Para que o polímero atinja o estado pastoso mais uniformemente, a relação comprimento/diâmetro do parafuso (L/D) deverá ser pelo menos 20:1, e uma relação de 2: 5: 1 na zona de compressão. O diâmetro do bico do parafuso deve ser um pouco maior que o normal recomendado, pois os elastômeros termoplásticos não vazam no bico do parafuso, para reduzir a pressão de injeção na cavidade do molde [42-48]. Depois de passar pelas quatro zonas de aquecimento, o material é injetado em uma

câmara de injeção. Nesta localizam-se a quinta e a sexta zona de aquecimento a uma temperatura de 235℃, onde inicia a formação do parison. No início de cada ciclo de produção das mangas, o molde de injeção, o qual contém a futura forma do bocal superior da manga, se movimenta para baixo até o contato hermeticamente apertado com o bocal. Neste momento, a cavidade do molde é aproximada deste fluxo até a primeira etapa do trabalho que é encher com uma quantidade bem dosificada de material plástico, formando o bocal superior, representado na Figura 2.8, que será posteriormente resfriado [47].

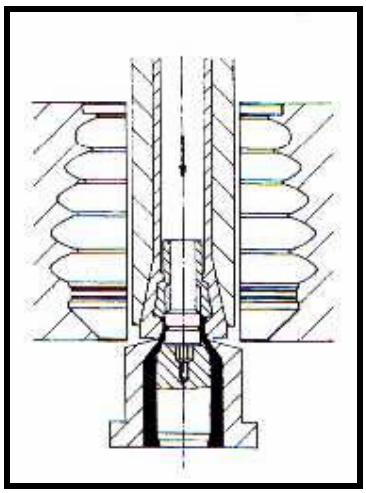


Figura 2.8 Molde de injeção encontra o bico do cabeçote.

Em uma segunda etapa de funcionamento, o molde de injeção sobe. Ao subir, este molde levará uma determinada quantidade de material plastificado denominado de parison, que posteriormente irá formar o bocal superior da peça. À medida que o parison está sendo arrastado pela matriz de injeção uma fresta pelo qual o material fundido passa pelo bocal, irá produzir um movimento variando a quantidade de material fundido liberado. Esta variação da quantidade de material irá produzir uma espessura variável ao longo do comprimento do parison. Esta espessura variável irá produzir regiões com maior quantidade de material no parison correspondendo aos locais de maior curvatura da futura peça, representado na Figura 2.9 [47].

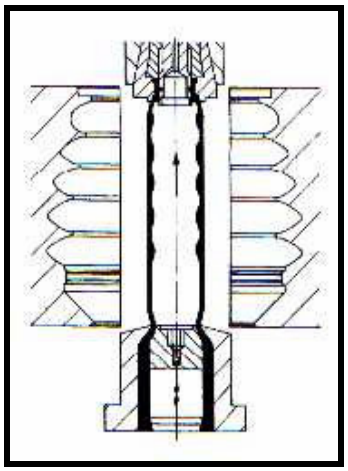


Figura 2.9 Estiramento do parison com velocidade constante.

Depois de estabelecido este procedimento para formar a peça, as duas metades do molde de sopro se fecham ao redor do cone de material plástico fundido, apertando densamente contra o molde de injeção e o bocal inferior. No molde de sopro é introduzido ar e o cone de material plástico expande-se até as paredes deste molde de sopro dando a forma do produto acabado, como representado na Figura 2.10 [47].

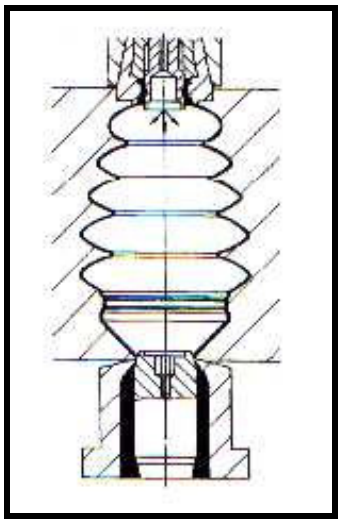


Figura 2.10 Sopro do parison para formar a peça.

Depois de decorrido um tempo de resfriamento, o molde de sopro se abre, e uma garra externa retira o produto do bico, carregando o mesmo ao cortador. Na quarta etapa de produção, um mecanismo de cortador centrífugo remove a

parte inferior, obtendo assim o tamanho final da peça que está representada na Figura 2.11, este acabamento se dá através da retirada de uma rebarba. Esta rebarba será moída e adicionada à matéria-prima virgem retornando ao processo [47].

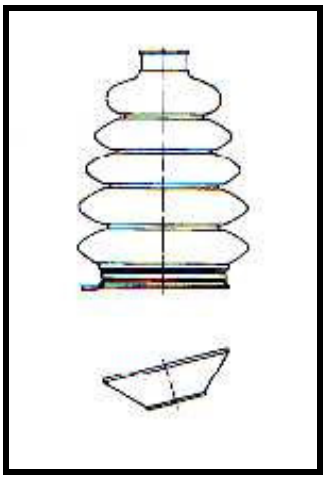


Figura 2.11 Corte da peça para atender as dimensões finais.

A precisão e a espessura da parede são alcançadas por:

- uma medida e uma regulagem de todos os movimentos de máquina conforme os ciclos fixos;
- uma regulagem do perfil de espessura do parison que depende do ciclo;
- regulagem da pressão e da velocidade de injeção .

Estas peças são utilizadas como protetores das juntas homocinéticas dos veículos, sendo as mesmas denominadas de mangas ou coifas. Estas mangas possuem uma massa que irá variar de 52 g até 80 g. Conforme a especificação do fabricante do veículo, o seu tamanho também poderá variar, assim como o polímero, sendo estas mangas produzidas, atualmente, de elastômeros termoplásticos de poliéter-éster.

3. OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo desta dissertação foi o estudar o processo de remoção de graxa de mangas utilizadas para a proteção de juntas homocinéticas produzidas com polímeros de poliéter-éster, com solventes que atendam as exigências de maior capacidade de remoção da graxa, mínima degradação dos polímeros e compatibilidade com as normas ambientais vigentes. Foi também objetivo deste trabalho caracterizar os polímeros comerciais (Hytrel e Arnitel), as graxas lubrificantes e os solventes utilizados, e além disto, estudar a influência dos solventes nas propriedades térmicas e mecânicas dos polímeros através de ensaios térmicos, dinâmico-mecânicas e mecânicas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

Neste trabalho foram estudadas as mangas ou coifas das juntas homocinéticas dos veículos produzidas por um processo denominado de injeção-sopro a partir de grânulos dos dois polímeros reagentes. Estes polímeros são materiais do tipo poliéter-éster com características de elastômeros termoplásticos de nomes comerciais Hytrel, fabricado pela Dupont Engineering Polymers, e Arnitel fabricado pela DSM Engineering Plastics conforme está descrito no item 2.2 da revisão bibliográfica. Estas mangas continham graxas lubrificantes de especificação comercial EH 71 – 241 (graxa lubrificante de juntas homocinéticas) e EM 41 – 111 (graxas lubrificante para juntas homocinéticas que trabalham à altas temperaturas) ambas fabricadas pela Klüberlub Lubrication Lubrificantes Especiais.

4.2 Métodos

4.2.1 Teste de Solubilidade das Graxas

Foi realizada uma pesquisa no mercado nacional para verificar dentre os solventes disponíveis aqueles que estivessem de acordo com as normas ambientais (**ISO 14.000**), e que conseguissem solubilizar as graxas utilizadas. Foram utilizados os solventes comerciais Limoneno L, BL–10, Siderclean 53, Solbrax-Eco 145/210, Renotest LM, SSA, Orange, Unisolve-L/VT, Suncitric, Fitograf, e foram realizados testes de solubilidade nas graxas. Estes testes foram realizados com quantidades variadas das duas graxas (0,5 g, 1,0 g, 1,5 g 2,0 g e 5,0 g) em uma mesma quantidade de solvente (10 mL). Todos estes testes foram realizados à temperatura ambiente (25 °C) nas seguintes condições:

- com agitação manual;
- sem agitação;
- com agitação mecânica;
- com agitação por ultra-som.

Dentre os solventes recebidos, pré-selecionou-se para o ensaio de inchamento aqueles nos quais as graxas foram solúveis. De todas as amostras de solventes recebidas do mercado nacional, apenas oito delas conseguiram solubilizar as graxas que são: Sidreclean 53, Solbrax-Eco 145/210, Renotest LM, SSA, Orange, Unisolve-L/VT, Suncitric, Fitograf.

4.2.2 Testes de Inchamento

Os testes de inchamento foram realizados baseados na norma ASTM D 471 – 98 nas amostras de Hytrel e Arnitel. As três amostras, em forma de retângulo, foram recortadas das mangas tendo as seguintes dimensões: 10 mm de largura por 30 mm de comprimento e espessura entre 1,6-1,7 mm. Estes retângulos foram fixos em um arame e separados pela mesma distância, e dispostos verticalmente em um copo de 150 mL com 100 mL de solvente e a seguir foram tampados com vidro de relógio. Este procedimento experimental foi realizado para as duas amostra de polímeros (Hytrel e Arnitel), para oito solventes (Sidreclean 53, Solbrax-Eco 145/210, Renotest LM, SSA, Orange, Unisolve-L/VT, Suncitric, Fitograf), nos seguintes tempos em horas (1, 2, 3 e 4) e em dias (1, 2, 3, 4, 5, 9 e 15). Todos os testes foram realizados na temperatura ambiente, ou seja, 25°C.

4.2.3 Seleção do Solvente

Baseados nos resultados dos testes de inchamento foram selecionados três solventes, os quais apresentaram as menores taxas de inchamentos nos polímeros e boa solubilidade nas graxas. Os solventes comerciais escolhidos foram: Siderclean 53 (Quaker Chemical Brasil), Solbrax-Eco 145/210 (Petrobrás BR) e Renotest LM (Fuchs do Brasil S.A).

4.2.4 Limpeza das Mangas

As mangas ou coifas das juntas homocinéticas contendo ou não graxas lubrificantes utilizadas neste trabalho não haviam sido utilizadas em veículos.

Inicialmente, para a limpeza das mangas utilizou-se:

- agitação mecânica à temperatura ambiente (25°C);
- agitação mecânica com aquecedor à temperatura de 40°C;
- agitação mecânica com aquecedor à temperatura de 50°C;
- tamboreamento à temperatura ambiente (25°C).

O método escolhido foi o tamboreamento, representado na Figura 4.1, por mostrar-se o único capaz de promover a limpeza das mangas. Este método consiste em fixar a manga em uma espécie de mola e colocá-la em um tambor e adicionar uma quantidade de solvente (1200 mL) , sendo que o tambor gira em uma rotação de 2 rpm, durante um tempo de ensaio de 5 horas. Neste ensaio, a manga não está totalmente imersa no solvente, mas com o movimento do tambor o solvente circula no interior e no exterior da manga removendo totalmente a graxa, conforme critério de avaliação visual. O tempo total do ensaio foi de aproximadamente 7 horas, incluindo a preparação da amostra, a vedação do tambor e o processo de tamboreamento. Para uma melhor remoção da graxa das mangas, este ensaio foi realizado em duplicata com a mesma manga e com mesmo solvente.

Figura 4.1. Processo de limpeza das mangas

4.3 Técnicas Analíticas

As técnicas de análise utilizadas foram a Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Dinâmico – Mecânica (DMA), Índice de Fluidez (IF), Espectroscopia no Infravermelho (IR) e Análise via Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massa (CG/DEM).

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Com o objetivo de verificar o percentual do negro de fumo presente nas amostras dos dois polímeros, e a quantidade de solvente que a manga absorveu durante a limpeza foram realizadas as análises no TGA. As análises das amostras dos polímeros foram feitas no aparelho modelo TGA 2050 TA Instruments, sob atmosfera de N_2 e O_2. Estas análises foram realizadas na temperatura inicial de 30°C e com temperatura final de 1000°C com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, sendo utilizada uma massa de aproximadamente 13 mg dos dois polímeros (Hytrel e Arnitel) puros e dos dois polímeros após serem limpos com os três solventes.

4.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Esta técnica de análise foi utilizada para determinar as propriedades físico-químicas dos polímeros tais como a temperatura de fusão (Tm), a temperatura de cristalização (Tc), o percentual de cristalinidade das amostras com o auxílio de um programa de temperatura controlada. Para as análises de DSC, foi empregado um calorímetro diferencial modelo DSC 2010 TA Instruments. As análises foram realizadas com fluxo de nitrogênio de 50 $\pm$ 5 cm^3/min. As amostras dos polímeros puros (Hytrel e Arnitel) e dos polímeros após a limpeza com os três solventes foram obtidas a partir das mangas das juntas homocinéticas sendo cortadas em pedaços e pesadas, entre 10,00 – 15,00 mg e colocadas em cápsulas de alumínio. A calibração do aparelho foi feita com padrão de níquel.

Para determinar-se a temperatura de fusão, o percentual de cristalinidade e a temperatura de cristalização, através das curvas de fusão e de cristalização obtidas, o seguinte procedimento foi utilizado:

- aquecimento a 10ºC/min de 25 a 300°C, mantendo-se nesta temperatura por um minuto para eliminar toda a história térmica anterior das amostras;
- resfriamento 10°C/min até – 130°C;
- novo aquecimento a 10°C/min até 300°C.

O ensaio foi baseado na norma ASTM D 3418. Para determinar os valores das temperaturas de fusão e de cristalização foram considerados os valores dos pontos de máximos ou de mínimos das curvas do DSC. Os valores da temperatura de fusão (Tm) e da entalpia de fusão ($\Delta H_{Polímero}$) foram determinados a partir da segunda varredura de aquecimento. Os valores das entalpias de fusão dos polímeros foram obtidos pela integração dos picos endotérmicos. O percentual de cristalinidade de cada amostra é obtido através da equação abaixo, a partir da entalpia de fusão.

$$Xc_{Polímero} = \frac{Xc_{Polímero\ 100\%} \bullet \Delta H_{Polímero}}{\Delta H_{Polímero\ 100\%}} \qquad (1)$$

sendo que : $Xc_{Polímero\ 100\%}$: percentual de cristalinidade do poliéter 100 % cristalino; $\Delta H_{Polímero\ 100\%}$: entalpia de fusão do poliéter 100 % cristalino; $\Delta H_{Polímero}$: entalpia de fusão do polímero; $Xc_{Polímero}$: percentual de cristalinidade do polímero. Para o cálculo do percentual de cristalinidade das duas amostras de polímeros foi utilizada a entalpia de fusão teórica de um poliéter 100 % cristalino [poli(oxi-etileno) glicol], que possui valor teórico de 54 kJ/kg [49].

4.3.3 Análise Dinâmico – Mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) mede a resposta viscoelástica de uma amostra polimérica como uma função da taxa de aquecimento linear, como uma função do tempo ou da temperatura quando ela é submetida a uma deformação

senoidal. A Tg pode ser medida com alta sensibilidade por monitoramento da resposta do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E") ou tangente de perda (tan δ). O E' representa a elasticidade ou a energia total armazenada durante a deformação, enquanto que o E" representa a viscosidade ou a energia dissipada. A tan δ é a razão entre o módulo de perda e o de armazenamento, a qual combina os componentes viscosos e os elásticos em um único termo [50].

Na análise dinâmico-mecânica, a Tg pode ser determinada pela temperatura onde ocorre o máximo da curva de tan δ, ou onde o máximo da curva do módulo de perda é observado, ou ainda pelo ponto de inflexão quando uma significante queda do módulo de armazenamento ocorre. Entretanto, estes picos ocorrem em pontos a diferentes temperaturas, que resultam em uma larga região de valores de transição para as diferentes resinas poliméricas. Para se estimar os valores da Tg é importante que se conheçam as condições do teste como: a freqüência do teste (Hz), a taxa de aquecimento, o tamanho da amostra e o ajuste das garras (*Clamping*).

Se há um aumento da freqüência utilizada nos testes ou da taxa de aquecimento, ocorre um deslocamento da Tg para temperaturas mais altas[50].

Para a determinação dos módulos de perda (E"), de armazenamento (E') e da tan δ foram retiradas amostras dos polímeros puros, dos polímeros após a limpeza nos três solventes e, por último, dos polímeros imersos nos três solventes (2, 5 e 9 dias). O comportamento dinâmico-mecânico foi avaliado em um aparelho da TA Instruments, modelo DMA2980. Os corpos de prova foram obtidos a partir do recorte de um retângulo de 5 mm de largura, de 35 mm de comprimento e de espessura entre 1,6–1,7 mm. Estes corpos de prova foram submetidos a um esforço de flexão utilizando garras de tração, com uma freqüência de deformação de 1 Hz, e uma amplitude de deformação de 10 μm, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min na faixa de temperatura de – 150 até 25°C.

4.3.4 Índice de Fluidez

O índice de fluidez do fundido é um parâmetro muito utilizado como medida indireta do peso molecular de termoplásticos. O valor definido empiricamente é expresso em g de Polímero/10 min, sendo este valor influenciado pelas

propriedades físicas e reológicas do polímero. Este valor é inversamente proporcional ao peso molecular ou ao tamanho da macromolécula. Para a determinação do índice de fluidez usa-se uma quantidade de resina na forma fundida através de uma matriz capilar de dimensões padronizadas, durante um intervalo de tempo pré-determinado. Para a realização desta análise, o equipamento utilizado foi um plastômetro Tinius Olsen MP 987, com carga de 2,16 kg e na temperatura de 230°C, de acordo com a norma ASTM 1238. Para a realização desta análise foram cortadas pequenas amostras dos polímeros e foram realizadas várias análises de cada amostra a fim de se obter os valores médios.

4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho (IR)

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica baseada na existência de vibrações de grupos de átomos que apresentam freqüências de absorção características. Este efeito é observado tanto em moléculas de baixo peso molecular quanto em polímeros. Esta técnica foi utilizada neste trabalho para a identificação dos grupos característicos dos polímeros e das amostras das graxas.

A caracterização dos polímeros e das graxas por espectroscopia no infravermelho foi realizada baseada na norma ASTM D 2707 – 97 em um espectrômetro Spectrum 1000 FT-IR Perkin Elmer, sendo analisada na faixa de 4000 – 400 cm^{-1}. A preparação das amostras dos polímeros foi realizada através da confecção da pastilha com brometo de potássio (KBr). O número de varreduras realizadas pelo espectrômetro foi de 32.min^{-1}.

4.3.6 Análise via Cromatografia Gasosa com Detector de Espectrometria de Massa (CG/DEM)

A cromatografia gasosa é um procedimento físico utilizado para separar uma amostra em seus componentes individuais. A base para esta separação é a distribuição da amostra entre duas fases – uma fase estacionária e uma fase

móvel. A fase móvel é denominada de gás de arraste, uma vez que se trata de um gás inerte cuja finalidade é transportar as moléculas a serem separadas, através da coluna. A fase estacionária encontra-se acondicionada dentro da coluna, através da qual o gás de arraste flui continuamente [51-56].

A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) surgiu no início da década de 80 em duas versões mais populares denominadas ITD "*ion trap detector*" e MSD "*mass selective detector*". Cada pico eluído da coluna de cromatografia gasosa é bombardeado com um feixe ionizante conseguindo fragmentar o composto em uma grande diversidade de íons. Os íons são separados em um analisador que pode ser formado por quatro barras metálicas, denominado quadrupolo, submetido a um campo elétrico. A interação dos fragmentos iônicos com o campo elétrico faz com que apenas íons de determinada relação massa/carga (m/z) passem intactos sem colidirem com as barras do quadrupolo. Variando-se o campo elétrico, torna-se possível efetuar uma varredura através de ampla faixa de espectro de massas de interesse [51].

As análises cromatográficas foram realizadas em um cromatógrafo gasoso com detector de espectrometria de massa (CG/DEM), Shimadzu QP-5050A, utilizando impacto eletrônico (EI) como método de ionização (70 eV) e coluna capilar em sílica fundida OV-5 (metil silicone com 5% de grupos fenila) com 0,25 mm de diâmetro interno, 0,25 μm de espessura de filme de fase estacionária e 30 m de comprimento.

As condições cromatográficas usadas no sistema cromatográfico estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Condições cromatográficas para a análise das amostras

Condição	CG/DEM
Injetor split/splitless	1:50
Temperatura do Injetor	280ºC
Temperatura do Detector	280ºC,
Gás de arraste (fluxo)	He (1 mL min^{-1})
Temperatura inicial	80 ^{o}C
Tempo inicial 1	0 min
Taxa de aquecimento 1	1ºC min^{-1}
Temperatura final 1	150ºC
Tempo final 1	0 min
Taxa de aquecimento 2	5ºC min^{-1}
Temperatura final 2	280ºC
Tempo final 2	5 min

Através da análise cromatográfica caracterizaram-se três dos solventes utilizados neste trabalho: Siderclean 53, Solbrax–Eco 145/210 e Renotest LM.

4.4 Ensaios Mecânicos

As técnicas de análise utilizadas foram o ensaio de Tração e o ensaio de Dureza (Shore A).

4.4.1 Ensaio de Tração

O comportamento tensão-deformação das amostras de poliéter-éster foi avaliado através de corpos de prova obtidos na forma de gravatas a partir do recorte das mangas ou coifas dos polímeros. Estas gravatas foram recortadas das

mangas e os testes baseados na norma DIN 53504 (1984). As espessuras das mangas variavam entre 1,2–2,4 mm, portanto foram selecionadas as gravatas que tinham a maior quantidade, ou seja, aquelas com espessura de 1,65 ±0,05 mm. As gravatas possuem as seguintes características conforme Tabela 4.2 e Figura 4.2. Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura de 23 ± 2 ℃, sendo que todas as amostras foram climatizadas por um tempo mínimo de vinte minutos antes do ensaio. Foram realizados três ensaios de cada amostra. Inicialmente foram feitos os ensaios com os dois polímeros virgens, e após com os polímeros após a limpeza nos três solventes e imersos nos solventes selecionados em um tempo em horas (1, 2, 3, 4 horas) e em dias (2, 5 e 9 dias).

Tabela 4.2 – Dimensões da gravata

Descrição da gravata	**Dimensões (mm)**
Tamanho da gravata *l*	35
Largura final b_k	6
Tamanho do pescoço l_s	12
Largura do pescoço *b* (±0,005)	2
Raio pequeno r_1	6
Raio grande r_2	3
Espessura *a*	1,65 ±0,05
Extensão inicial do padrão L_0	10

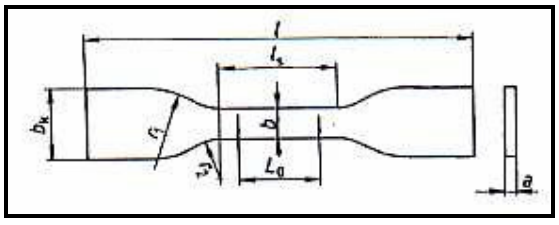


Figura 4.2 Gravata utilizada nos ensaios de tração

A máquina utilizada para este ensaio foi à máquina universal EMIC DL 2000, com célula de carga de 2. 10^4 N ou 2000 kgf. O tipo de garra utilizada foi a de tração em borracha UM 006. O método utilizado foi de tração para plástico, sendo que o limite de carga foi de 18.000 N, a velocidade do ensaio foi de 50 mm/min. Nesta técnica, foram determinados os valores de tensão e deformação no escoamento, elongação e tensão na ruptura e o módulo de elasticidade ou módulo de Young.

4.4.2 Ensaio de Dureza

O ensaio de dureza foi realizado baseado na norma da ASTM D 2240 – 97 em um aparelho Durometro modelo 65 – 709 Instrumental, onde fizemos as leituras na escala Shore A. Para o ensaio foi feito um empilhamento de quatro pedaços do polímero (manga limpa ou polímero puro) sendo que as espessuras dos pedaços variam de 1,20 mm até 2,00 mm de cada polímero. Cada amostra de polímero Hytrel e Arnitel continha as seguintes dimensões: 1 cm de largura por 2 cm de comprimento. Nestas amostras foram realizadas cinco medidas em pontos diferentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho foi estudado o comportamento dos elastômeros termoplásticos poliéter-éster após a remoção de graxas lubrificantes com solventes comerciais. Os mesmos são utilizados como mangas de juntas homocinéticas, de nomes comerciais Hytrel e Arnitel.

Inicialmente, foram caracterizados os polímeros e as graxas utilizando-se a técnica de espectroscopia no infravermelho (IR). Após, foram realizados testes de inchamento com os polímeros imersos nos solventes comerciais (Siderclean 53, Solbrax-Eco 145/210 e Renotest LM) e, por último, foram caracterizados os solventes por cromatografia gasosa com detector de massas (CG/DEM).

Em uma segunda etapa, foi avaliado o comportamento térmico (TGA, DSC e DMA) e mecânico (ensaios de tração e dureza) dos polímeros puros, dos polímeros após a remoção de graxas com os solventes e dos polímeros após imersão nos solventes durante 2, 5 e 9 dias.

5.1 Caracterização dos Sistemas Estudados

5.1.1 Caracterização das Graxas

A caracterização das graxas comerciais EH 71 – 241 e EM 41 – 111 foi feita através da espectroscopia no infravermelho (IR) representada pelos espectros das Figuras 5.1 e 5.2 e nas Tabelas 5.1 e 5.2.

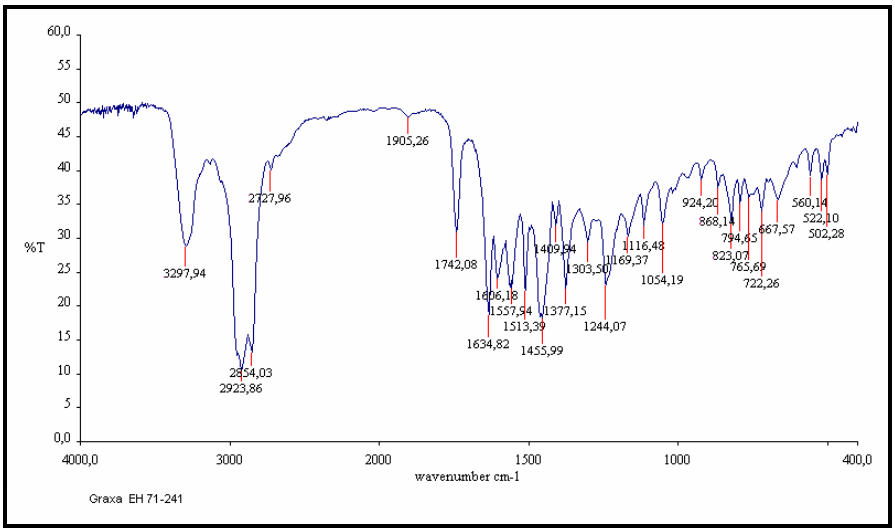
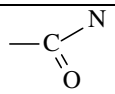
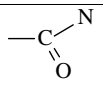


Figura 5.1 Espectro no Infravermelho da graxa EH 71 – 241.

Tabela 5.1 – Bandas de vibração ao infravermelho e grupos presentes na graxa EH 71 – 241

Intensidade	Bandas (cm^{-1})	Características	Grupos
Média	3298	Estiramento	N – H
Forte	2854 - 2923	Deformação angular	C – H
Média para fraca	1742	Deformação axial	C = O
Média	1606 - 1634	Banda I de amida	
Média	1513 - 1558	Banda II de amida	
Média	1456	Deformação axial	C – N
Média	1244	Deformação axial Deformação angular	C – N N – H

O espectro observado na Figura 5.1, cujas bandas de vibração estão descritas na Tabela 5.1, indica que a graxa EH 71 – 241 apresentam muitas bandas de intensidade média na região de 1500–1750 cm^{-1}. Estas bandas caracterizam a presença de grupos carbonilas em 1742 cm^{-1} e das amidas

secundárias presentes entre 1606 – 1634 cm^{-1} e 1513 – 1558 cm^{-1}. A presença de amidas secundárias é identificada pela banda I de amida em 1606 – 1634 cm^{-1} e através da banda II de amida em 1513 – 1558 cm^{-1} [58-60].

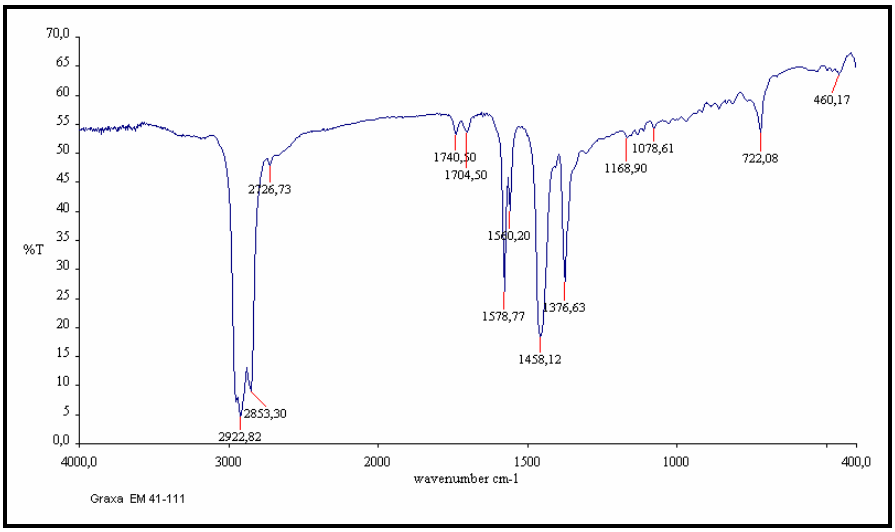


Figura 5.2 Espectro Infravermelho da graxa EM 41 – 111.

Tabela 5.2 – Bandas de vibração ao infravermelho e grupos presentes na graxa EM 41 – 111 **.**

Intensidade	Bandas (cm^{-1})	Características	Grupos
Forte	2853 - 2922	Deformação angular assimétrica - simétrica	$-CH_2$ sp^3
Fraca	1705 - 1740		
Media e Fraca	1560 - 1578	Deformação axial	C = C
Média para forte	1458	Deformação angular assimétrica	$-CH_3$
Média	1376	Deformação angular simétrica	$-CH_3$
Fraca	722	Deformação angular assimétrica com mais de 4 C.	$-CH_2$

O espectro observado na Figura 5.2, cujas bandas de vibração estão descritas na Tabela 5.2, indica que a graxa EM 41 –111 se trata de um alceno de cadeia longa. Isto pode ser confirmado analisando-se a presença das bandas referentes à alcenos em 1570 – 1578 cm^{-1}, e as bandas referentes à existência de cadeia longa em 2922 – 2853 cm^{-1}. [58-66].

5.1.2 Caracterização dos Polímeros

Os polímeros comerciais Hytrel e Arnitel foram, inicialmente, caracterizados por espectroscopia no infravermelho produzindo os espectros, representados nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente.

Neste trabalho, utilizou-se a seguinte linguagem para descrever os materiais usados: entende-se por *polímero virgem* a *manga virgem* que é equivalente ao *polímero puro* (o material não foi utilizado); entende-se por *manga suja* a *manga com graxa lubrificante*; entende-se por *manga limpa* a *manga sem graxa que foi limpa com os solventes*.

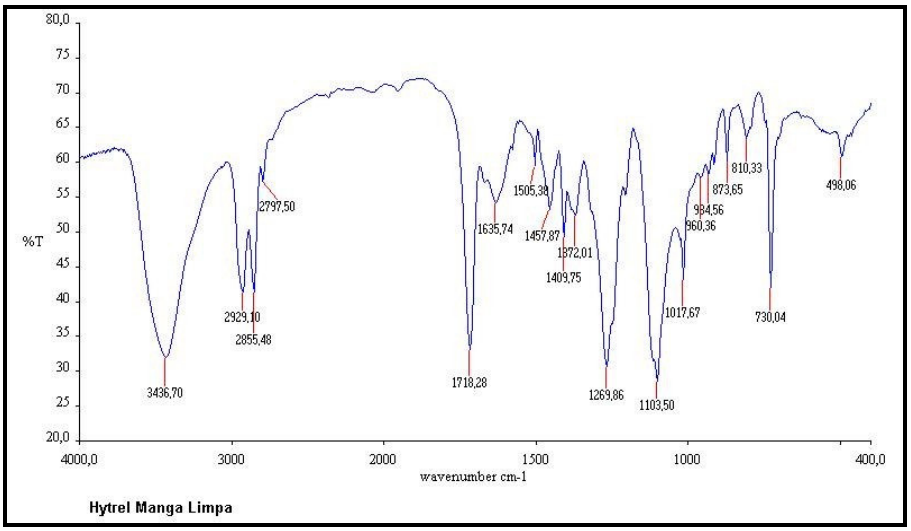


Figura 5.3 Espectro no Infravermelho do polímero Hytrel puro.

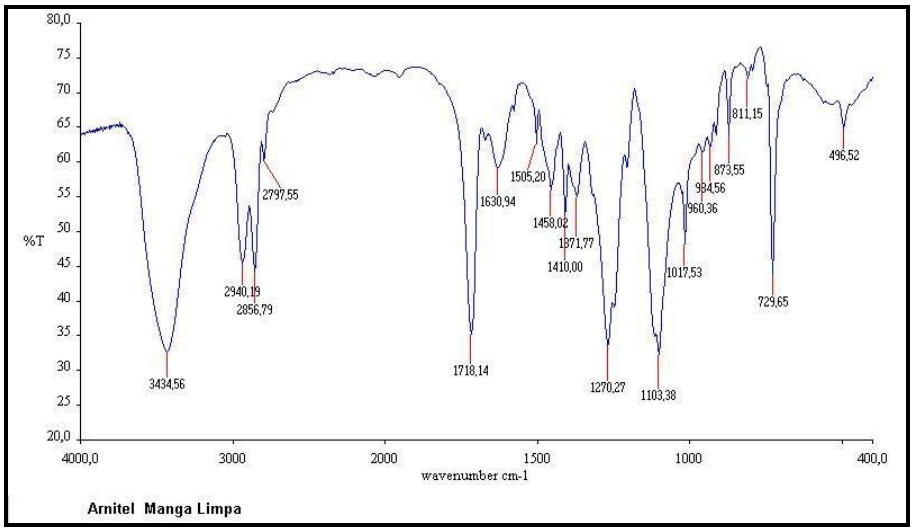


Figura 5.4 Espectro no Infravermelho do polímero Arnitel puro.

Tabela 5.3 – Características dos grupos presentes nos polímeros Hytrel e Arnitel puros.

Intensidade	Bandas (cm^{-1})	Características	Grupos
Forte	3425 – 3432	Ligações de hidrogênio	– OH
Forte	1717	Deformação axial	– C = O.
Média para fraca	1458 e 1629	Deformação axial	C = C
Forte	1270	Deformação axial	– COO – C
Fraca	1103	Deformação axial assimétrica	– C – O – C
Média	1017	Deformação axial simétrica	– C – O – C
Média para fraca	873 – 729	Tri-substituição do anel aromático	redes

Nos espectros dos polímeros comerciais Hytrel e Arnitel puros, representados na Tabela 5.3, foram observadas bandas intensas nas regiões

referentes aos grupos carbonilas em 1717 cm^{-1}, aos grupos ésteres nas bandas de 1270 cm^{-1} e aos grupos hidroxilas das ligações de hidrogênio nas bandas de 3425–3432cm^{-1} [58-66]. As bandas na região de 729–873cm^{-1} são atribuídas a um anel aromático tri-substituído confirmando a formação de uma estrutura em rede tri-dimensional [61].

5.1.3 Teste de Inchamento

As Figuras 5.5 e 5.6, representam os resultados dos testes de inchamento realizados com as amostras dos polímeros comerciais Hytrel e Arnitel, nos oito solventes comerciais.

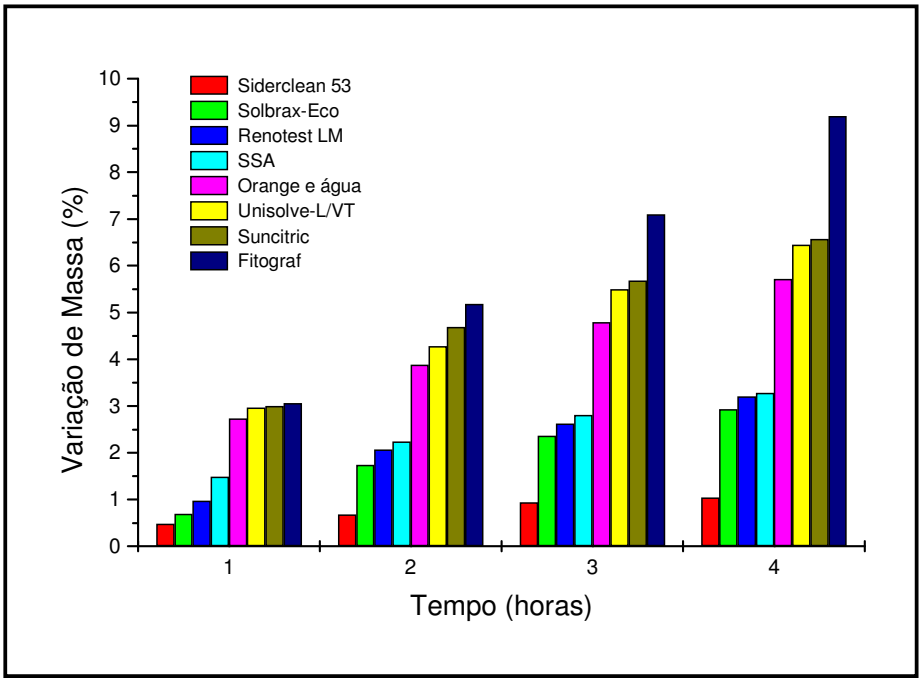


Figura 5.5 Teste de Inchamento do Hytrel

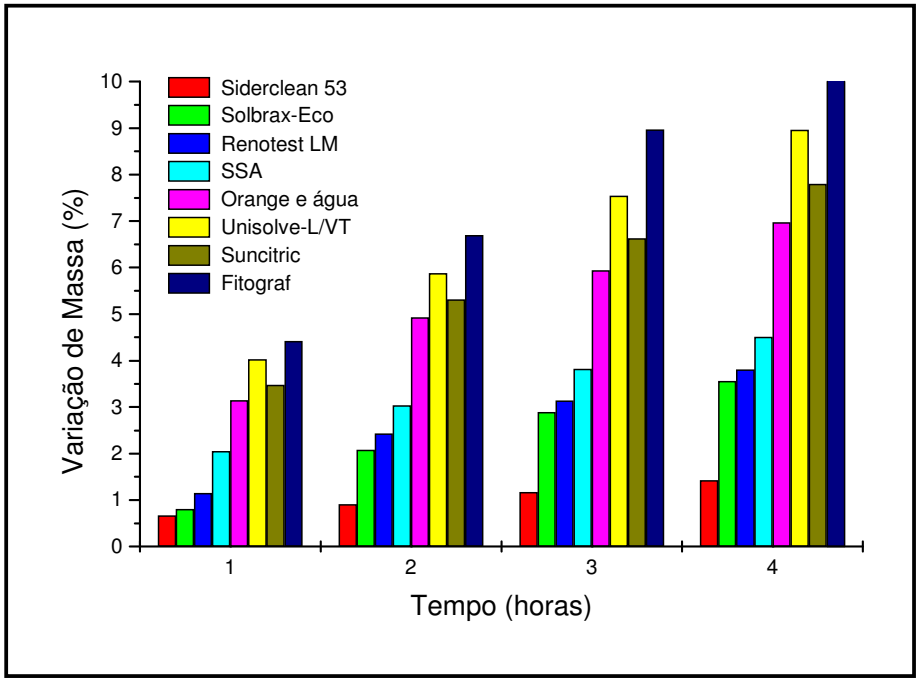


Figura 5.6 Teste de Inchamento do Arnitel.

O inchamento dos polímeros com ligações cruzadas dá-se por meio do aumento de volume do sistema. As ligações cruzadas dos sistemas de polímeros podem ser em função das ligações químicas permanentes entre as cadeias dos polímeros ou devido às ligações físicas, ou por cristalização parcial dos segmentos de diferentes cadeias em sistemas de copolímeros. Neste equilíbrio heterogêneo há coexistência entre o polímero e o solvente cercando o sistema. Aqui o agente de inchamento (solvente) necessariamente não está no estado líquido mas também pode estar na fase vapor ou na fase cristalina [62-63]. A partir dos resultados experimentais, representados nas Figuras 5.5 e 5.6, foram, então, escolhidos os solventes Solbrax-Eco 145/210, Renotest LM e Siderclean 53 para realizar o estudo baseado no critério de menor inchamento nos polímeros. Foram, também, realizados outros testes de inchamento nos dois polímeros com os três solventes escolhidos, conforme a Figura 5.7.

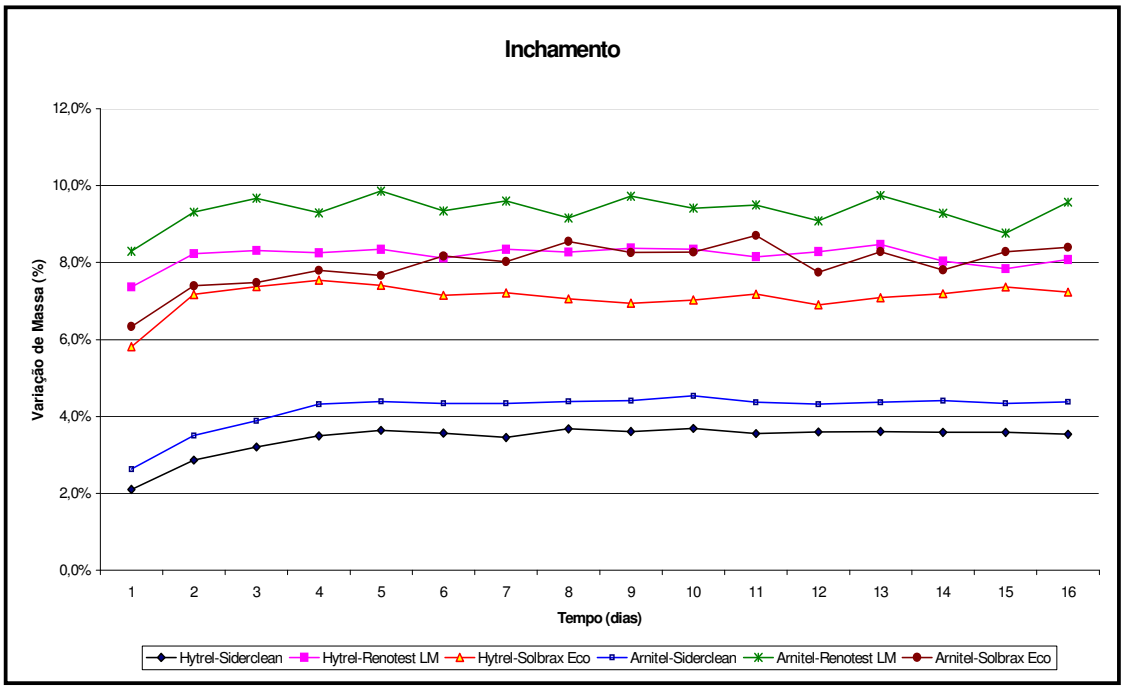


Figura 5.7 Teste de inchamento do Hytrel e do Arnitel em dias.

Foi verificado que há um menor inchamento dos polímeros após imersão no solvente Siderclean 53 conforme mostra a Figura 5.7. Um maior inchamento é verificado quando os polímeros são imersos no solvente Renotest LM. Quando comparamos os polímeros Hytrel e Arnitel puros, foi observado que o Arnitel tem um maior inchamento que o Hytrel nos três solventes. Na análise do inchamento dos polímeros Hytel e Arnitel nos solventes Siderclean 53, Solbrax-Eco 145/210 e Renotest LM e considerando a caracterização dos solventes foi observado que o inchamento menor no Siderclean 53 deve-se ao fato do mesmo apresentar em sua formulação hidrocarbonetos alifáticos de maior cadeia carbônica quando comparado ao Solbrax-Eco 145/210 e ao Renotest LM ocasionando, assim, uma menor interação polímero – solvente [28-29,32-33].

Nos solventes Solbrax-Eco 145/210 e Renotest LM, caracterizados como hidrocarbonetos de menor cadeia carbônica, os polímeros interagem melhor com os solventes ocasionando um maior inchamento [51-56]. Pode-se concluir ainda que o equilíbrio dos polímeros com os solventes se estabelece praticamente após quatro dias de imersão (Figura 5.7), pois, a partir deste tempo, o inchamento do

Hytrel e Arnitel nos três solventes permanece aproximadamente constante [28-29,32-33,64].

5.1.4 Caracterização dos Solventes

Os solventes Sidreclean 53, Solbrax-Eco 145/210 e Renotest LM, com menor inchamento, foram caracterizados através da análise via cromatografia gasosa com detector de espectrometria de massa (CG/DEM) e os respectivos cromatogramas são apresentados nas Figuras 5.8, 5.10 e 5.11, nas condições cromatográficas apresentadas na Tabela 4.1.

A Figura 5.8 apresenta o cromatograma CG/DEM no modo SCAN (A), sendo o modo SCAN o monitoramento de todos os íons presentes na amostra do Renotest LM, e no modo SIM (B) com o monitoramento do íon 43.

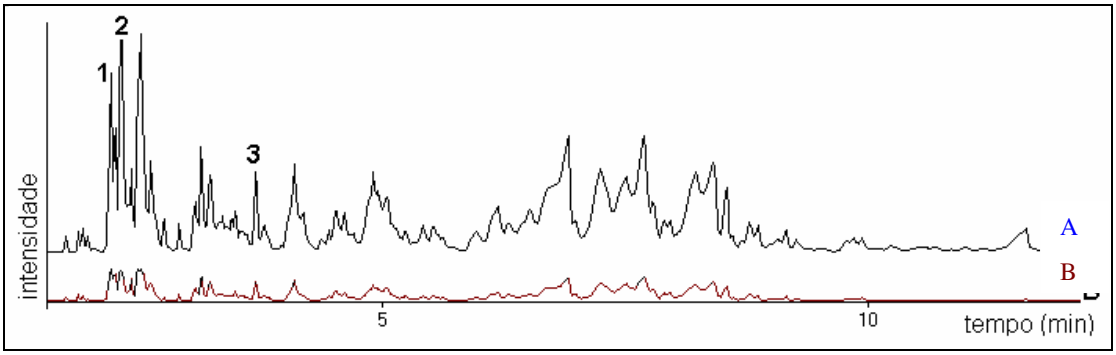


Figura 5.5 Cromatogramas (CG/DEM) do solvente Renotest LM. **A**- Cromatograma do íon total; **B**- monitoramento do íon 43.

O íon 43 corresponde ao fragmento CH_3-CH_2-CH_2^+, com massa 43, que é característico de hidrocarbonetos alifáticos [51-56].

A partir da análise cromatográfica CG/DEM do Renotest LM pode-se dizer que este solvente apresenta hidrocarbonetos saturados com cadeias ramificadas com oito a doze átomos de carbono na formulação.

A Figura 5.6 apresenta os espectros de massa obtidos para os picos assinalados no cromatograma apresentado na Figura 5.8. Os compostos foram identificados por comparação da biblioteca (Willey) do equipamento.

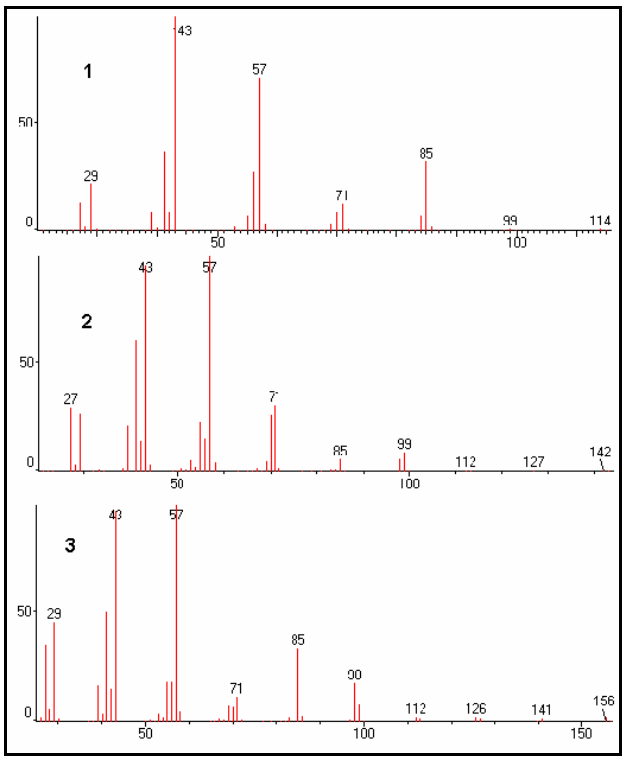


Figura 5.9 Espectros de massa obtidos para os picos assinalados na Figura 5.8 (Renotest LM): **1**: C_8H_{18} (2,4-dimetilexano); **2**: $C_{10}H_{22}$ (3,5-dimetiloctano) e **3**: $C_{11}H_{24}$ (5-metildecano).

A partir da análise da Figura 5.9, observam-se as fragmentações com perda de 14 (CH_2^+) unidades que caracterizam os hidrocarbonetos saturados [57].

A Figura 5.10 apresenta o cromatograma CG/DEM, do solvente Solbrax – Eco 145/210. Os picos assinalados nesta figura, foram identificados através da comparação com os dados da biblioteca de espectros (Willey) do espectrômetro de massas do equipamento, e encontram-se apresentados na Tabela 5.4.

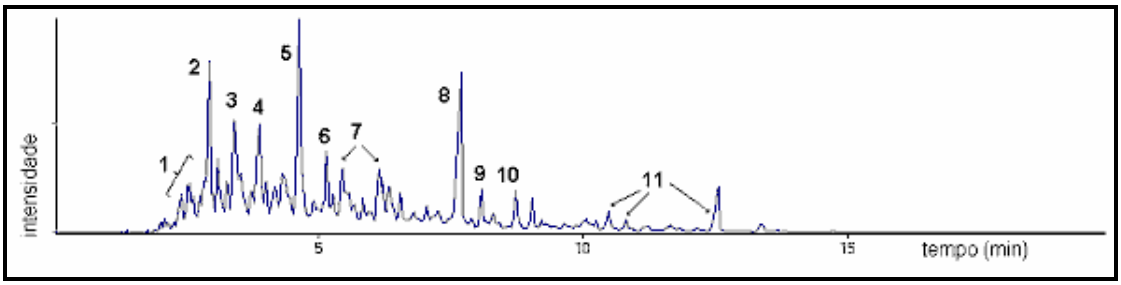


Figura 5.10 Cromatograma do íon total (CG/DEM) do solvente Solbrax – Eco 145/210. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela 4.1.

Tabela 5.4 – Identificação dos picos assinalados na Figura 5.10, através da biblioteca do equipamento.

Pico	Fórmula molecular	Composto
1	C_9H_{18}	noneno
2	$C_{11}H_{20}$	undecino
3	$C_{12}H_{24}$	dodeceno
4	$C_{14}H_{30}$	tetradecano
5	$C_{11}H_{24}$	2-metil-dodecano
6	$C_{10}H_{20}$	butilcicloexano
7	$C_{12}H_{26}$	undecano
8	$C_{12}H_{22}$	dodecino
9	$C_{14}H_{26}$	1-cicloexil-3-ciclopentol-propano
10	$C_{12}H_{26}$	2-metil-undecano
11	$C_{14}H_{30}$	tetradecano

A partir do cromatograma apresentado na Figura 5.10 e da identificação dos picos mostrados na Tabela 5.4, pode-se dizer que o solvente Solbrax – Eco 145/210 apresenta uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, saturados (nos picos 4, 5, 6, 7, 9, 10 e 11) , cíclicos (nos picos 6,e 9) e insaturados (nos picos 1, 2, 3 e 8) em sua formulação.

A Figura 5.11 apresenta o cromatograma CG/DEM no modo SCAN, do solvente Siderclean 53.

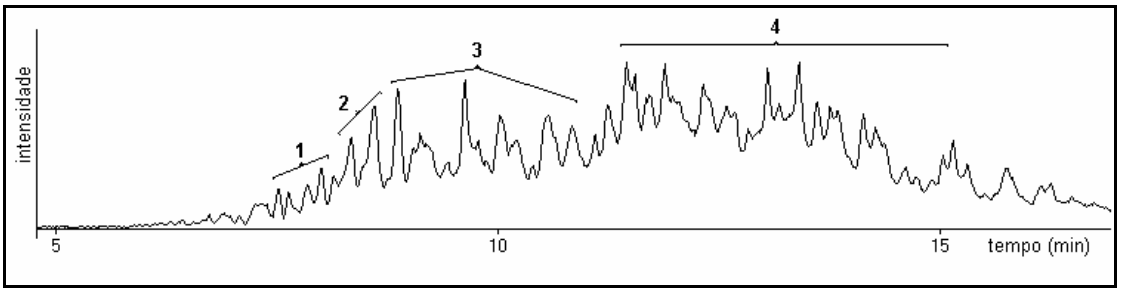


Figura 5.11 Cromotograma (CG/DEM) do solvente Siderclean 53. Condições cromatográficas de acordo com a Tabela 4.1.

A Figura 5.12 apresenta os espectros de massa obtidos para os picos assinalados no cromatograma apresentado na Figura 5.11. Os compostos foram identificados através da biblioteca (Willey) do equipamento.

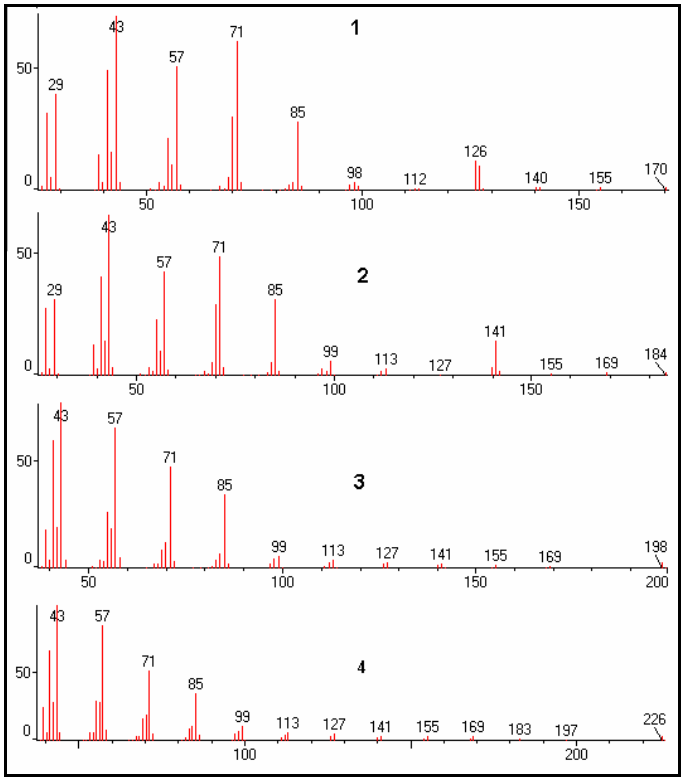


Figura 5.12 Espectros de massa obtidos para os picos assinalados na Figura 5.11 (Siderclean 53): **1**: $C_{12}H_{26}$; **2**: $C_{13}H_{28}$, **3**: $C_{14}H_{30}$ e **4**: $C_{16}H_{34}$.

A partir da análise cromatográfica CG/DEM do Siderclean 53 pode-se concluir que o solvente apresenta hidrocarbonetos saturados com doze a dezesseis átomos de carbono na formulação.

5.1.5 Limpeza das Mangas

As mangas foram recebidas com graxas conforme mostra a fotografia da Figura 5.13. Foram realizadas várias pesagens para verificar a massa média de graxa presente nas mangas. A partir destes resultados verificou-se que havia aproximadamente 45 g de graxa em cada manga.

Figura 5.13. Aspecto da amostra de manga com graxa lubrificante.

A Tabela 5.5 representa as curvas de solubilidade das graxas EH 71–241 e EM 41–111 nos três solventes (Siderclean 53, Solbrax–Eco 145/210 e Renotest LM).

Tabela 5.5 – Solubilidade das graxas nos solventes.

	Solventes		
Graxas	**Siderclean 53 ($g\ L^{-1}$)**	**Renotest LM ($g\ L^{-1}$)**	**Solbrax –Eco 145/210 ($g\ L^{-1}$)**
EH 71 - 241	200	250	300
EM 41 - 111	50	100	150

Os demais testes de solubilidade das graxas EH 71–241 e EM 41–111 em todos os solventes utilizados neste trabalho, (Limoneno L, BL–10, Siderclean 53, Solbrax-Eco 145/210, Renotest LM, SSA, Orange, Unisolve-L/VT, Suncitric), encontram-se no Anexo 1.

A partir dos resultados da Tabela 5.5, verifica-se que a graxa EM 41 – 111 possui menor solubilidade nos três solventes quando comparamos com a graxa EH 71 – 241. Este fato pode ser explicado pela caracterização dos solventes e das graxas, sendo a graxa EH 71 – 241 possuidora de características polares, a mesma dissolve-se melhor em solventes polares e insaturados, e a graxa EM 41 – 111 possuidora de características apolares, apresenta solubilidade menor nestes solventes [34].

O processo de remoção da graxa das mangas foi feito por tamboreamento, em duas etapas, conforme representado na Figura 4.1. Na primeira etapa do processo houve remoção parcial da graxa, conforme representado na Figura 5.14. Na segunda etapa foi utilizada a mesma amostra, porém com uma nova quantidade do mesmo solvente limpo. Nesta segunda etapa, foi observada a total remoção da graxa, conforme representado na fotografia da Figura 5.15.

Figura 5.14 Aspecto da amostra de manga na primeira etapa da limpeza.

Figura 5.15 Aspecto da amostra de manga após a segunda etapa da limpeza.

No processo de tamboreamento a manga não está totalmente imersa no solvente. Por isso foram feitos testes de inchamento no processo de tamboreamento, com os dois polímeros Hytrel e Arnitel sem graxa lubrificante e com os três solventes, por um tempo de sete horas. Os dados obtidos deste teste estão representados na Tabela 5.6, sendo que este ensaio foi realizado em uma etapa.

Tabela 5.6 – Testes de inchamento durante o tamboreamento das mangas limpas nos solventes em 7 horas.

	Solventes		
Polímeros	**Siderclean 53 %**	**Renotest LM %**	**Solbrax –Eco 145/210 %**
Hytrel	0,7	2,0	2,3
Arnitel	0,8	2,6	3,0

Os testes de inchamento foram realizados com recortes das mangas limpas totalmente imersas nos solventes. Esta etapa foi feita para comparar o processo de limpeza das mangas pelo tamboreamento, representado na Figura 4.1, com os testes de inchamento. Baseado nos resultados da Tabela 5.6 e comparando o gráfico da Figura 5.7, conclui-se que no processo de tamboreamento, o inchamento das mangas inteiras é equivalente aos das amostras das mangas imersas entre 2–3 horas nos três solventes.

5.1.6 Índice de Fluidez

A Tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos para o índice de fluidez dos dois polímeros Hytrel e Arnitel puros.

Tabela 5.7 – Índice de fluidez dos polímeros.

Polímero	**IF*** **(g 10 min^{-1})**
Hytrel	4,95 ± 0,2
Arnitel	3,86 ± 0,1

* peso = 2,16 kg;T = 230°C; tempo = 30 s.

Os resultados do índice de fluidez, apresentados na Tabela 5.7, demonstram que o polímero Hytrel possui um maior índice de fluidez quando comparado ao Arnitel. De uma maneira geral, quanto maior o peso molecular de um polímero menor seu índice de fluidez uma vez que este depende da viscosidade do polímero no estado fundido, que é função do peso molecular [28].

5.2 Ensaios Térmicos

5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA) dos polímeros

As mangas limpas constituídas dos polímeros comerciais de nome Hytrel e Arnitel e as mangas após trinta dias da limpeza com os três solventes (Siderclean 53, Renotest LM e Solbrax-Eco 145/210) foram analisadas através do TGA com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica, a presença dos solventes e o percentual de negro de fumo. Os termogramas obtidos estão mostrados nas Figuras 5.16 e 5.17. Convém ressaltar que os ensaios de TGA das mangas limpas nos três solventes foram realizados após trinta dias da limpeza das mangas nos solventes. Logo, não foi observada a perda de massa referente aos solventes nos termogramas, os quais se encontram no Anexo 2.

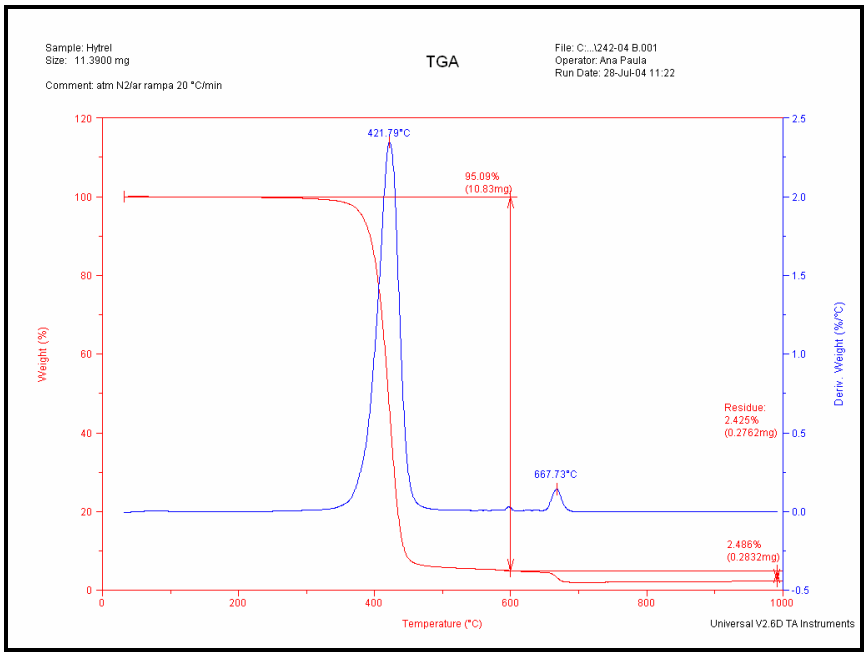


Figura 5.16 Termograma da manga do polímero Hytrel.

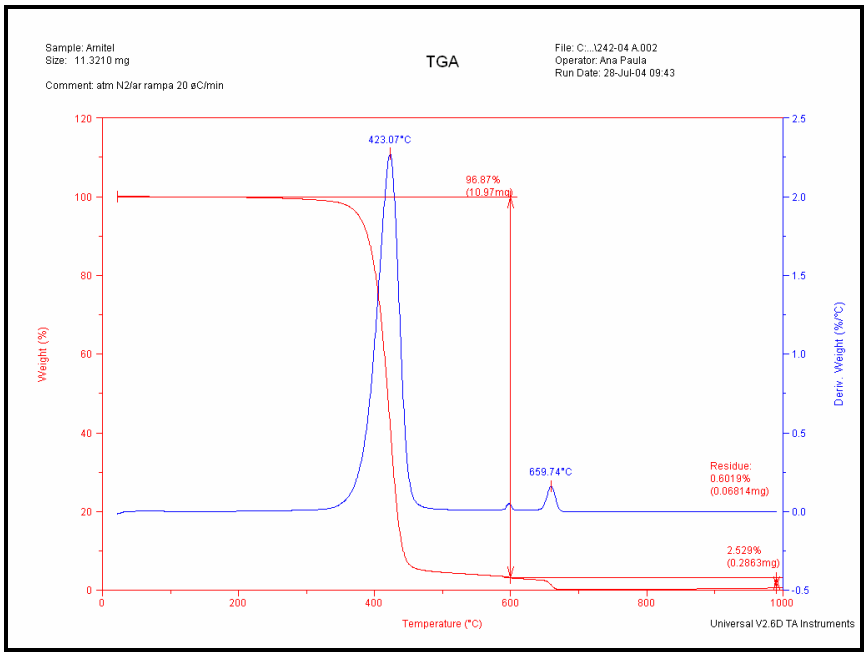


Figura 5.17 Termograma da manga do polímero Arnitel.

Analisando-se os termogramas representados nas Figuras 5.16 e 5.17 dos polímeros puros foram observadas perdas de massa, em um único estágio, com

uma taxa máxima de degradação em torno da temperatura de 422 ℃ para o Hytrel e 423℃ para o Arnitel. Estas perdas de massa podem ser atribuídas às eliminações de 95 – 98 % da matéria orgânica presentes nas amostras dos polímeros. De acordo com os resultados do TGA, a faixa de temperatura principal da degradação é 350 – 500℃ [66-68]. Quando o ensaio foi realizado em atmosfera oxidante, foi verificada uma segunda perda de massa na temperatura de 667,73℃ para o Hytrel, e na temperatura de 659,74 ℃ para o Arnitel. Estas perdas de massa podem ser atribuídas ao percentual de negro de fumo presentes em cada uma das amostras dos polímeros comerciais. Este percentual é de cerca de 2,5 % para ambos os polímeros. Através dos termogramas, verifica-se que há um resíduo de 2,4 % para o Hytrel e de 0,6 % para o Arnitel.

5.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) dos polímeros

Os termogramas obtidos nas análises por DSC estão representados nas Figuras 5.18 e 5.19. Os termogramas das mangas que foram limpas com os três solventes encontram-se no Anexo 3. Quando comparamos os termogramas das mangas dos polímeros puros com os dos polímeros após a limpeza nos solventes são observadas poucas diferenças nas propriedades, pois estes ensaios foram realizados após trinta dias da limpeza das mangas.

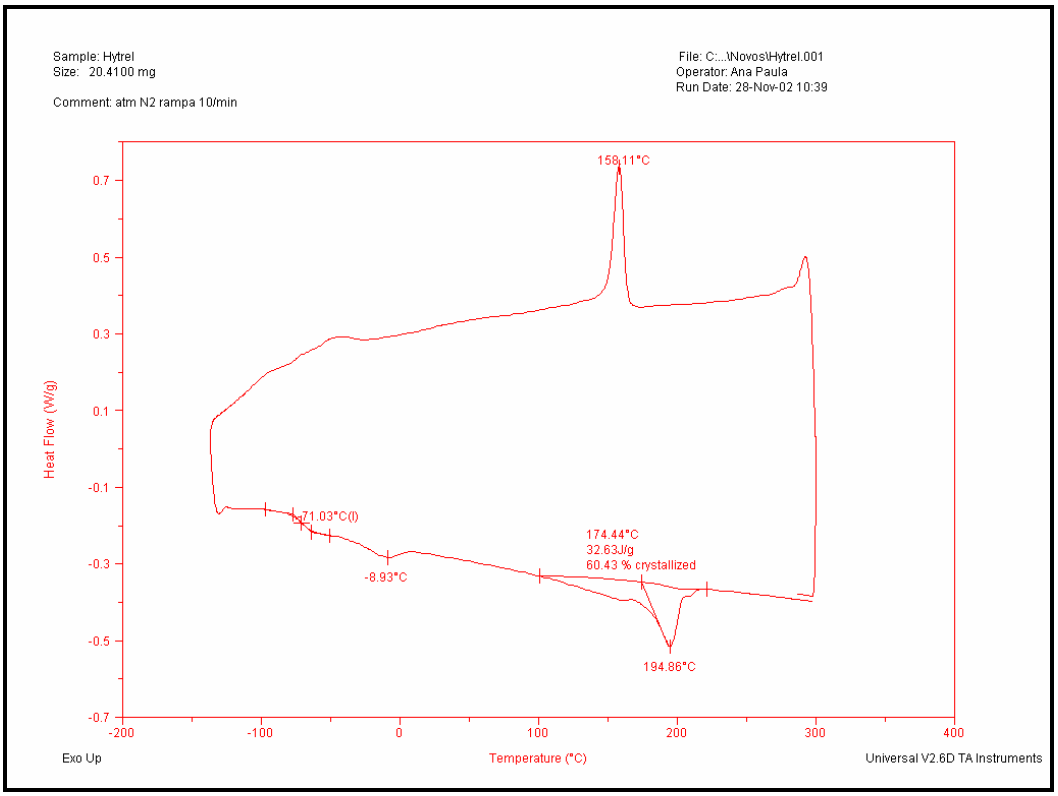


Figura 5.18 Termograma da manga do polímero Hytrel puro.

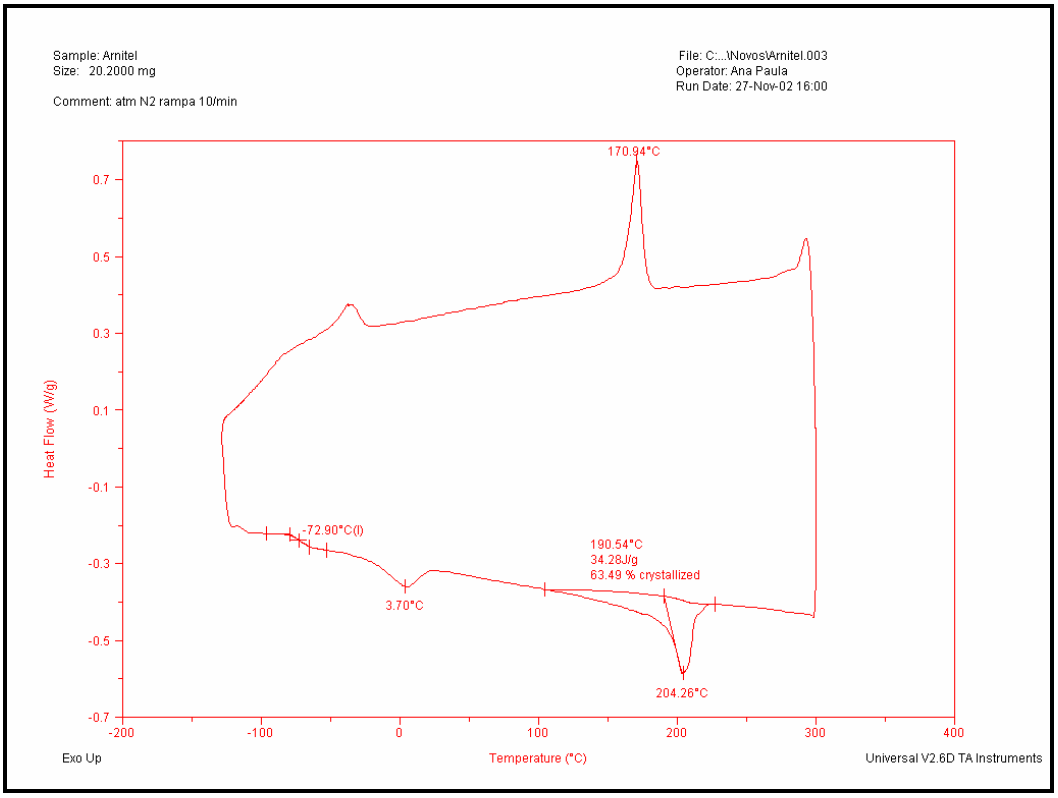


Figura 5.19 Termograma da manga do polímero Arnitel puro.

As Figuras 5.18 e 5.19 representam as curvas dos DSC, onde três tipos básicos de transformações podem ser detectados: as transformações endotérmicas (Tm), as transformações exotérmicas (Tc) e as transições de segunda ordem (Tg). A temperatura de transição vítrea (Tg) foi determinada no ponto de inflexão da curva de aquecimento [28-29]. A temperatura de transição vítrea para o Hytrel puro é de –71,03 °C e para o Arnitel puro é de – 73,42 °C.

As propriedades térmicas tais como a fusão e a cristalização dos termoplásticos elastômeros apresentam variações conforme suas características estruturais. As altas temperaturas das endotermas, representadas nas Figuras 5.18 e 5.19, correspondem a fusão dos cristalitos, sendo que a área estimada da curva representada pela endotérmica é composta de 60,43% de cristalinidade para o Hytrel e de 63,49% para o Arnitel, que neste caso seria a fração de poli(ftalato de tetrametileno) (4GT) presente nas duas amostras [69-71].

A Figura 5.20 apresenta a sobreposição dos termogramas de resfriamento dos dois polímeros Hytrel e Arnitel puros, na faixa de temperatura que corresponde às transformações exotérmicas (Tc).

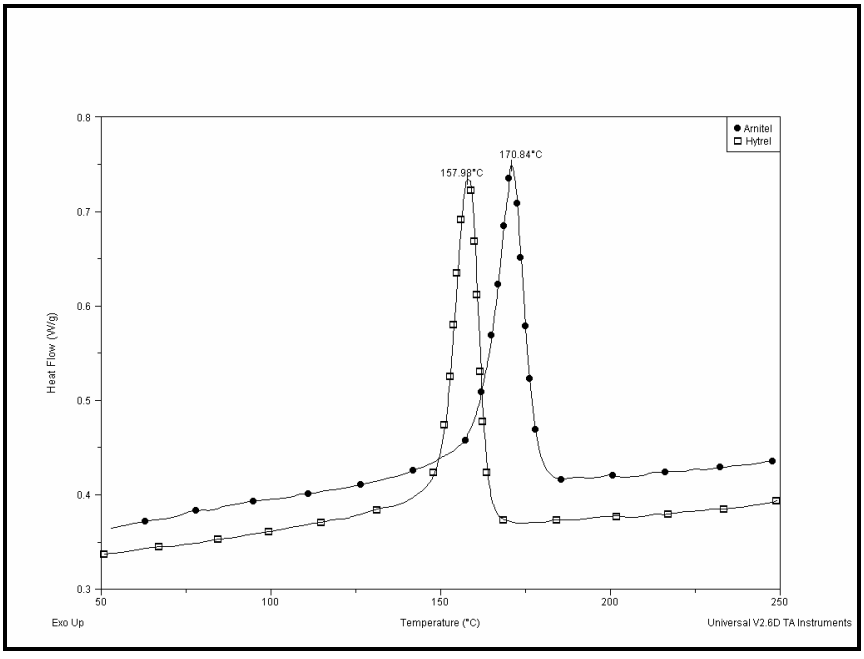


Figura 5.20 Termograma de resfriamento das mangas dos polímeros Hytrel e Arnitel puros.

As curvas exotérmicas apresentadas nos termogramas da Figura 5.20 possuem uma forma estreita e semelhante informando que os cristalitos em ambos os polímeros possuem forma e estrutura semelhante [71]. Nestes termogramas, o Hytrel possui máximo na temperatura de cristalização de 157,98 °C e o Arnitel de 170,84 °C.

A Figura 5.21 apresenta a sobreposição dos termogramas de aquecimento dos dois polímeros Hytrel e Arnitel puros na faixa de temperatura correspondente às transformações endotérmicas (Tm).

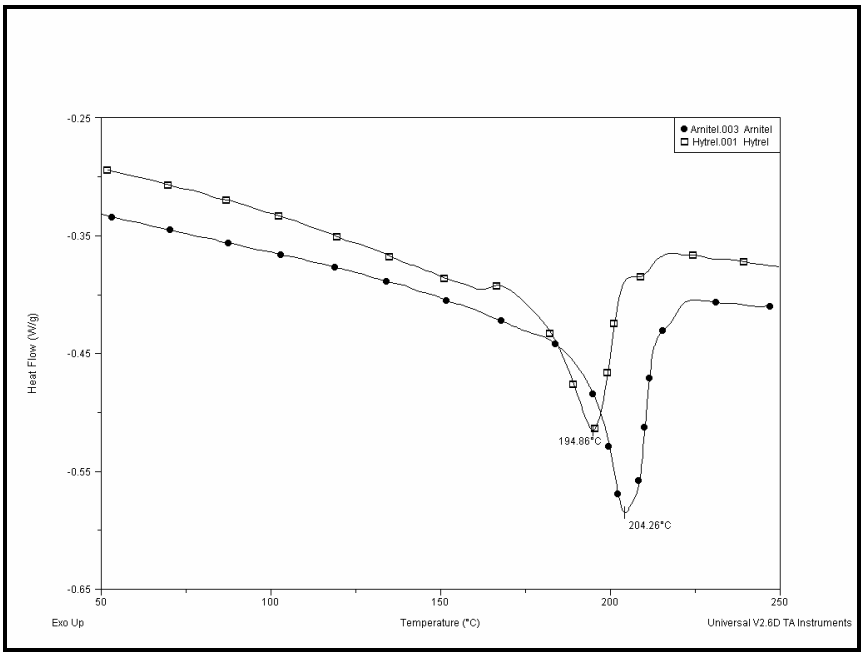


Figura 5.21 Termograma de aquecimento das mangas dos polímeros Hytrel e Arnitel puros.

Comparando os valores das temperaturas de fusão (Tm) dos polímeros puros Hytrel (Tm=194,86°C) e Arnitel (Tm = 204,26 °C), representados na Figura 5.21, foram observadas diferenças nos valores destas temperaturas. Esta diferença nas temperaturas de fusão pode estar relacionada com a cristalinidade das amostras, pois quanto maior o percentual de cristalinidade do polímero maior será a sua temperatura de fusão [69-71].

A Tabela 5.8, apresenta os valores das temperaturas de transição vítrea (Tg), das temperaturas de fusão (Tm), das temperaturas de cristalização (Tc) e dos percentuais de cristalinidade (Xc) dos polímeros Hytrel e Arnitel puros e dos polímeros após imersão nos solventes (análise realizada trinta dias após a limpeza das mangas).

Tabela 5.8 – Tg, Tm, Tc e Xc do Hytrel e Arnitel puros e dos polímeros após limpeza nos solventes, ensaio realizado após trinta dias.

Polímeros	**Tg (°C)**	**Tm (°C)**	**Tc (°C)**	**Xc (%)**
Hytrel puro	-71,03	194,86	158,11	60,43
Hytrel Sidreclean	-73,13	194,80	159,93	59,57
Hytrel Solbrax-Eco	-74,06	196,32	164,19	59,62
Hytrel Renotest	-73,32	196,14	164,43	61,80
Arnitel puro	-72,90	204,26	170,94	63,46
Arnitel Sidreclean	-73,13	194,80	159,93	59,57
Arnitel Solbrax-Eco	-74,06	196,32	164,19	59,62
Arnitel Renotest	-73,32	196,14	164,43	61,80

Os resultados apresentados na Tabela 5.8 têm origem nos dados dos gráficos das Figuras 5.18 e 5.19 e do Anexo 2. Como estes ensaios foram realizados após trinta dias da limpeza das mangas nos solventes, são observadas pequenas variações nos valores das temperaturas de transição vítrea (Tg) em relação às Tg dos polímeros puros. Quando são analisadas as temperaturas de fusão (Tm), no Hytrel puro em relação ao polímero após a limpeza nos três solventes, estas praticamente mantiveram-se constantes, porém no Arnitel são observadas diminuições das Tm em relação ao polímero puro. Houve aumento da

temperatura de cristalização (Tc) do Hytrel após a limpeza com os solventes em relação ao Hytrel puro, e no Arnitel houve diminuição da Tc em relação ao polímero puro. Também, houve diminuição dos percentuais de cristalinidade (Xc) do Hytrel e Arnitel após a limpeza com os solventes em relação aos polímeros puros. Isto pode ser explicado para o caso do Arnitel, quando em contato com os solventes, sofrer maior inchamento, o que está representado na Figura 5.7. Além disso, o Arnitel possui uma maior interação polímero–solvente, o que mantém o solvente por mais tempo em contato com o polímero [28-29,35].

5.2.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA) dos Polímeros

A avaliação do comportamento dinâmico-mecânica foi centrada na determinação das Tg dos polímeros comerciais Hytrel e Arnitel, e na determinação das Tg dos dois copolímeros quando foram deixados imersos nos três solventes de nomes comerciais Solbrax-Eco 145/210, Renotest LM e Siderclean 53, variando o tempo de imersão (em dias), observando e comparando as propriedades do material após os ensaios.

Na análise dinâmico-mecânica, a Tg pode ser obtida na temperatura na qual ocorre o valor máximo da tangente de perda (tan δ), ou na temperatura onde o máximo do módulo de perda (E'') é observado, ou ainda na temperatura onde ocorre o ponto de inflexão da variação do módulo de armazenamento (E') ocorre. Entretanto, os respectivos máximos ou pontos de máximos usualmente ocorrem em temperaturas diferentes, resultando em uma larga região de transição para os polímeros [72-75].

Na análise dos termogramas, representados nas Figuras 5.22 e 5.23, que apresentam as curvas das mangas de Hytrel e Arnitel puros, o máximo do módulo de perda (E") foi escolhido como temperatura de transição vítrea (Tg), porque nestas curvas foi possível determinar os pontos máximos para os polímeros Hytrel e Arnitel puros, ao contrário da curva da tan δ, sendo que na mesma houve certa dificuldade para o Arnitel puro, conforme representado na Figura 5.23. A partir das curvas, foi verificado que os valores máximos da temperatura de transição vítrea são de – 61,6 °C para o Hytrel e – 65,3 °C para o Arnitel.

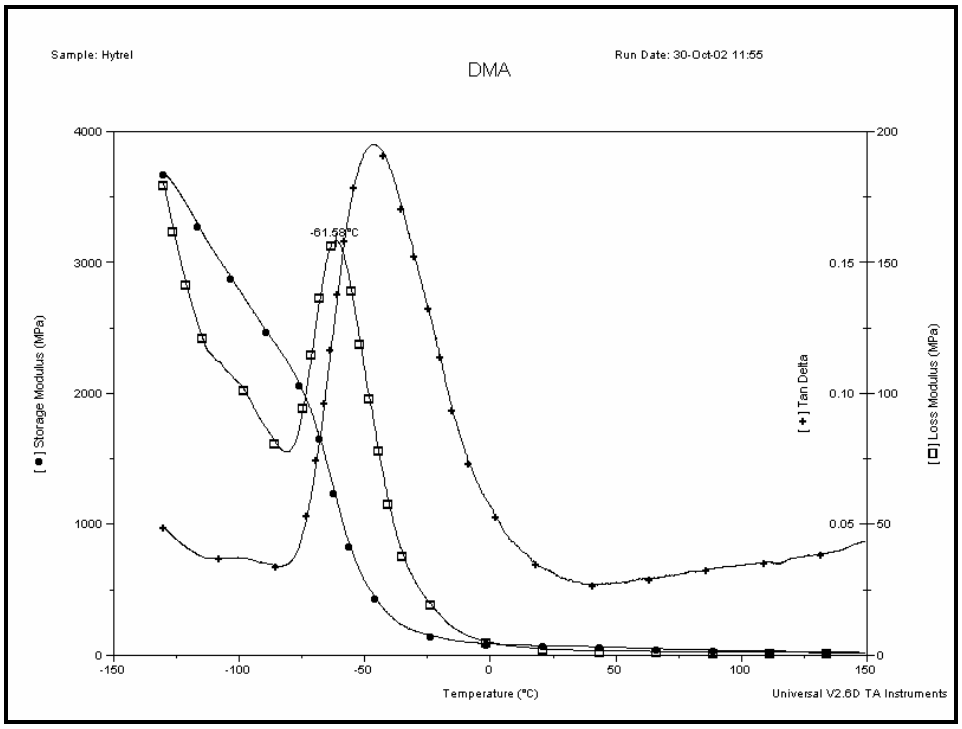


Figura 5.22 Análise dinâmico-mecânica do polímero Hytrel puro.

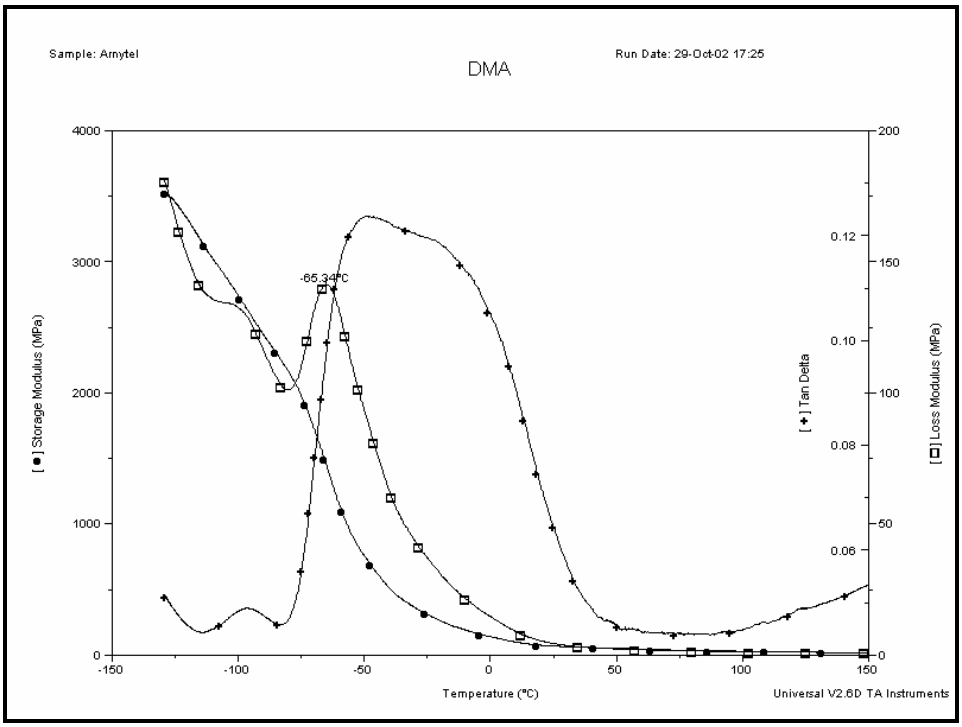


Figura 5.23 Análise dinâmico-mecânica do polímero Arnitel puro.

Na análise dos termogramas representados nas Figuras 5.22 e 5.23 para o Hytrel e Arnitel puros, foi observado que a temperatura de transição vítrea é dependente da fração de volume da fase amorfa da amostra. Por outro lado, observa-se que e o valor máximo no termograma é para a amostra de menor cristalinidade, no caso para o Hytrel [69].

Em temperaturas abaixo da temperatura da transição vítrea (Tg) foi observado, na Figura 5.23, um ombro em torno de – 90°C no termograma do E", que é atribuído à relaxações dos copoliésteres devido aos movimentos locais da cadeia. Vários autores sugerem que estas relaxações estão associadas com a reorientação dos grupos – OH terminais, movimentos dos grupos – COO – ou aos movimentos dos grupos – CH_2 [69]. Illers e Breuer [70] concluíram que os ombros de relaxações são formados por dois processos diferentes. O primeiro, é devido a dificuldade de rotação das seqüências – CH_2 que ocorrem em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea e o segundo, devido à rotação dos grupos – COO – que ocorre em temperaturas um pouco mais altas [70].

Amostras dos polímeros (Hytrel e Arnitel) foram deixadas imersas nos três solventes comerciais Siderclean 53, Solbrax-Eco 145/210 e RenotestLM em 2, 5 e 9 dias e, após trinta minutos, foram avaliadas as respostas de E', E'' e da tan δ em função da taxa de aquecimento linear.

As Figuras 5.24 até 5.29, apresentam as sobreposições dos termogramas dos módulos de perda (E'') dos dois polímeros Hytrel e Arnitel puros e após imersão nos solventes durante 2, 5 e 9 dias .

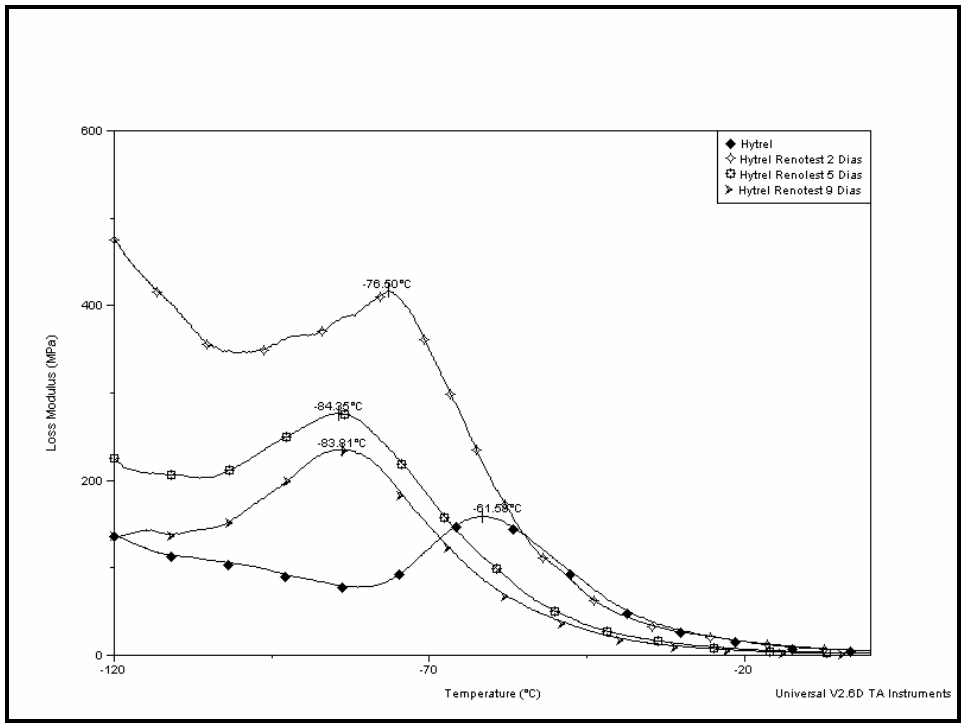


Figura 5.24 Módulo de perda (E'') do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no solvente Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias.

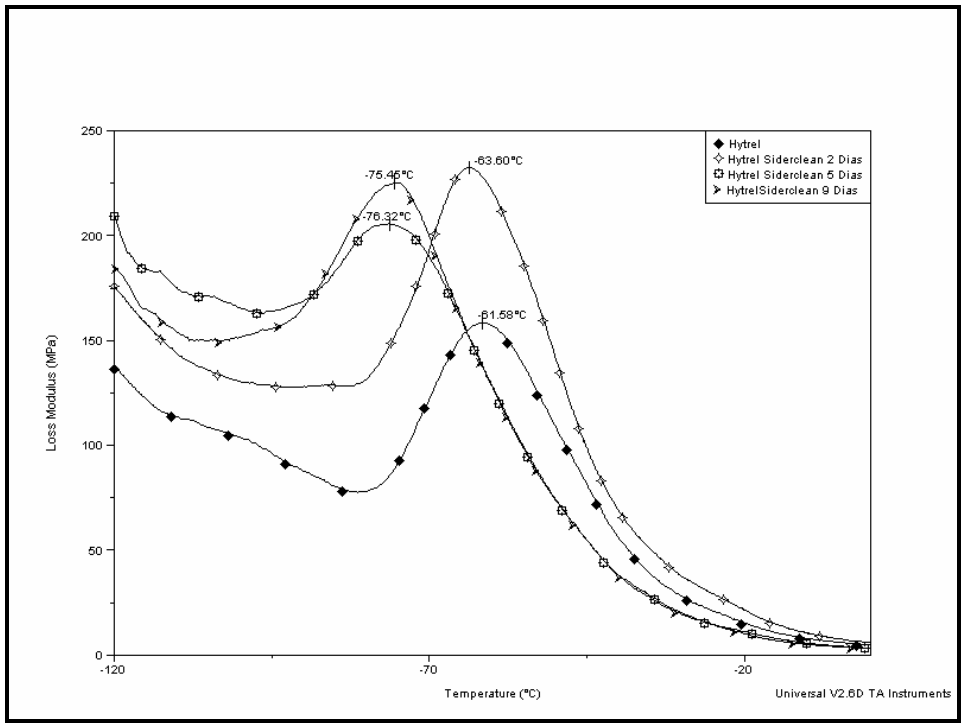


Figura 5.25 Módulo de perda (E'') do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no solvente Siderclean 53 durante 2, 5 e 9 dias.

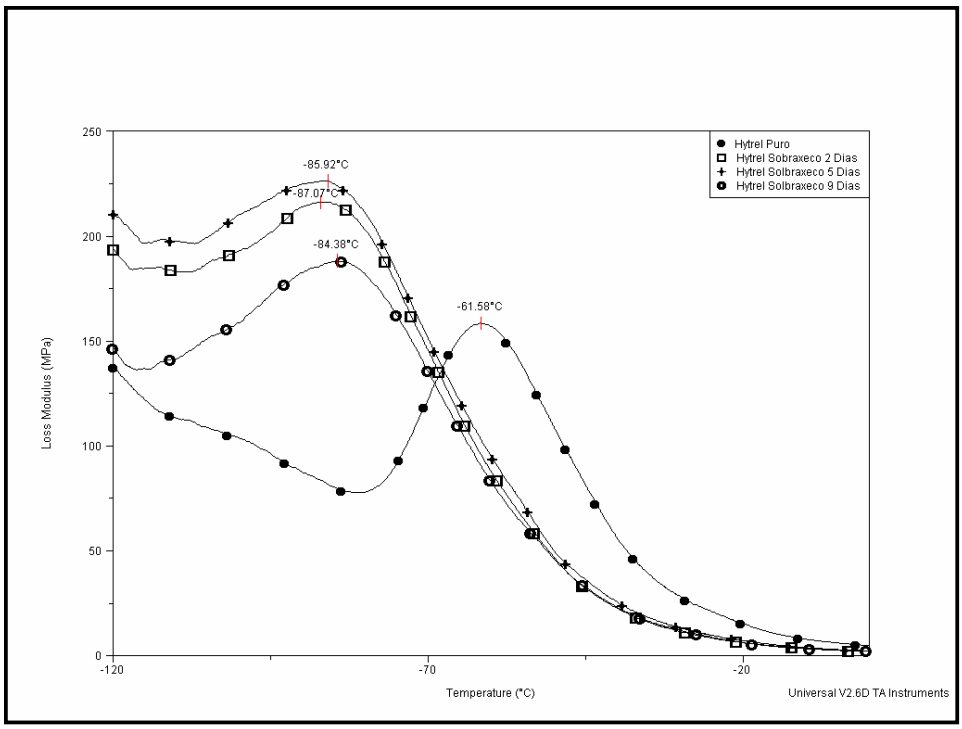


Figura 5.26 Módulo de perda (E'') do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no solvente Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias.

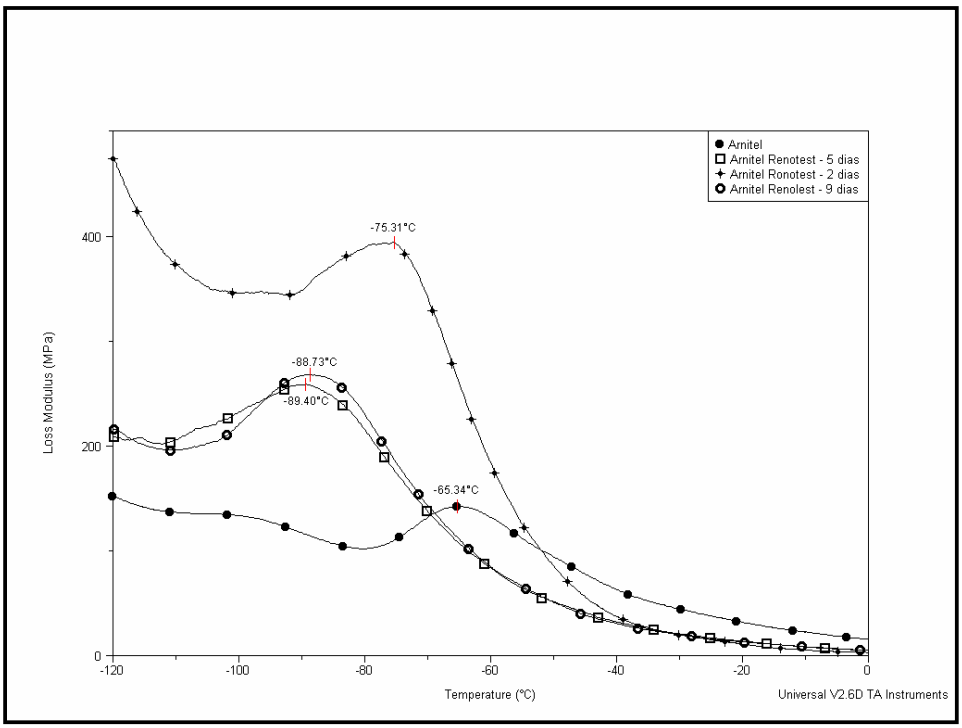


Figura 5.27 Módulo de perda (E'') do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no solvente Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias.

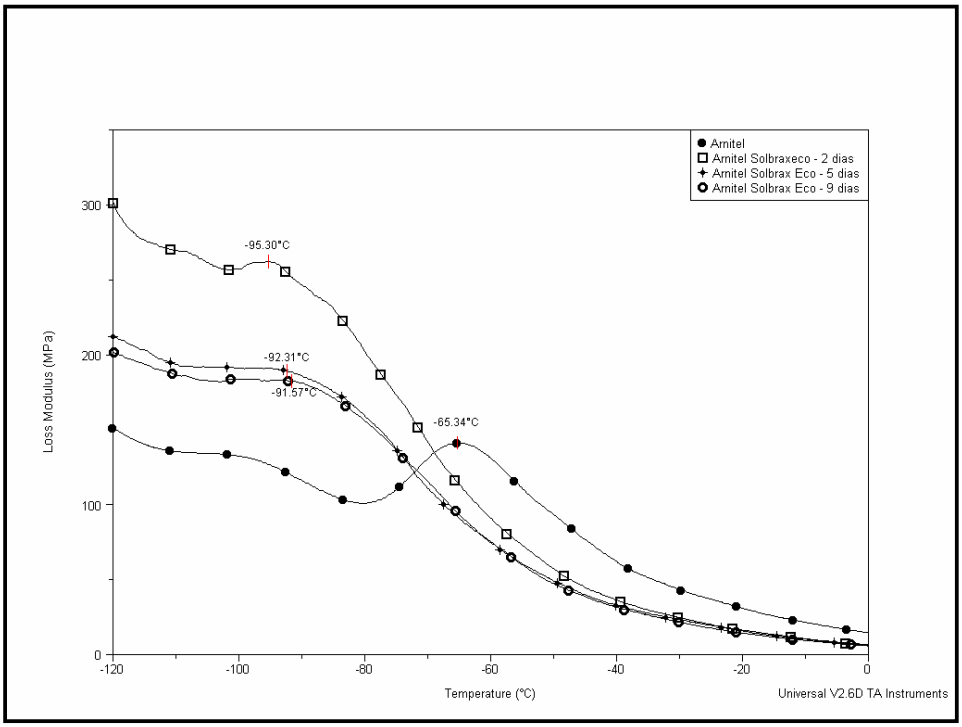


Figura 5.28 Módulo de perda (E'') do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no solvente Solbrax-Eco 145/210 durante 2,5 e 9 dias.

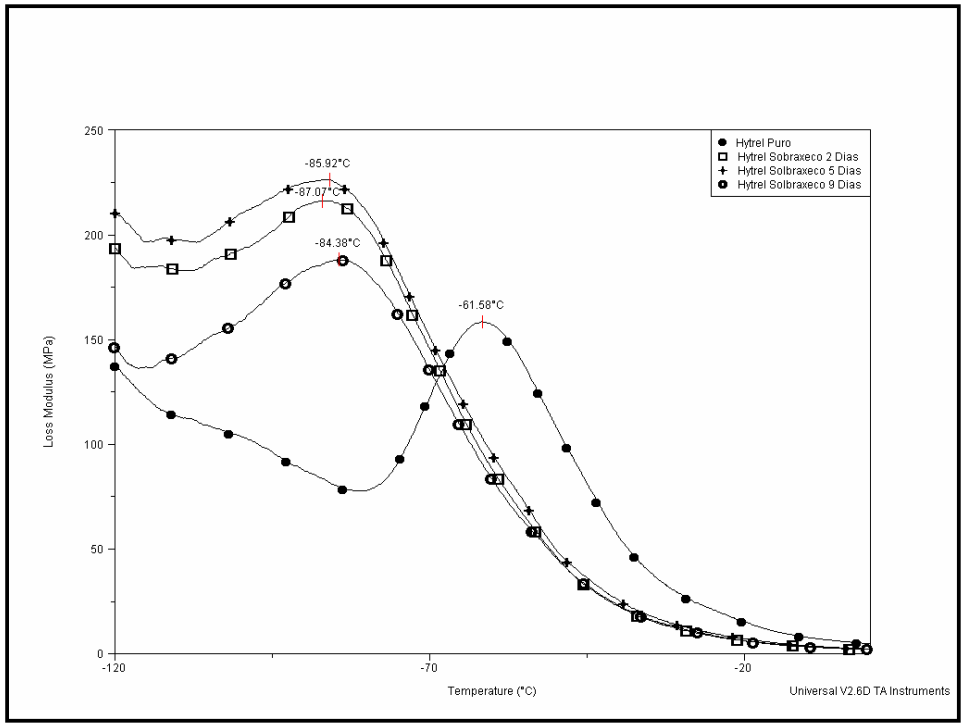


Figura 5.29 Módulo de perda (E'') do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no solvente Siderclean 53 durante 2,5 e 9 dias.

Os valores da temperatura de transição vítrea dos polímeros Hytrel e Arnitel puros e dos polímeros após imersão nos três solventes diminui à medida que aumenta o tempo de imersão destes polímeros nos solventes, conforme apresentado na Tabela 5.9. Além disto, existe um decréscimo gradual da largura das curvas com o deslocamento dos máximos para temperaturas mais baixas devido às interações intermoleculares e intramoleculares dos solventes com os polímeros, diminuindo as Tg destes polímeros [76-77,79]. Houve dificuldade para a determinação da temperatura máxima para o Arnitel após a imersão no solvente Solbrax-Eco 145/210, conforme representado na Figura 5.28.

Nas Figuras 5.24 a 5.29 foi observado que os máximos do módulo de perda (E") ou a temperatura de transição vítrea dos polímeros Hytrel e Arnitel após imersão nos três solventes durante 2, 5 e 9 dias diminui se comparados aos polímeros puros, apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Temperaturas de transição vítrea do Hytrel e do Arnitel puros e dos polímeros após imersão nos solventes durante 2, 5 e 9 dias.

		Tg (°C)	
		Hytrel	**Arnitel**
	Puros	-61,58	-64,34
Solventes	**Tempo de imersão(dias)**		
Siderclean 53	2	-63,60	-66,43
	5	-76,32	-80,99
	9	-75,45	-75,76
Solbrax-Eco 145/210	2	-87,07	-94,28
	5	-85,92	-92,31
	9	-84,38	-91,57
Renotest LM	2	-76,50	-75,31
	5	-84,35	-89,40
	9	-83,81	-88,73

Os dados da Tabela 5.9, permitem verificar que, à medida que aumenta o tempo de imersão nos solventes (2 a 5 dias), diminui a temperatura de transição vítrea. Esta diminuição é menos acentuada para o intervalo de tempo entre 5 e 9 dias. Como o solvente Siderclean 53 possui cadeia mais longa que os solventes Solbrax-Eco 145/210 e Renotest LM, é esperada uma maior interação polímero – solvente nestes últimos, diminuindo ainda mais os valores das temperaturas de transição vítrea quando os polímeros são imersos nestes solventes [51-56].

A partir das considerações descritas, foi estudada a temperatura dos polímeros Hytrel e Arnitel puros e, após imersão nos solventes durante 2, 5 e 9 dias onde a tan δ é máxima através da sobreposição dos termogramas, conforme representados nas Figuras 5.30 a 5.35.

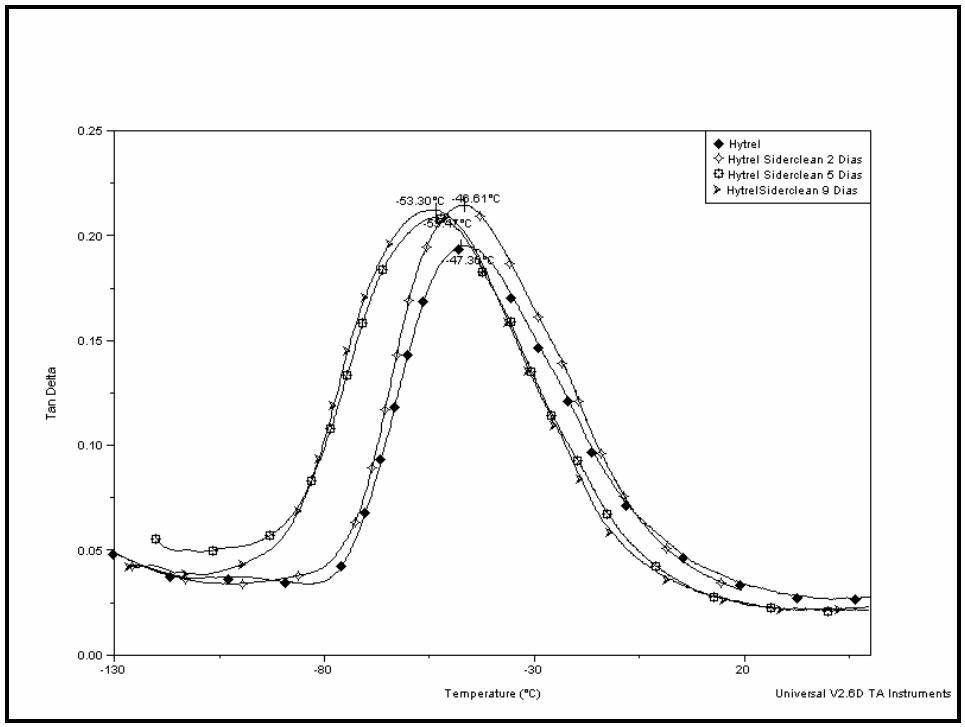


Figura 5.30 Tan δ do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no solvente Siderclean 53 durante 2, 5 e 9 dias.

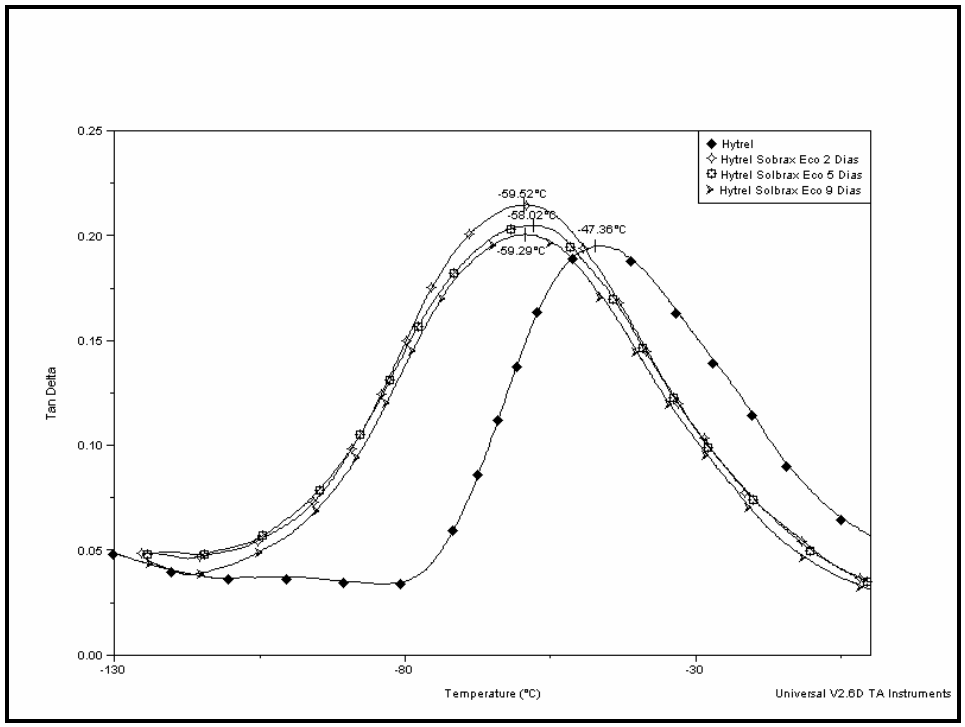


Figura 5.31 Tan δ do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no solvente Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias.

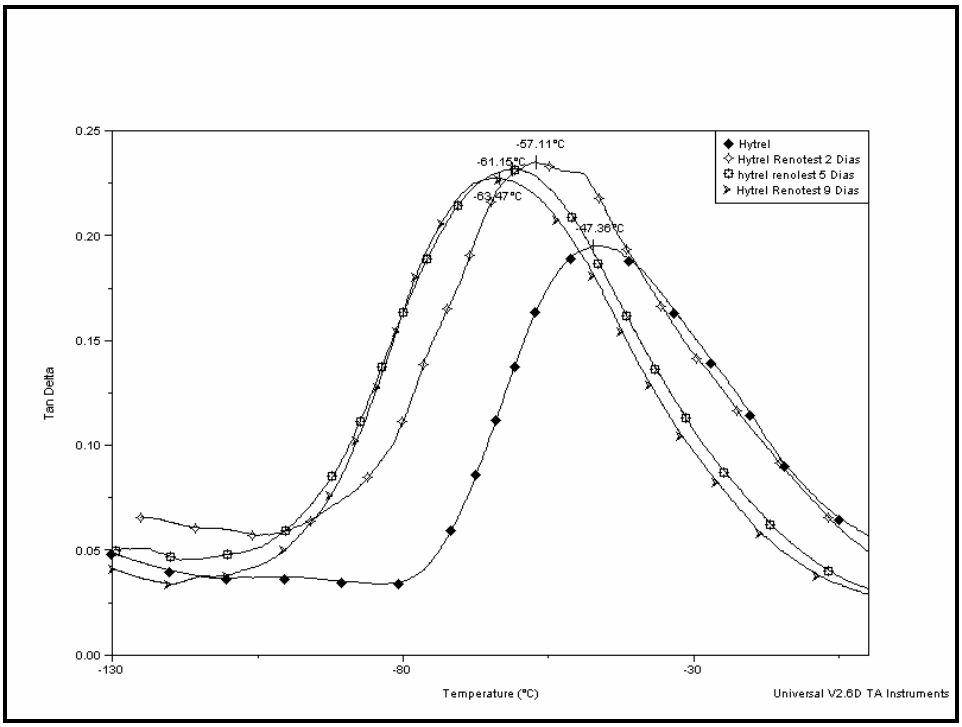


Figura 5.32 Tan δ do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no solvente Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias.

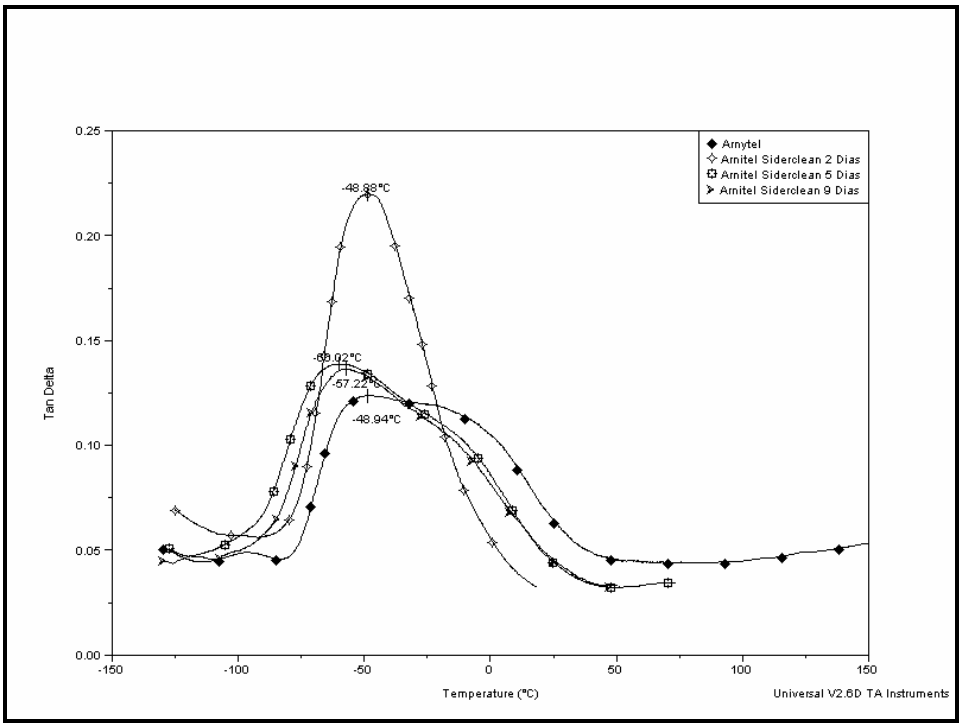


Figura 5.33 Tan δ do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Siderclean 53 durante 2, 5 e 9 dias.

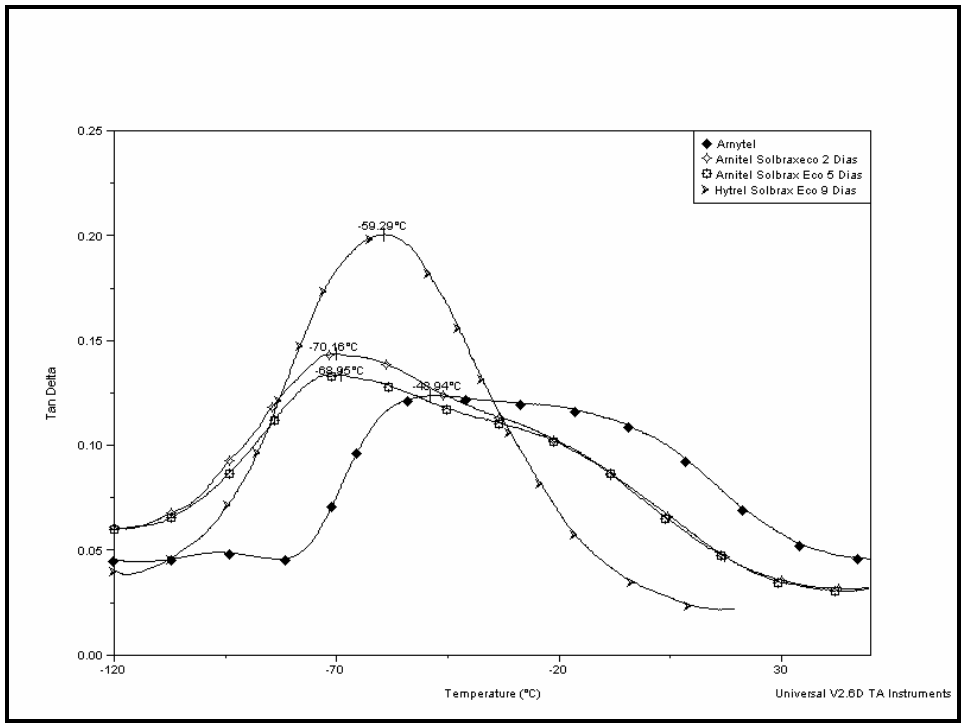


Figura 5.34 Tan δ do Arnitel puro e Arnitel após imersão no solvente Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias.

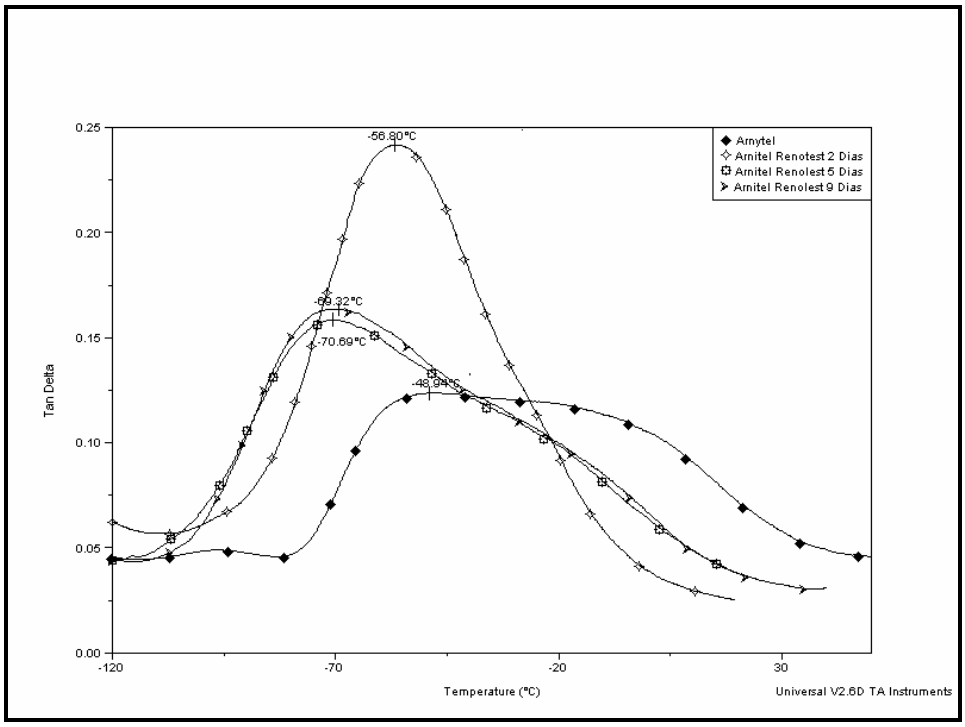


Figura 5.35 Tan δ do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no solvente Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias.

Os valores de temperatura onde a tan δ é máxima, apresentados na Tabela 5.10, mostram o mesmo comportamento do módulo de perda (E") com relação a Tg. Uma vez que tan δ é dada pela razão de E" por E', o valor da altura máxima da tan δ demonstra que materiais com máximos mais altos dissipam mais calor e são mais flexíveis (menor rigidez) e, do mesmo modo, materiais mais rígidos irão apresentar menores valores de temperatura onde a tan δ é máxima. Portanto, estes polímeros após imersão nos três solventes, e à medida que o tempo de imersão aumenta, irão tornar-se mais flexíveis quando comparados com os polímeros puros. A menor capacidade de absorver energia pode resultar em fragilidade e baixa resistência ao impacto devido ao escoamento dos polímeros que contém solventes [28,69-79].

Tabela 5.10 – Valores de temperatura do Hytrel e do Arnitel puros e dos polímeros após imersão nos solventes durante 2, 5 e 9 dias onde a tan δ é máxima.

		Máximos de	**Temperatura (°C)**
		Hytrel	**Arnitel**
	Puros	-47,36	-48,97
Solventes	**Tempo de imersão(dias)**		
Siderclean 53	2	-46,61	-48,88
	5	-52,47	-58,02
	9	-53,30	-57,22
Solbrax-Eco 145/210	2	-59,29	-70,15
	5	-58,02	-68,95
	9	-59,52	-59,25
Renotest LM	2	-57,11	-56,80
	5	-61,15	-69,32
	9	-63,47	-70,69

Os dados da Tabela 5.10, permitem verificar que diminuem os valores de temperatura dos polímeros puros em relação aos polímeros após imersão nos

solventes onde a tan δ é máxima. Isto pode ser explicado devido à presença de aditivos ou solventes que podem alterar o valor da tan δ [28,29].

A energia total armazenada durante a deformação ou módulo de armazenamento (E') em função da temperatura está apresentada nos termogramas sobrepostos dos polímeros Hytrel e Arnitel puros e após a imersão nos solventes através das Figuras 5.36 a 5.41.

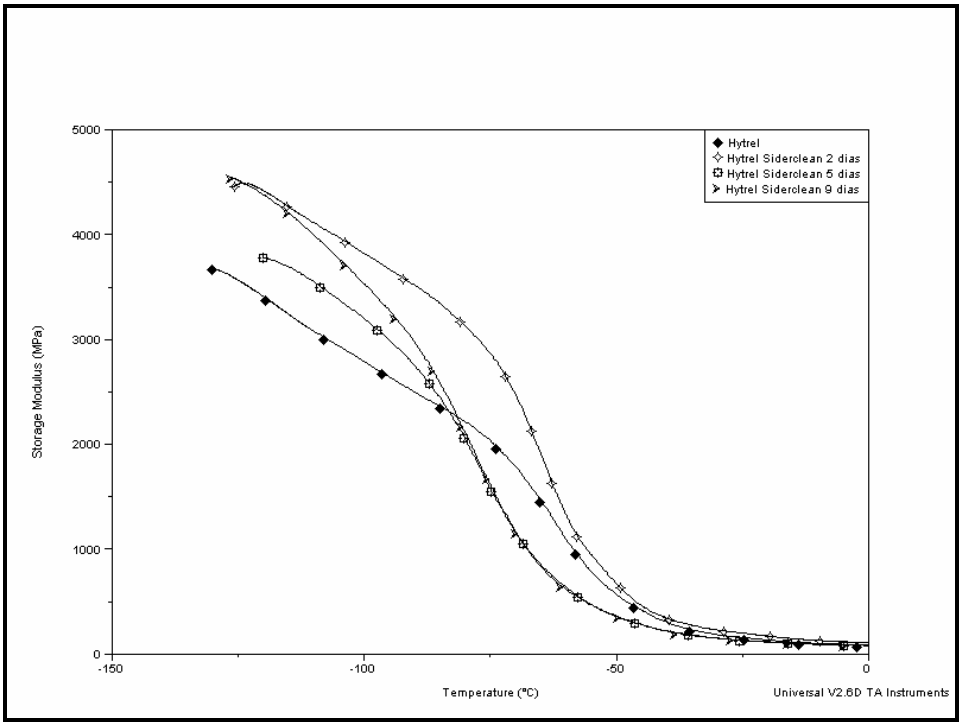


Figura 5.36 Módulo de armazenamento (E') do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no solvente Siderclean 53 durante 2, 5 e 9 dias.

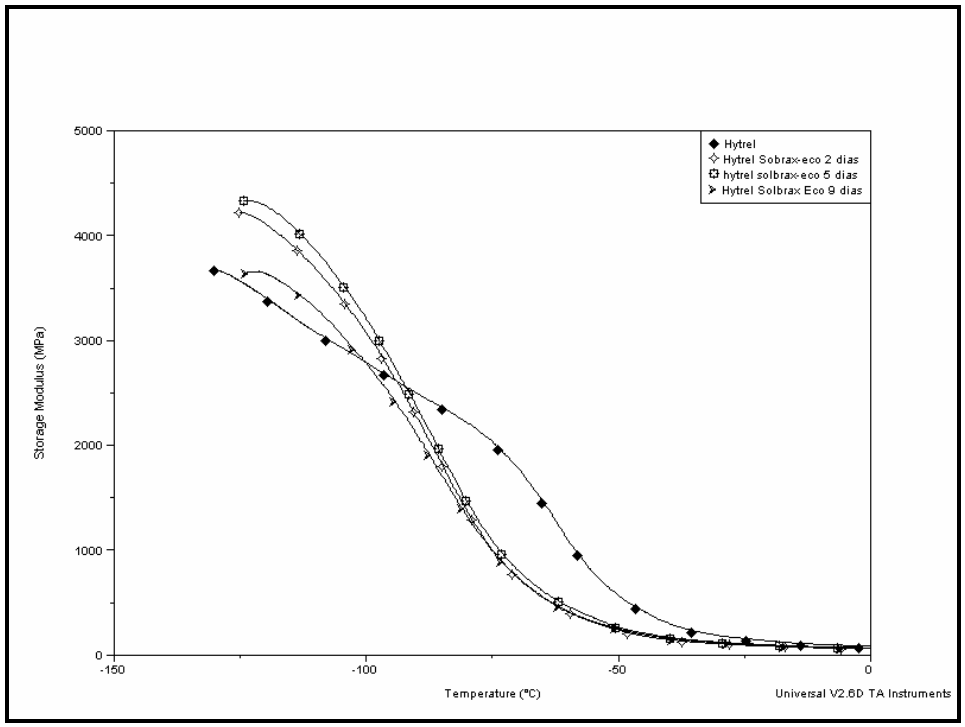


Figura 5.37 Módulo de armazenamento (E') do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias.

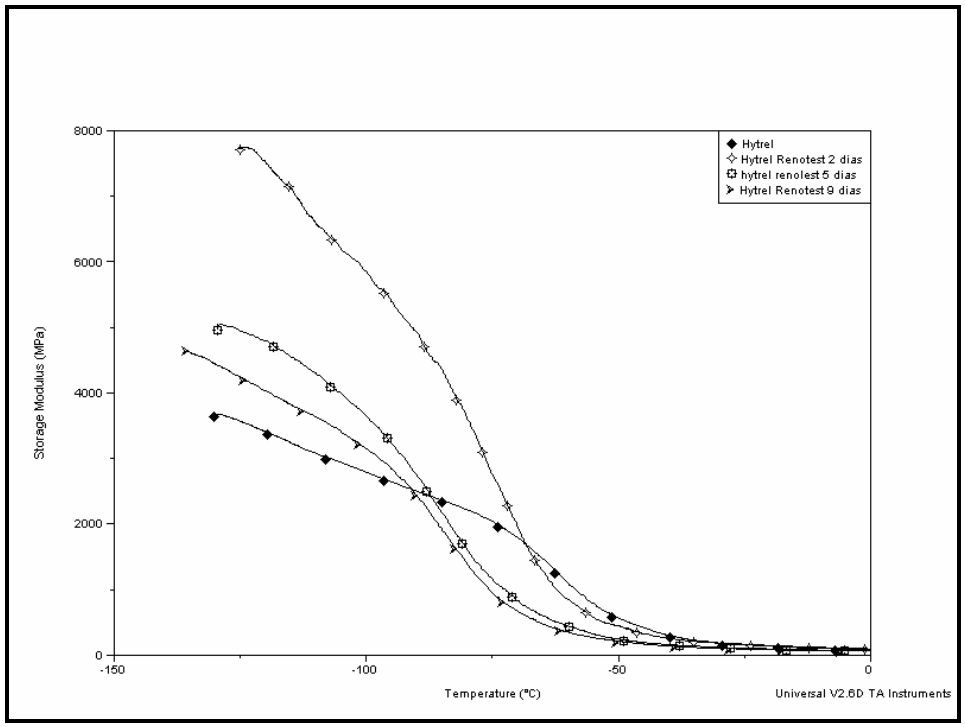


Figura 5.38 Módulo de armazenamento (E') do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias.

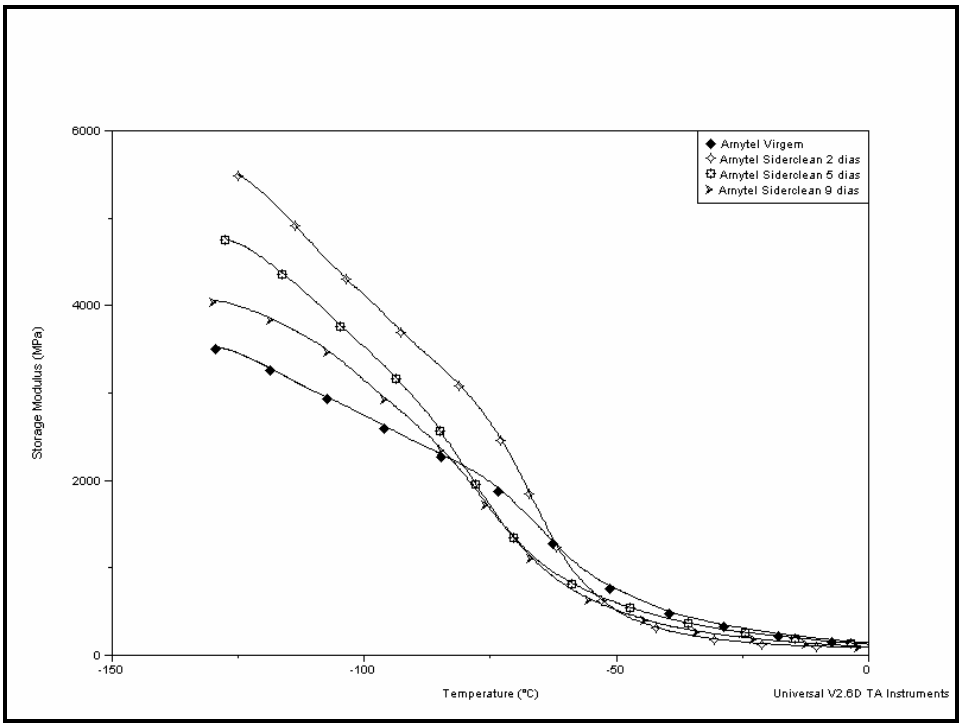


Figura 5.39 Módulo de armazenamento (E') do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Siderclean 53 durante 2, 5 e 9 dias.

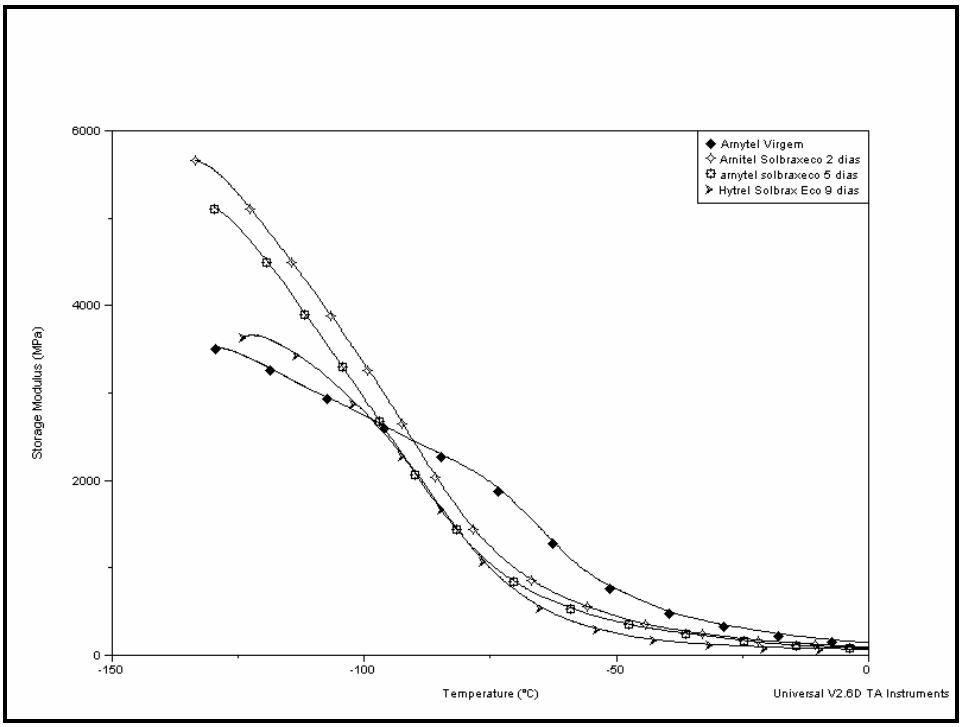


Figura 5.40 Módulo de armazenamento (E') do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Solbrax-Eco 145/210 durante 2, 5 e 9 dias.

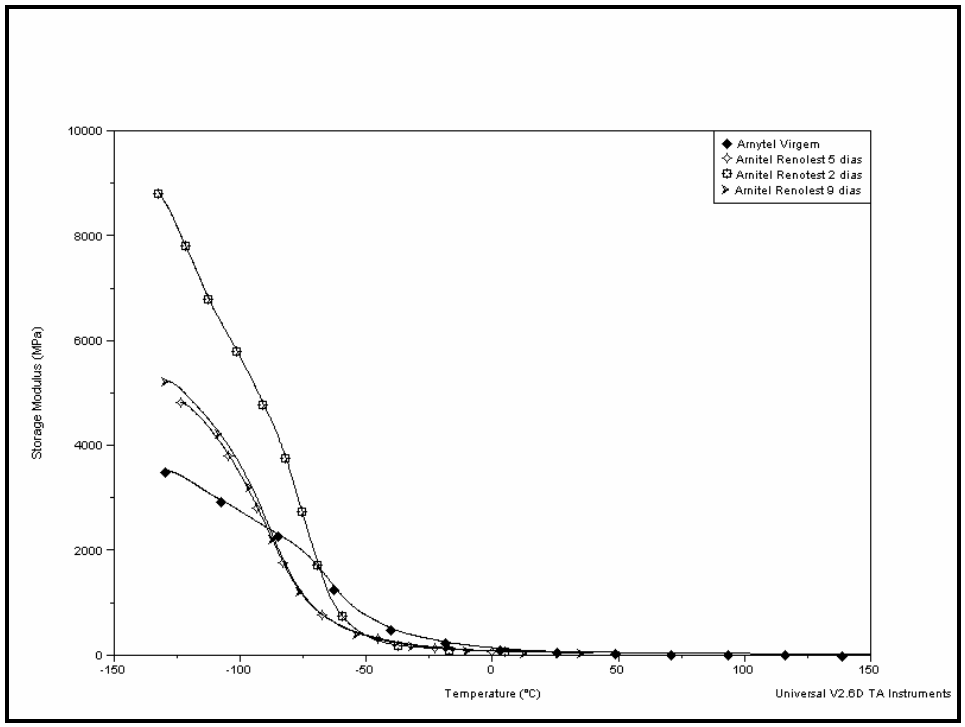


Figura 5.41 Comportamento do módulo de armazenamento (E') do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Renotest LM durante 2, 5 e 9 dias.

Com relação às curvas do módulo de armazenamento (E'), apresentadas pelas Figuras 5.36 a 5.41, foi observada uma mudança acentuada no comportamento destas na região da temperatura de transição vítrea dos polímeros puros em relação às dos polímeros após imersão nos solventes. Este comportamento fica melhor evidenciado quando os polímeros são imersos no solvente Solbrax-Eco 145/210 [28,76-79].

A partir da análise das curvas obtidas, pode-se verificar que os solventes atuam como plastificantes nos polímeros, alterando fortemente seu comportamento dinâmico-mecânico. A ação dos solventes tende a reduzir os números de ligações físicas e as interações intermoleculares nos polímeros. À medida que aumenta o tempo de imersão dos polímeros nos solventes, representados na Tabela 5.9, uma maior quantidade de solvente é incorporada e os efeitos tornam-se mais pronunciados [69]. Isto pode ser observado nas Figuras 5.32 a 5.37, onde curvas de módulo armazenamento versus temperatura são mostradas para vários solventes em um tempo de imersão variado (dias). Nota-se, também, que à medida que a quantidade de solvente aumenta, a região da

transição vítrea na curva do módulo armazenamento desloca-se progressivamente para temperaturas mais baixas [79].

5.3 Ensaios Mecânicos

Para avaliar as propriedades mecânicas do Hytrel e Arnitel puros e dos polímeros imersos nos solventes foram realizados os ensaios de dureza e tração.

5.3.1 Ensaio de Dureza

Os ensaios de dureza foram realizados apenas nas amostras do Hytrel e Arnitel puros e foram baseados na dureza Shore A. Os resultados do ensaio encontram-se na Tabela 5.11.

Tabela 5.11. Dureza Shore A dos polímeros Hytrel e Arnitel puros.

Polímeros	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Média	Desvio Padrão
Hytrel	73	70	70	70	72	71	1,4142
Arnitel	74	76	77	73	75	75	1,5811

A partir dos dados da Tabela 5.11, pode-se verificar que o Arnitel possui uma dureza maior que o Hytrel. Ao relacionarmos os resultados da Tabela 5.11 com os ensaios já realizados, pode-se concluir que, quanto maior o percentual de cristalinidade, maior será a dureza do polímero [9], portanto o Arnitel que possui maior percentual de cristalinidade, determinado por DSC e representado na Tabela 5.8, possui maior dureza.

5.3.2 Ensaio de Tração

As curvas tensão versus deformação obtidas nos ensaios de tração dos polímeros Hytrel e Arnitel puros e dos polímeros após imersão nos três solventes

(Siderclean 53, Renotest LM e Solbrax-Eco 145/210) durante 2, 5 e 9 dias estão representadas nas Figuras 5.42 a 5.47.

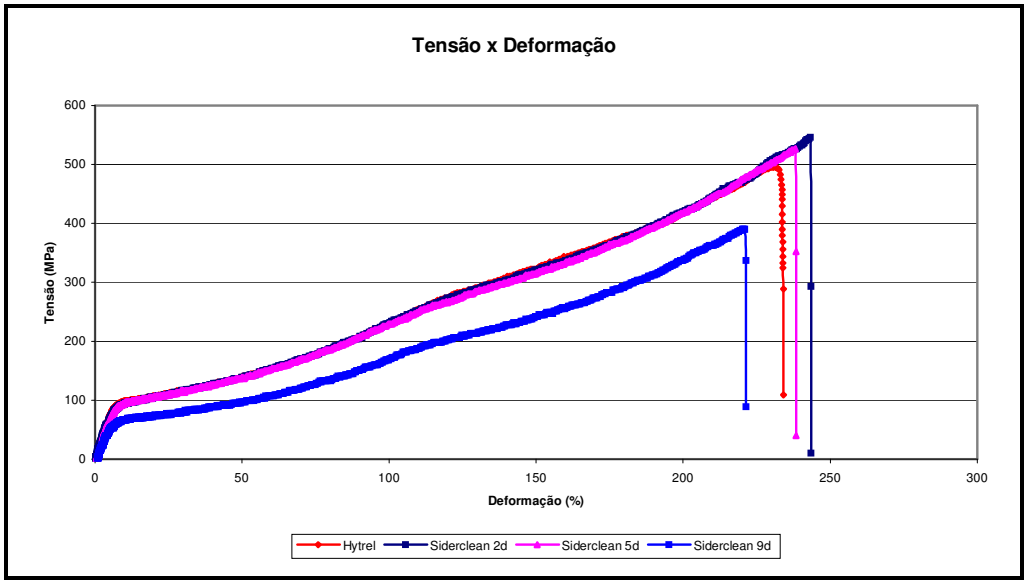


Figura 5.42 Curva tensão-deformação do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Siderclean 53 durante 2,5 e 9 dias.

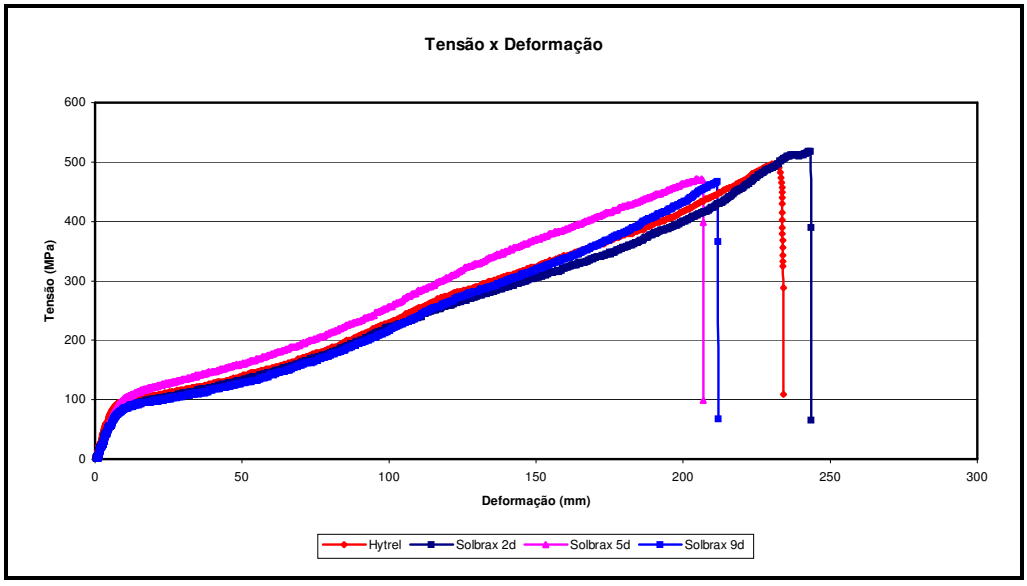


Figura 5.43 Curva tensão-deformação do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Solbrax-Eco 145/210 durante 2,5 e 9 dias.

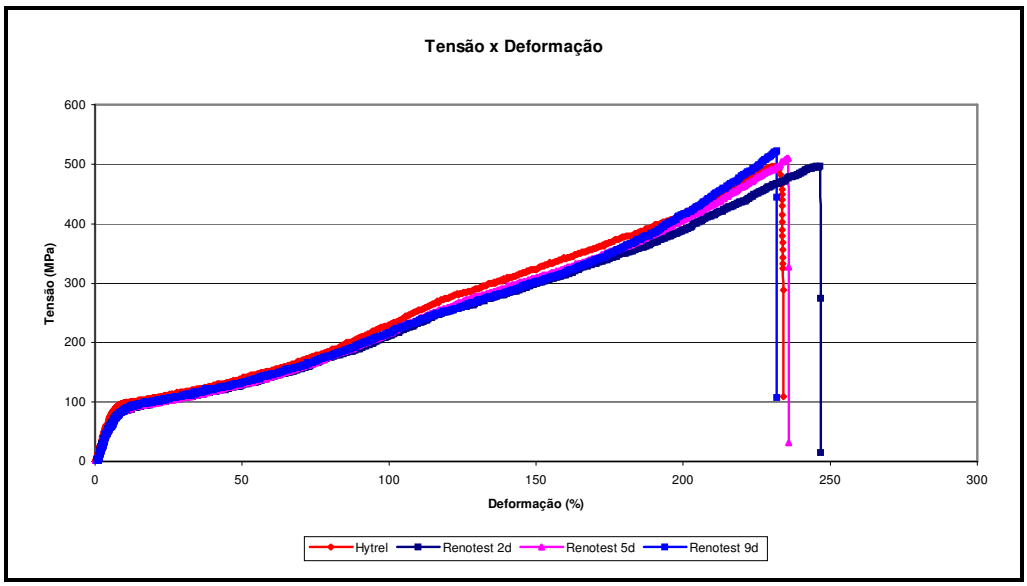


Figura 5.44 Curva tensão-deformação do Hytrel puro e do Hytrel após imersão no Renotest LM durante 2,5 e 9 dias .

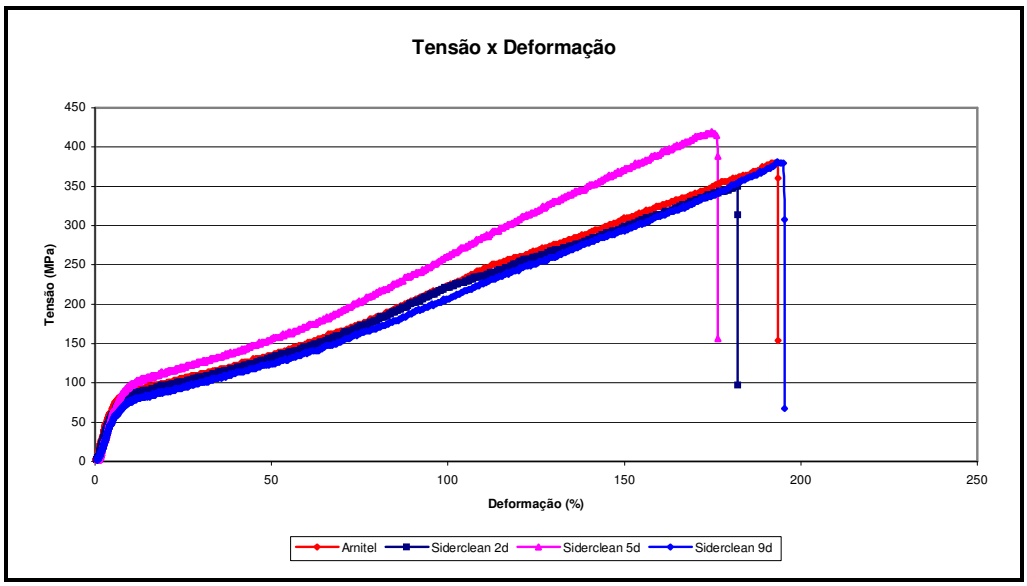


Figura 5.45 Curva tensão-deformação do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Siderclean 53 durante 2,5 e 9 dias.

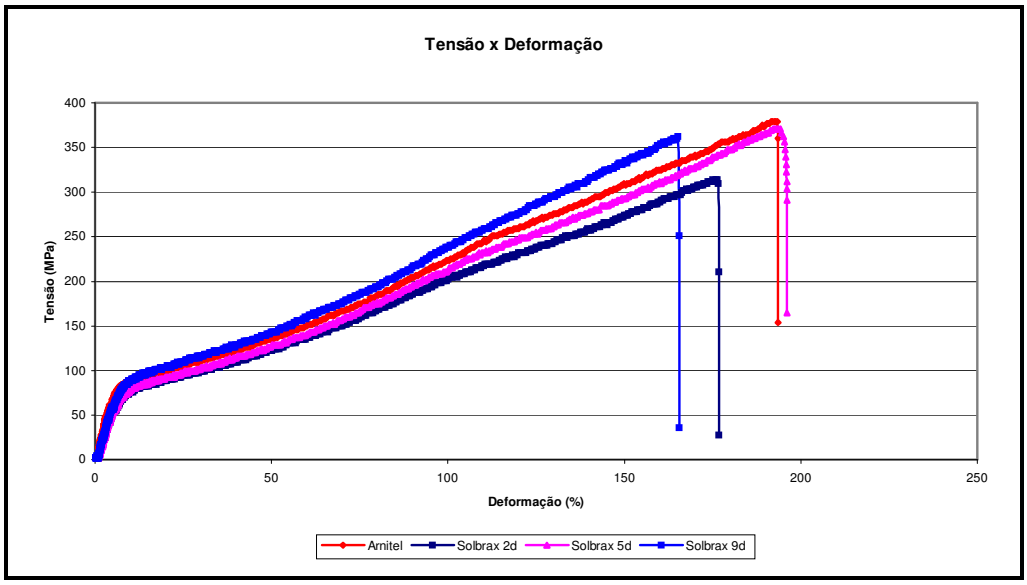


Figura 5.46 Curva Tensão-deformação do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Solbrax-Eco 145/210 durante 2,5 e 9 dias.

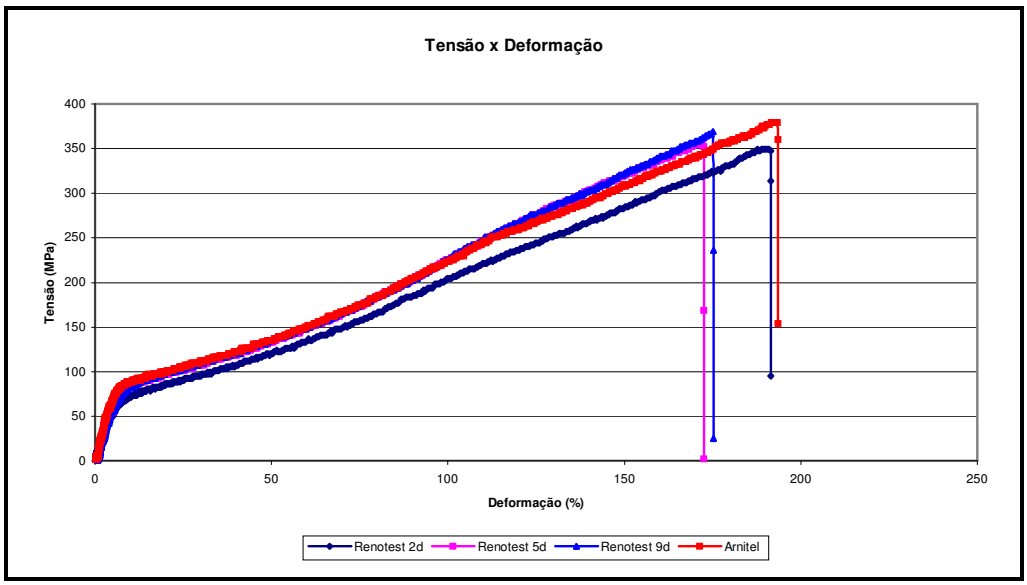


Figura 5.47 Curva tensão-deformação do Arnitel puro e do Arnitel após imersão no Renotest LM durante 2,5 e 9 dias.

A partir dos pontos obtidos nas curvas de tensão – deformação, foram calculados os módulos de elasticidade ou módulos de Young (E) na região elástica dos polímeros puros e dos polímeros após a imersão nos três solventes.

Foram calculadas, também, as médias dos três valores dos módulos de elasticidade, os desvios padrões das amostras (σ), os limites inferiores (-1σ) e os limites superiores (+1σ), conforme apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12. Módulos de Elasticidade [E (MPa)] das amostras do Hytrel e Arnitel puros e do Hytrel e Arnitel imersos nos três solventes (Siderclean 53, Solbrax–Eco 145/210 e Renotest LM) durante 2, 5 e 9 dias.

	E (MPa)					Limites	
Polímero/Solvente	**Amostra 1**	**Amostra 2**	**Amostra 3**	**Média**	**Desvio padrão**	**Inferior**	**Superior**
Arnitel+siderclean 2d	14,73	12,60	14,88	14,07	1,2772	12,80	15,35
Arnitel+siderclean 5d	14,18	17,81	13,24	15,08	2,4163	12,66	17,49
Arnitel+siderclean 9d	12,08	13,15	13,50	12,91	0,7415	12,17	13,65
Arnitel+solbrax 2d	12,34	13,16	11,67	12,39	0,7448	11,65	13,14
Arnitel+solbrax 5d	14,11	11,90	12,23	12,75	1,1959	11,55	13,94
Arnitel+solbrax 9d	14,16	13,49	13,44	13,70	0,3998	13,30	14,10
Arnitel +renotest 2d	11,37	11,34	12,75	11,82	0,8063	11,01	12,62
Arnitel +renotest 5d	13,91	14,03	13,74	13,89	0,1494	13,74	14,04
Arnitel +renotest 9d	13,20	13,61	12,24	13,01	0,6985	12,32	13,71
Arnitel	**16,47**	**16,54**	**15,28**	**16,10**	**1,0079**	**15,39**	**16,80**
Hytrel+renotest 2d	14,75	14,14	13,05	13,98	0,8624	13,12	14,84
Hytrel+renotest 5d	13,52	12,89	13,80	13,40	0,4666	12,94	13,87
Hytrel+renotest 9d	12,62	14,17	15,50	14,10	1,4392	12,66	15,54
Hytrel+siderclean 2d	14,86	15,71	15,38	15,32	0,4304	14,89	15,75
Hytrel+siderclean 5d	15,46	15,25	16,94	15,88	0,9200	14,96	16,80
Hytrel+siderclean 9d	12,99	13,93	12,21	13,05	0,8600	12,19	13,91
Hytrel+solbrax 2d	13,05	10,86	14,73	12,88	1,9406	10,94	14,82
Hytrel+solbrax 5d	13,21	14,78	13,87	13,95	0,7891	13,16	14,74
Hytrel+solbrax 9d	12,20	13,65	13,14	13,00	0,7366	12,26	13,73
Hytrel	**15,25**	**15,25**	**15,49**	**15,33**	**0,1417**	**15,19**	**15,47**

Analisando os dados apresentados da Tabela 5.12, verifica-se que os módulos de elasticidade dos polímeros Hytrel e Arnitel diminuem após imersão nos três solventes (Siderclean 53, Renotest LM e Solbrax–Eco 145/210) em relação aos polímeros puros. Foi observado, também, que não há variação do módulo de elasticidade do Hytrel quando imerso no solvente Siderclean 53 por dois ou até cinco dias.

A partir dos ensaios de tração das três amostras dos polímeros Hytrel e Arnitel puros e dos polímeros após imersão nos solventes, foram obtidas as médias da força máxima, da tensão no escoamento, do alongamento no escoamento, da tensão na ruptura, do alongamento na ruptura e do módulo de elasticidade, que são apresentados nas Tabelas 5.13 e 5.14.

Tabela 5.13 –Ensaios de tração do Hytrel puro e após imersão nos solventes por 2, 5 e 9 dias .

	Hytrel Puro	Hytrel Sidreclean 2d	Hytrel Sidrerclean 5d	Hytrel Sidreclean 9d	Hytrel Renotest 2d	Hytrel Renotest 5d	Hytrel Renotest 9d	Hytrel Solbrax-Eco 2d	Hytrel Solbrax-Eco 5d	Hytrel Solbrax-Eco 9d
Força Máxima (N)	34,70	37,89	37,20	36,15	36,85	36,15	36,85	37,54	36,50	36,50
Desvio Padrão	0,7616	0,4916	1,4750	1,0230	4,9330	5,2640	0,0000	0,9832	1,4750	2,4580
Tensão no Escoamento (MPa)	11,00	11,14	10,94	10,63	10084	10,63	10,84	11,04	10,74	10,74
Desvio Padrão	0,2240	0,1446	0,1446	2,5580	1,2330	1,2330	0,0000	0,2892	0,4338	0,7230
Alongamento no Escoamento (%)	285,60	286,10	294,80	291,60	280,00	291,30	296,70	298,30	296,10	290,20
Desvio Padrão	1,0580	1,0800	0,9679	1,1600	0,1861	0,4012	0,7591	1,4200	0,2365	0,5015
Tensão na Ruptura (MPa)	29,85	45,80	47,65	39,14	43,15	49,45	48,57	50,71	41,00	44,48
Desvio Padrão	2,5990	2,9832	4,6227	3,4820	3,6640	2,1730	2,7470	0,5784	2,3340	1,3160
Alongamento na Ruptura (%)	2160	2380	2311	2245	2383	2363	2304	2393	2288	2250
Desvio Padrão	3,0560	2,8680	4,1870	1,0140	2,7590	4,7590	1,6090	4,9960	4,6580	4,8000
Módulo de Elasticidade (MPa)	15,33	15,32	15,88	13,05	13,98	13,40	13,98	12,88	13,95	13,00
Desvio Padrão	0,1417	0,4304	0,9200	0,8600	0,8624	0,4666	1,4392	1,9406	0,7891	0,7366

Tabela 5.14 –Ensaios de tração do Arnitel puro e após imersão nos solventes por 2, 5 e 9 dias .

	Arnitel Puro	**Arnitel Sidreclean 2d**	**Arnitel Sidrerclean 5d**	**Arnitel Sidreclean 9d**	**Arnitel Renotest 2d**	**Arnitel Renotest 5d**	**Arnitel Renotest 9d**	**Arnitel Solbrax-Eco 2d**	**Arnitel Solbrax-Eco 5d**	**Arnitel Solbrax-Eco 9d**
Força Máxima (N)	35,11	35,50	35,60	35,85	35,21	36,62	36,65	35,60	38,47	35,80
Desvio Padrão	1,0620	0,4014	2,1240	2,6250	1,0620	0,40140	1,2690	2,6320	2,4420	2,2350
Tensão no Escoamento (MPa)	10,33	10,29	9,88	10,16	9,47	10,02	9,61	9,89	9,75	10,29
Desvio Padrão	0,2655	0,5587	0,5310	0,6561	0,3124	0,1004	0,3173	0,6580	0,6104	0,5587
Alongamento no Escoamento (%)	288,10	286,60	293,00	286,90	287,90	286,76	292,40	286,20	284,20	298,20
Desvio Padrão	1,5590	0,2300	0,2837	0,1334	0,3036	0,1551	0,2982	0,1399	0,3414	0,3944
Tensão na Ruptura (MPa)	24,57	35,44	35,95	36,67	32,38	34,76	34,08	31,29	35,99	35,31
Desvio Padrão	2,1740	1,3150	0,7965	1,1800	3,0760	0,6267	0,7096	3,0520	3,4520	1,4850
Alongamento na Ruptura (%)	1841	1922	1960	1898	1987	1959	1921	1857	1988	1877
Desvio Padrão	3,1780	2,6150	3,0400	3,4530	1,1750	2,7970	2,6150	0,8864	1,2440	2,5180
Módulo de Elasticidade (MPa)	16,10	14,07	15,08	12,91	11,82	13,89	13,01	12,39	12,75	13,10
Desvio Padrão	1,0079	1,2772	2,4163	0,7415	0,8063	0,1494	0,6985	0,7448	1,1959	0,3998

A partir da análise dos dados obtidos nas Tabelas 5.13 e 5.14 foram observadas variações nas propriedades referentes às forças máximas até as rupturas, as tensões nas rupturas, os alongamentos nas rupturas e os módulos de elasticidade do Hytrel e Arnitel puros quando comparados aos polímeros após imersão nos três solventes.

Os módulos de elasticidade dos polímeros Hytrel e Arnitel diminuem após imersão nos solventes. As amostras dos polímeros Hytrel e Arnitel após imersão no solvente Siderclean 53 possuem um maior módulo de elasticidade em relação aos demais polímeros. Este maior módulo pode ser explicado devido ao fato da pouca interação polímero-solvente, representado na Figura 5.7 [28-29,32,80]

O módulo de elasticidade relaciona-se com a rigidez dos materiais, ou seja, a característica que o material possui de resistir à deformação elástica. Portanto quanto maior o módulo de elasticidade maior será a rigidez do polímero, neste caso, a medida que os polímeros ficam imersos nos solventes, os módulos de elasticidade diminuem, e como conseqüência, diminui a rigidez do material [78-82].

Com referências às forças máximas até a ruptura, representadas nas Tabelas 5.13 e 5.14, observa-se que as forças máximas do Hytrel e Arnitel puros e dos polímeros após imersão nos três solventes aumentam muito pouco, ou seja, menos de 8%.

Quanto às tensões na ruptura, representadas nas Tabelas 5.13 e 5.14, foi observado que, após cinco dias de imersão dos polímeros Hytrel e Arnitel nos solventes, aumentam suas tensões nas rupturas quando comparados aos polímeros puros, e após este tempo, estas tensões praticamente se mantém constantes. Este aumento da tensão na ruptura está relacionado ao efeito plastificante do solvente no polímero, sendo necessária uma maior força para rompê-lo, e após cinco dias, a quantidade de solvente mantém-se praticamente constante no polímero, portanto estas tensões mantém-se constantes [80,83-84]. No Hytrel, esta tensão de ruptura praticamente não varia quando o polímero está imerso no solvente Siderclean 53, pois este solvente provoca um menor inchamento nos polímeros.

O alongamento na ruptura dos polímeros Hytrel e Arnitel puros e dos polímeros após imersão nos solventes, representados nas Tabelas 5.13 e 5.14 tende a aumentar à medida que aumenta o tempo de imersão. Para o Hytrel

imerso no solvente Siderclean 53 e no Solbrax-Eco por cinco dias, o que se encontra representado na Tabela 5.13, ocorre diminuição destes alongamentos. Portanto, elongações mais elevadas provocam orientação dos segmentos rígidos no sentido da tensão aplicada [84].

O aumento da força máxima até a ruptura, da tensão na ruptura e do alongamento na ruptura, além da diminuição dos módulos de elasticidade, indicam aumento da elasticidade dos polímeros Hytrel e Arnitel após a imersão nos solventes, pois estes solventes atuam como plastificante nos polímeros [80,84].

Quando comparadas ao Arnitel puro, as amostras do Hytrel puro possuem menor dureza, menor módulo de elasticidade, maior tensão na ruptura e o maior alongamento na ruptura, o que está representado na Tabela 5.11, possivelmente devido à diferença do percentual de cristalinidade, determinados por DSC, dos polímeros.

Foram, também, realizados ensaios de tração dos polímeros após imersão nos três solventes por uma, duas, três e quatro horas e não foram observadas quaisquer mudanças nas propriedades dos módulos de elasticidade, das forças máximas e das tensões ou alongamentos nas rupturas em relação aos ensaios realizados com os polímeros puros.

6 CONCLUSÕES

O processo mais eficiente dentre os testados de remoção de graxa de mangas poliméricas de poliéter-éster utilizadas para juntas homocinéticas foi o tamboreamento.

O melhor solvente para o Hytrel e Arnitel foi Siderclean 53 porque produz um menor inchamento nos polímeros, e sendo que este solvente é constituído de hidrocarbonetos saturados com doze até dezesseis átomos de carbonos.

O melhor solvente para remoção de graxas das mangas é o Solbrax-Eco 145/210, pois de acordo com a caracterização há presença de pequenas quantidades de compostos insaturados solubilizando melhor as graxas lubrificantes.

Através dos testes de inchamento realizados nos polímeros Hytrel e Arnitel puros nos três solventes selecionados, pode-se concluir que o polímero que sofre menor inchamento é o Hytrel devido a sua menor cristalinidade. O solvente comercial que provoca menor inchamento é o Siderclean 53 possivelmente em razão da sua cadeia mais longa.

A técnica de análise térmica (TGA) foi eficiente na determinação do percentual de negro de fumo presente nas duas amostras dos polímeros.

Através do DSC pode-se verificar as diferenças entre os dois polímeros comerciais através das temperaturas de fusão, temperatura de cristalização e percentual de cristalinidade, sendo que o Arnitel apresenta maior Tm, Tc e percentual de cristalinidade.

Pela análise dinâmico–mecânica foi observado que à medida que o tempo de imersão aumenta, a região da transição vítrea (E") das amostras e a tangente de perda (tan δ) deslocam-se progressivamente para temperaturas mais baixas. Provavelmente em função da quantidade de solvente absorvido pela amostra ocasionando interações intermoleculares e intramoleculares. Conclui-se, ainda, que os solventes nos polímeros atuam como plastificantes, alterando fortemente seu comportamento dinâmico-mecânico. A ação dos solventes tende a reduzir os números de ligações físicas e das interações intermoleculares entre as moléculas do polímero. À medida que aumenta o tempo de imersão dos polímeros nos

solventes, uma maior quantidade de solvente é incorpora e os efeitos tornam-se mais pronunciados.

A partir dos ensaios de tração pode-se concluir que após imersão nos três solventes os polímeros Hytrel e Arnitel apresentam aumento da força máxima até a ruptura, tensão na ruptura e alongamento na ruptura e diminuição do módulo de elasticidade. Estas variações indicam um aumento da elasticidade dos polímeros, pois estes solventes atuam como plastificante nos polímeros. Como estes polímeros comerciais são utilizados como coifas ou mangas das juntas homocinéticas, executando trabalho mecânico, se deixarmos estas mangas imersas nos solventes por um tempo de cinco ou mais dias, e após reutilizarmos, provavelmente, elas terão um tempo de vida útil menor.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Projetar um método industrial para a limpeza de mangas untadas com graxas lubrificantes.

Utilizar outras técnicas de análise, tais como SALS para determinar a massa molecular dos polímeros.

Estudar o envelhecimento dos polímeros Hytrel e Arnitel.

Coletar as mangas já utilizadas por veículos, desengraxá-las, granula-las e estudar a quantidade de material reciclado que pode ser colocado no processo mantendo suas propriedades térmicas, dinâmico-mecânicas e mecânicas.

Referências Bibliográficas

1. COWIE, J. M. G. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Blackie Academic & Professional, 1ª ed., 1973.
2. OHM, R. F. (Ed). The Vanderbilt Rubber Handbook, Norwalk, T, T. Vanderbilt, .13ª ed., p. 263–273, 1990.
3. SCHMALZ, H.; ABETZ, V.; LANGE, R. Thermoplastic elastomers based on semicrystalline block copolymers. Composites Science and Technology, 63, p. 1179-1186, 2003.
4. SPONTAK, R. J., PATEL, N. P. Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. Current Opinion in Colloid & Interface Science 5, p. 334-341, 2000.
5. VENNEMANN, N.; LEIFHEIT, S.; SCHULZ, P. Estudo compara diferentes elastômeros usados na engenharia automotiva, Plástico Industrial, Ano IV, Nº 47, p. 108-115, Julho, 2002.
6. CHEREMISINOFF, N. P. Elastomer Techonology Handbook, Boca Raton: CRC Press, cap.14, 1993.
7. BIKALES, M.; MENGES, G. Encyclopedia Polymer Science and Engineering, 2ª ed. New York. Wiley, vol.5, p. 75-117, 1985.
8. NAGDI, K. Rubber as an Engeneering Material. Guideline for users Munich Hanser, cap. 9, 1993.
9. HOLDEN, N. R.; LEGGE, N. R.; QUIRK, R. P.; SCHROEDER, H.E. Thermoplastics Elastomers, Munich:Hanser, 2ª ed., 1996.
10. BUCK, W. H.; CELLA, R. J.; GLADDING, E. K.; WOLFE, J. R. Journal Polymer Science Symp., vol 48, 47, 1974.
11. BHOWMICK, A. K.; STEPHENS, H. L. Handbook of Elastomers; New depelopments and Technology. New York: Marcel Dekker, cap.10, 1988.
12. MILLER, J. A.; MACKENNA, J. M. Macromolecules, vol 18, 9, p. 1727-1736, 1995.
13. PESETSKII, S. S.; JURKOWSKI, B.; OLKHOV, Y. A.; OLKHOVA, O. M.; STOROZHUK, I. P.; MOZHEIKO, U. M. Molecular and topological structures in polyester block copolymers. European Polymer Journal, 37, p. 2187-2199, 2001.

14. ZHU, LI-LAN; WEGNER, G.; BANDARA, U. The Crystalllization Behavior and the Mechanical Properties of Segmented Poly(ether ester) Thermoplastic Elastomers, Makromol.Chem., 182, 3625 – 3638, 1981.
15. ZHU, LI-LAN; WEGNER, G. The Morphology of Semicristalline Segmented Poly(etherester)Thermoplastic Elastomers. Makromol.Chem. 182, p. 3625–3638, 1981.
16. CELLA, R. J. Morphology of segmented polyester Thermoplastic Elastomers, Journal Polymer Sci.:Sympososium, 42, p. 727-740, 1973.
17. BRIBER, R. M; THOMAS, E. L. Polymer, 26, 8, 1985.
18. SEYMOUR, R. W.; OVERTON, J. R.; CORLEY, L. S. Morphological Characterization of Polyester-Based Elastoplastics. Macromolecules, vol. 8, 3, p. 331–335, May-June, 1975.
19. FAWCETT, A. H. Polymer Spectroscopy. John Wiley & Sons. New York.1996.
20. WEGNER, G.; FUJII, T.; LIESER, L. S. Angew. Makromol. Chem. 74, 293, 1978.
21. HÄSSLIN, H. W.; DRÖSCHER, M.; WEGNER, G. Melting and Mutual Compatibility of Oligo(tetramethylene terephthalates) as Models for Poly(ether esters). Die Mkromolekulare Chemie, 179, p. 1373–1376,1978.
22. DRÖESCHER, M.; BANDARA, U. Colloid and Polym. J. 261, 26, 1983.
23. DRÖESCHER, M.; BANDARA, U.; SCHMITIDT, F.G. Makromol. Chem., Suppl. 6, 107, 1984.
24. BILL, R.; WEGNER, G.; DRÖSCHER, M. Oligo(oxytetramethylene)s and their Derivatives: Models for Segmented Poly(ether ester)s and Polyrethanes, Makromol. Chem., 179, p. 2993–2996, 1978.
25. GORDON, M.; TORKINTON, J. A.; ROSS-MURPHHY, S. B. The Graph-like State of Mater. 9. Statistical Thermodynamics of Dilute polymer Solutions. Macromolecules, vol. 10, 5, p.1090-1100, 1977.
26. FRENSDORFF, K. H. Macromolecules, 4, 369, 1971.
27. VALLANCE, M. A.; COOPER, S. L. Microstructure in Linear Condensation Block Copolymers: A Modeling Approach., Macromolecules, 17, p.1208–1219, 1984.
28. LUCAS, E., F.; SOARES, B., G.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros. 1ª ed., e-papers, Rio de Janeiro, 2001.

29. COWIE, J. M. G. Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, Blackie Academic & Professional, 2ª ed., 1991.
30. ATTKINS, P. W. Físico–Química, vol. 1. 6ª ed., Editora:LTC, Rio de Janeiro,1999.
31. DARKEN, L. S. Physical Chemistry of Metals. New York: Mc graw-Hill, ix, p. 535, 1953.
32. FLORY, J. P. Principles of Polymer Science. Cap. 12 e 13, Cornell University Press, Ithaca, New York. 1953.
33. HSU, JYH-PING; LIN, SUNG-HWA. Thermodynamic properties of polymer solutions:effect of free volume fraction of solvent molecules, Polymer, 44, p. 8201–8207, 2003.
34. SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. Organic Chemistry. 7ª ed., New York, John Wiley, p. 1258, 2000.
35. EL FRAY, M.; ALTSTÄDT, V. Fatigue behaviour of multiblock thermoplastic elastomers. 1. Stepwise increasing load testing of poly(aliphatic/aromatic-ester) copolymers, Polymer, 44, p. 4635–4642, 2003.
36. RABEL, M. Aditivação em Polímeros. São Paulo. Artliber Editora, 2000.
37. DUPONT. Hytrel DYM family of polyester elastomers. Properties and Processing Guide. 1999 .Disponívelem: <*http://52. 128.224.182 /plastics/ pdflit/americas/hytrel/H81087.pdf*> Acesso em: 17 out. 2004.
38. DORITY, S.; HARRY, H. Color for Rotational Molding. The Challenges We Face. SPE. Antec, Toronto, 1997.
39. RADIAN COORPORATION. Chemical Additives for the Plastics Industries. Noyes, New Jersey, 1987.
40. NELSON, J. R.; WISSING, W. K. Morphology of electrically conductive grades of carbon black. Carbon., vol. 24, 2, p. 115-121, 1986.
41. NELSON, J. R., WISSING, W. K. Carbon., vol. 24, 2, p. 123-125, 1986.
42. DSM – Engineering Plastics. Arnitel Copolyester Elastomers. www.dsmep.com
43. DUPONT, Hytrel DYM family of polyester elastomers. Properties and Processing Guide. 1999. Disponívelem: <*http://52.128.224.182/plastics /pdflit/americas/hytrel/H81087.pdf*> Acesso em :17 out. 2004.
44. CABOT. Carbon Black for Plastics Applications, 2002.

45. GORDON, M. J. Total Quality Process Control for Injection Molding. Hanser, 1993.
46. MALLOY, R. A. Plastic Part Design for Injection Molding. Hanser. 1994.
47. OSSBERGER. [S.l.],2004.Disponívelem:<http://www.ossberger.de/sites/en/media/EN_DSE-140_DSE-250.pdf>. Acesso em:7 out.2004.
48. PLASTIC BLOW MOLDING HANDBOOK. Edited by Norman Lee. New York: Chapman & Hall, p. 560, 1990.
49. QUIRT, R. P.; ALSAMARRAIE, M. A. A. Polymer Handbook, Immergut, E.H., Ed John Wiley and Sons, New York, 1989.
50. LI, G.; LEE-SULLIVAN, P.; THRING, R. W. Determination of activation Energy for Glass Transition of an epoxy Adhesive Using Dynamic Mechanical Analysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 60, p. 377-390, 2000.
51. LANÇAS, F. M. Cromatografia gasosa**;** Acta: São Carlos/SP, p. 1-240, 1993.
52. CHRISTIAN, G. D. Data Handling. In Analytical Chemistry*;* New York; p. 14-64, 1994.
53. LANÇAS, F. M. Validação de métodos cromatográficos de análise*;* São Carlos/SP, 2004.
54. HARRIS, D. C. Análise Química Quantitativa. 5 nd ed. Rio de Janeiro. LTC – Livros Técnicos e Científicos. 2001.
55. SKOOG, D. *A*. Princípios de Análise Instrumental. Artmed, Porto Alegre, 2002.
56. EWING, G. W. Métodos instrumentais de analise química, vol 1 e 2. São Paulo: Edgar Blucher , 1980.
57. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Guanabara Koogan S. A. 1994.
58. SOCRATES, G. Infrared Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts. Second Edition. Ed. John Wiley e Sons Chichester–New York Brisbane–Toronto. 1994.
59. FERRY, A.; JACOBSSON, P.; HEUMEN, J. D. van; STEVENS, J. R. Raman, infra-red and d.s.c. studies of lithium coordination in a thermoplastic polyurethane, Polymer. vol. 37, 5, p. 737-744, 1996.

60. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. Introduction to Spectroscopy. Saunders College Publishing, Florida, 1996.
61. KHAN, M. A.; ASHRAF, S. M.; MALHOTRA, V. P. Development and characterization of a wood adhesive using bagasse lignin. International Journal of Adhesion & Adhesives, 24, p. 485–493, 2004.
62. BORCHARD, W.; HORSTMANN, M.; VEEMAN, W. S. Swelling of physically cross-linked copolymers in water vapour. European Polymer Journal, 39, p. 1809–1816, 2003.
63. BEZEMER, J. M.; GRIJPMA, P. J.; DIJKSTRA, P. J.; BLITTERSWIJK, C. A. van; FEIJEN, J. A controlled release system for proteins based on poly(ether ester) block-copolymers: polymer network characterization. Journal of Controlled Release, 62, p. 393–405, 1999.
64. GRAHAM, N. B.; ZULFIQAR, M. Interaction of Poly(ethylene oxide) with Solvents: 3. Synthesis and swelling in water of crosslinked poly(ethylene glycol) urethane networks, Polymer, vol. 30, Nov., p. 2130-2135, 1989.
65. PESETSKII, S. S.; JURKOWSKI, B.; OLKHOVA, O. M.; STOROZHUK, I. P.; MOZHEIKO, U. M. Molecular and topological structures in polyester block copolymers, European Polymer Journal, 37 p. 2187-2199, 2001.
66. JANG, B. N.; WILKIE, C. A. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisfhenol A polycarbonate. Polymer Degradation and Stabiçity. 86, p. 419 – 430, 2004.
67. FRAY, M. El.; ATSTÄDT, V. Fatigue behaviour of multiblock thermoplastic elastomers. 3. Stepwise increasing strain test of poly(aliphatic/aromatic–ester) copolymers, Polymer, 45, p. 263–273, 2004.
68. EL MOKHTAR, O. S. M.; RAZAIGUI, M. Cristal structure and termal behaviour of $(C_{14}H_{16}N)_6P_6O_{18}.6H_2O$. Materias Research Bulletin, 39, p. 2219–2227, 2004.
69. CASTLES, J. L.; VALLANCE, M. A.; MCKENNA, J. M.; COOPER, S. L. Thermal and Machanical Properties of Short-Segment Block Copolyesters and Copolyether–esters. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, vol. 23, p. 2119 – 2147, 1985.
70. ILLERS, K. H.; BREUER, H. J. Colloid Sci., 20, 1209–1219, 1976,
71. DESCHAMPS, A. A.; GRIJPMA, D. W.; FEIJEN, J. Poly(ethylene oxide)/ poly(butylenes terephthalate) segmented block copolymers: the effect of

copolymer composition on physical properties and degradation behavior, Polymer, 42, p. 9335–9345, 2001.

72. SHAO, Q.; SULLIVAN, P. L. Guidelines for performing storage modulus measurements using the TA instruments DMA 2980 tree-point bend mode. II. Contact stresses and machine complice, Polymer testing, 19, p. 239–250, 2000.
73. GIUGNO, I. C. R. "Estudo do Envelhecimento Físico de Sistemas Epoxidílicos''. Porto Alegre, Instituto de Química – UFRGS , 1997. Dissertação de Mestrado.
74. OSSWALD, T. A.; MENGES, G. Materials Science of Polymers for Engineers. Hanser/Gardner Publications, Munich Vienna New York, 1995.
75. CANEVAROLO, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. 1ª ed., Ed. ArtLiber, São Carlos, SP, 2004.
76. SIVARAMAN, P.; MANOJ, N. R.; BARMAN, S.; CHAANDRASEKHAR, V.S.; MISHRA, V. S.; SUMUI, A. B. Thermoplastic copolyether ester elastomer toughened polycarbonate blends 2. Thermal and rheological studies, Polymer Testing, 23, p. 645–649, 2004.
77. LI, G.; LEE-SULLIVAN, P.; Thring, R. W. Determination of activation Energy for Glass Transition of an epoxy Adhesive Using Dynamic Mechanical Analysis, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 60, p. 377-390, 2000.
78. LI, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y. X. Structure and mechanical properties of SRP/HDPE/POE (EPR or EPDM) composites, Polymer Testing, vol. 22, 8, p. 859–865, 2003.
79. HONG, S. M.; KIM, B. C. Rheology and Physical Properties of Ternary Blends Containing a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyester. Polymer Engineering and Science, vol. 34, 21, p. 605–608, nov., 1994.
80. CHIAVERINI, V. Tecnologia Mecânica. Makron Books. 2ª ed. São Paulo, vol. 2, 1986.
81. ASAMI, T.; NITTA, K. Morphology and mechanical properties of polyolefinic thermoplastic elastomer I. Characterization of deformation process, Polymer, 45, p. 5301–5306, 2004.
82. CANEVAROLO, S. V. Ciência dos Polímeros. 1ª ed., Ed. Artliber, São Paulo, SP, ,2002.

83. FINDIK, F.; YILMAZ, R.; KÖKSAL, T. Investigation of mechanical and fisical properties of several industrial rubbers, Materials and Design, 25, p. 269–276, 2004.
84. PUSKAS, J. E.; ANTONY, P.; FRAY, M. EL; ALTSTÄDT, V. The effect of hard and soft segment composition and molecular architecture on the morphology and mechanical properties of polystyrene-polyisobutylene thermoplastic block copolymers. European Polymer Journal, 39, p. 2041–2049, 2003.

9 ANEXOS

9.1 Anexo 1 : Teste de solubilidade das graxas nos solventes recebidos

Graxa EH 71-241 com os solventes sob agitação manual a 25 ℃.

Graxa EH 71-241 (g)	Solventes (6 mL)	Observações
1- 1,0012	Solbrax Eco 145/210	Solúvel, mas com muita agitação.
2- 1,0067	4 mLOrange+2 mL água	Solúvel
3- 1,0045	Renotest LM	Solúvel
4- 1,0078	Siderclean	Solúvel
5- 1,0048	Unisolve	Solúvel
6- 1,0068	Fitograf	Solúvel
7- 1,0056	Suncitric	Solúvel, após algum tempo.
8- 1,0085	SSA	Solúvel, após algum tempo.

Graxa EM 41-111 com os solventes sob agitação manual a 25 ℃.

Graxa EM 41-111 (g)	Solventes (6 mL)	Observações
1- 1,0042	Solbrax Eco 145/210	Solúvel, mas com muita agitação.
2- 1,0159	4 mLOrange+2 mL água	Solúvel
3- 1,0011	Renotest LM	Solúvel, mas com muita agitação.
4- 1,0020	Siderclean	Solúvel
5- 1,0020	Unisolve	Solúvel
6- 1,0027	Fitograf	Solúvel
7- 1,0005	Suncitric	Solúvel, após algum tempo.
8- 1,0032	SSA	Solúvel, após algum tempo.

Graxa EH 71-241 com os solventes sob agitação magnética a 25 ℃.

Graxa EH 71-241 (g)	Solventes (6 mL)	Observações (tempo de 2 min)
1- 1,0205	Solbrax Eco 145/210	Solúvel
2- 1,0078	4 mLOrange+2 mL água	Solúvel
3- 1,0078	4mLOrange+ 4mL água	Parcialmente solúvel
4- 1,0034	Renotest LM	Solúvel
5- 1,0120	Siderclean	Solúvel
6- 1,0015	Unisolve	Solúvel
7- 1,0161	Fitograf	Solúvel
8- 1,0058	Suncitric	Solúvel, num total de 4 min.
9- 1,0097	SSA	Solúvel, num total de 4 min.

Graxa EM 41-111 com os solventes sob agitação magnética a 25 ℃.

Graxa EM 41-111 (g)	Solventes (6 mL)	Observações (tempo de 2 min)
1- 1,0201	Solbrax Eco 145/210	Solúvel
2- 1,0017	4 mLOrange+2 mL água	Solúvel
3- 1,0085	4mLOrange+ 4mL água	Parcialmente solúvel
4- 1,0041	Renotest LM	Solúvel
5- 1,0233	Siderclean	Solúvel
6- 1,0056	Unisolve	Solúvel
7- 1,0049	Fitograf	Solúvel
8- 1,0084	Suncitric	Solúvel.
9- 1,0028	SSA	Solúvel.

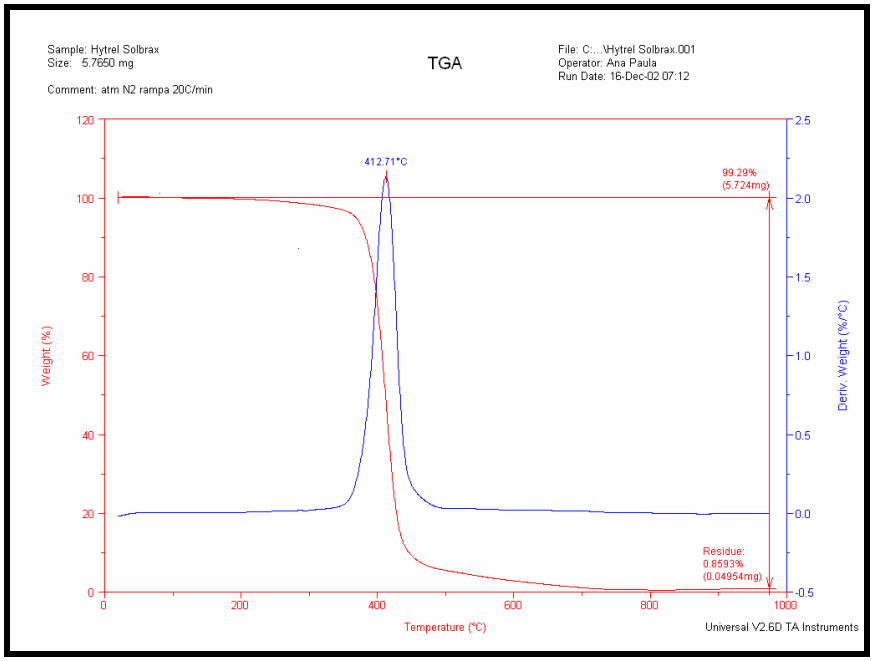
Graxa EH 71-241 com os solventes por ultrassom por 1 hora e 40 minutos a 25 ℃.

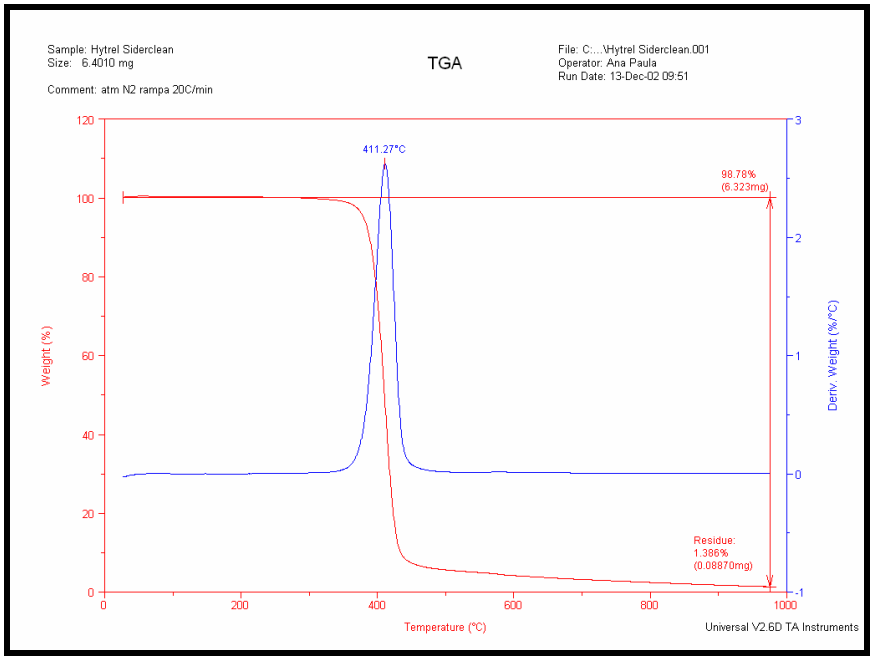
Graxa EH 71-241 (g)	Solventes (6 mL)	Observações
1- 1,0026	Solbrax Eco 145/210	Pouco solúvel
2- 1,0020	4 mLOrange+2 mL água	insolúvel
3- 1,0028	Renotest LM	Pouco solúvel
4- 1,0022	Siderclean	Pouco solúvel
5- 1,0044	Unisolve	Pouco solúvel
6- 1,0027	Fitograf	Pouco solúvel

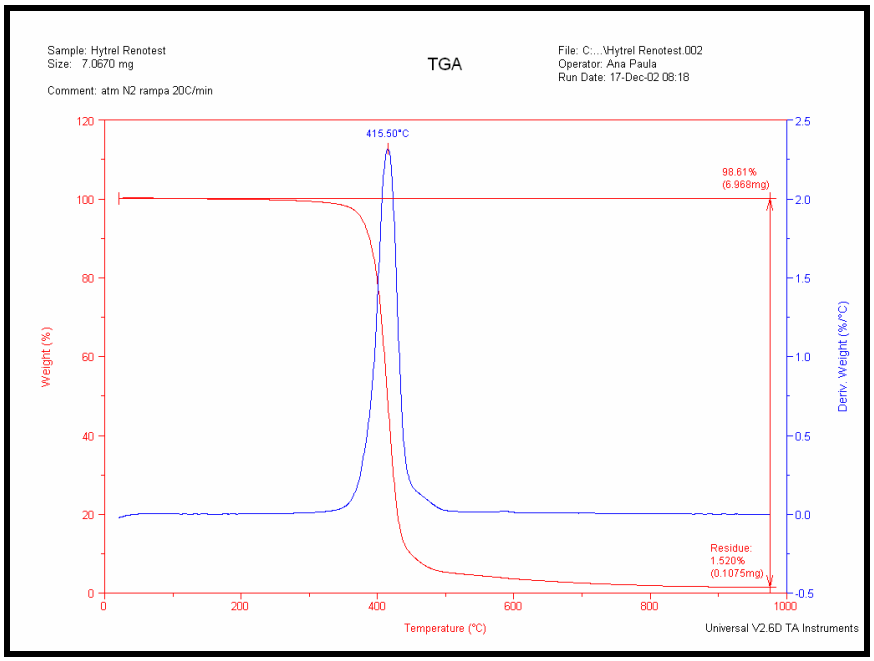
Graxa EH 71-241 com os solventes sob agitação mecânica a 25 ℃.

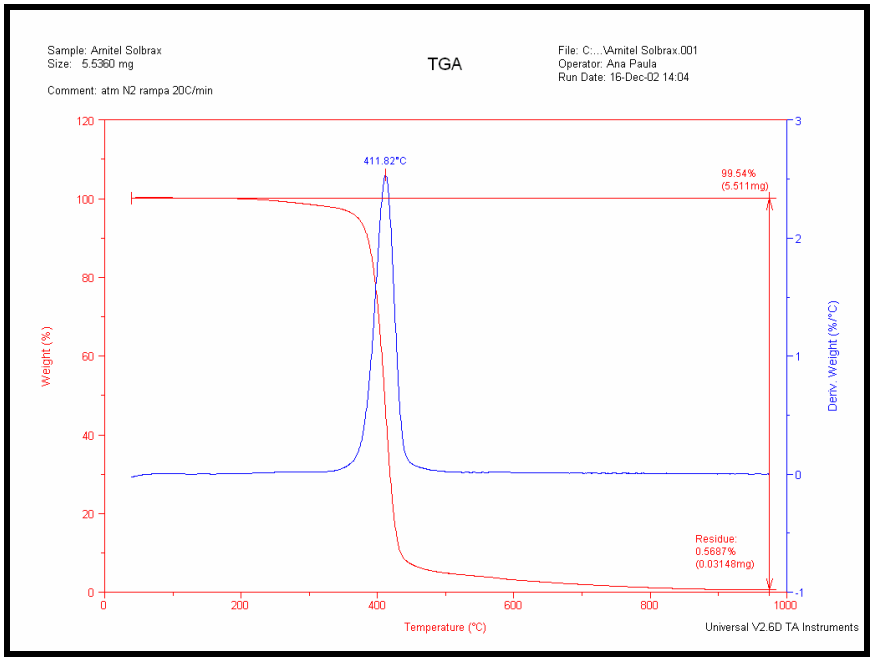
Graxa EH 71-241 (g)	Solventes (210 mL)	Observações (tempo de 7 min.)
1- 35,0037	Solbrax Eco 145/210	Solúvel.
2- 35,0050	140mLOrange+70 mL água	Solúvel.
3- 35,0034	Renotest LM	Solúvel.
4- 35,0090	Siderclean	No tempo descrito acima resta uma pequena massa de graxa.
5- 35,0012	Suncitric	Solúvel.
6- 35,0033	SSA	Solúvel.

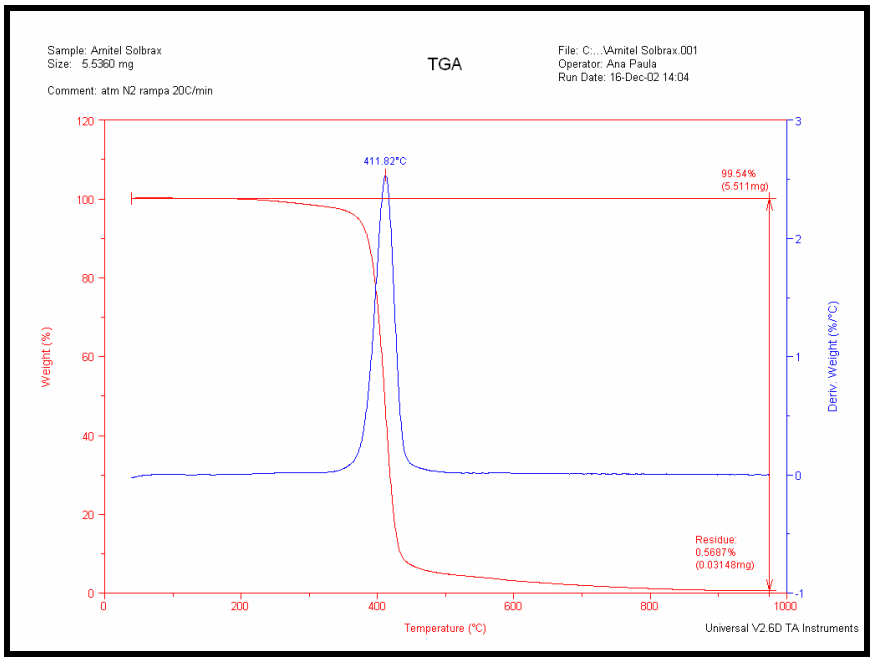
9.2 Anexo 2 : TGA das mangas limpas

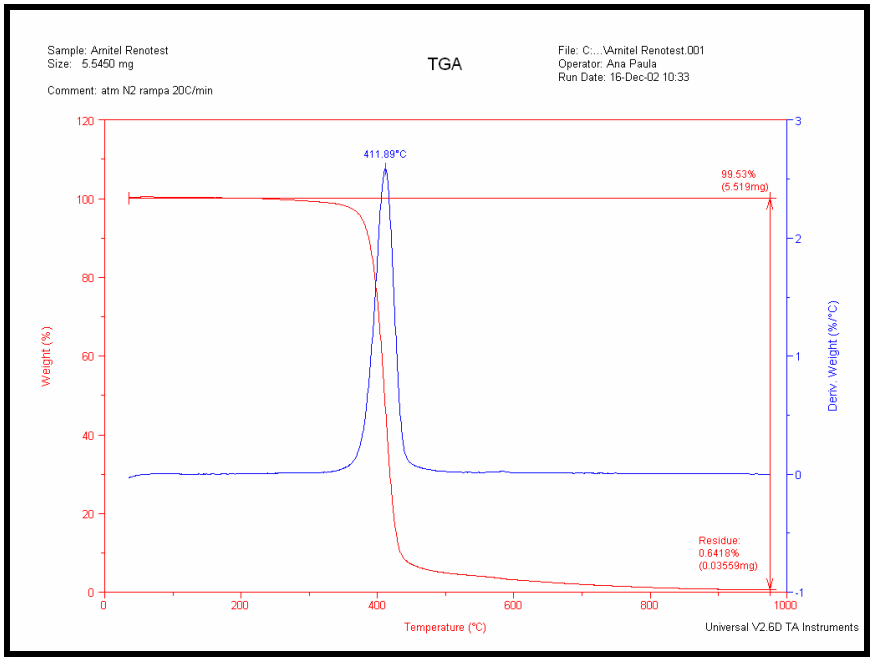




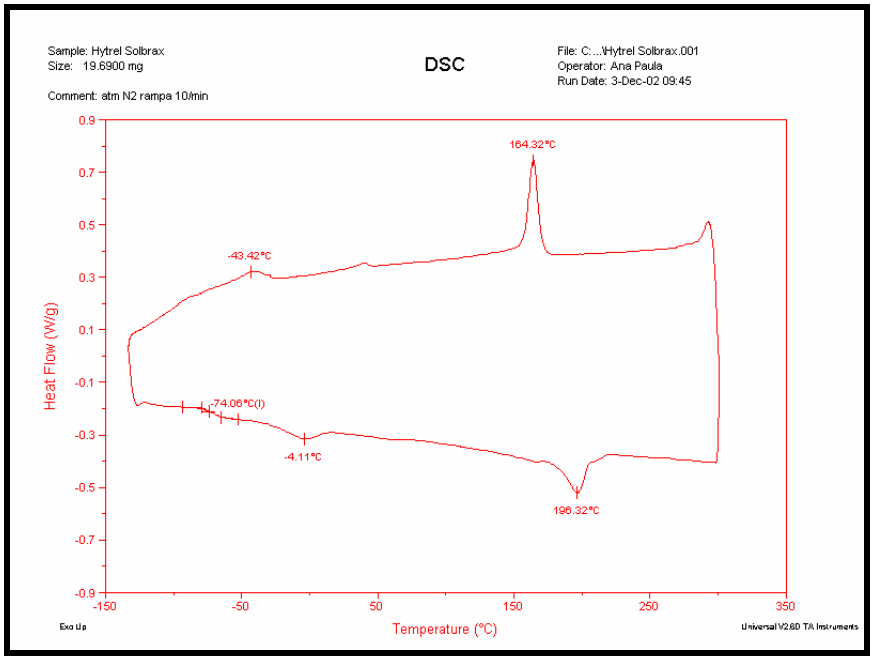

Sample: Hytrel Renotest
Size: 7.0670 mg
Comment: atm N2 rampa 20C/min
TGA
File: C:...\Hytrel Renotest.002
Operator: Ana Paula
Run Date: 17-Dec-02 08:18
415.50°C
98.61%
(6.968mg)
Residue:
1.520%
(0.1075mg)
Weight (%)
Deriv. Weight (%/°C)
Temperature (°C)
Universal V2.6D TA Instruments

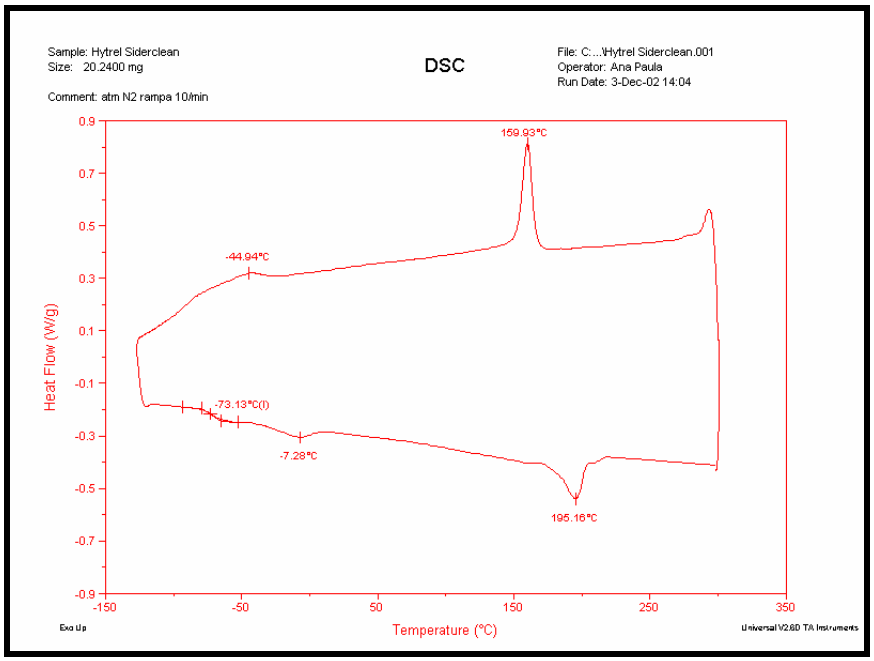

Sample: Arnitel Solbrax
Size: 5.5360 mg
Comment: atm N2 rampa 20C/min
TGA
File: C:...\Arnitel Solbrax.001
Operator: Ana Paula
Run Date: 16-Dec-02 14:04
411.82°C
99.54%
(5.511mg)
Residue:
0.5687%
(0.03148mg)
Weight (%)
Deriv. Weight (%/°C)
Temperature (°C)
Universal V2.6D TA Instruments

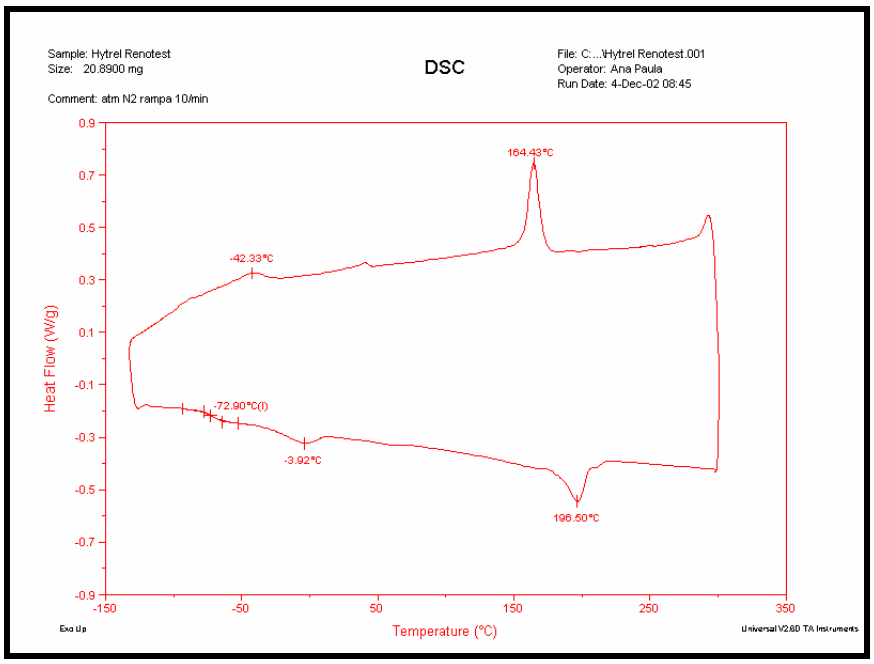

Sample: Arnitel Solbrax
Size: 5.5360 mg
TGA
File: C:...\Arnitel Solbrax.001
Operator: Ana Paula
Run Date: 16-Dec-02 14:04
Comment: atm N2 rampa 20C/min
411.82°C
99.54%
(5.511mg)
Residue:
0.5687%
(0.03148mg)
Weight (%)
Deriv. Weight (%/°C)
Temperature (°C)
Universal V2.6D TA Instruments

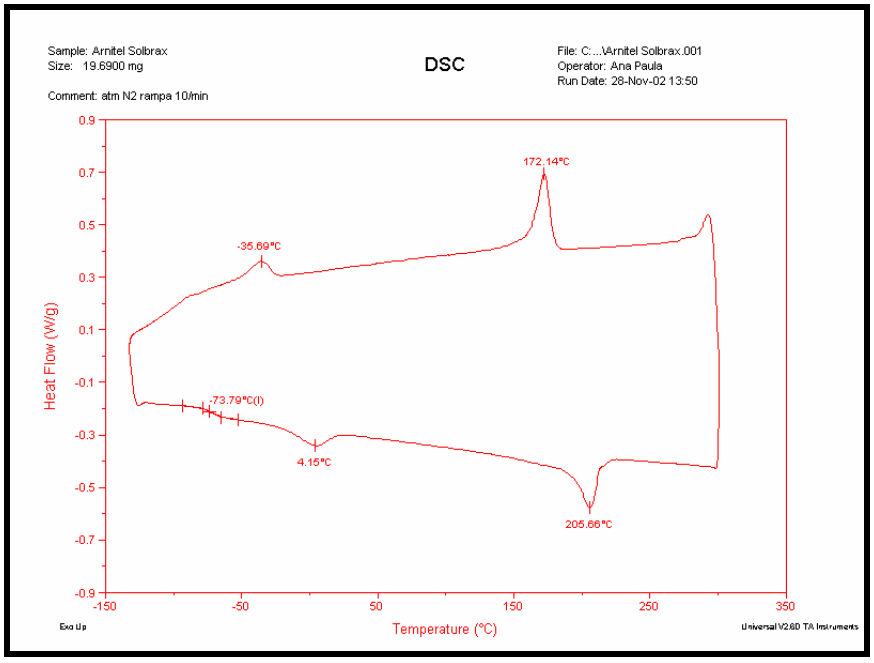

Sample: Arnitel Renotest
Size: 5.5450 mg
TGA
File: C:...\Arnitel Renotest.001
Operator: Ana Paula
Run Date: 16-Dec-02 10:33
Comment: atm N2 rampa 20C/min
411.89°C
99.53%
(5.519mg)
Residue:
0.6418%
(0.03559mg)
Weight (%)
Deriv. Weight (%/°C)
Temperature (°C)
Universal V2.6D TA Instruments

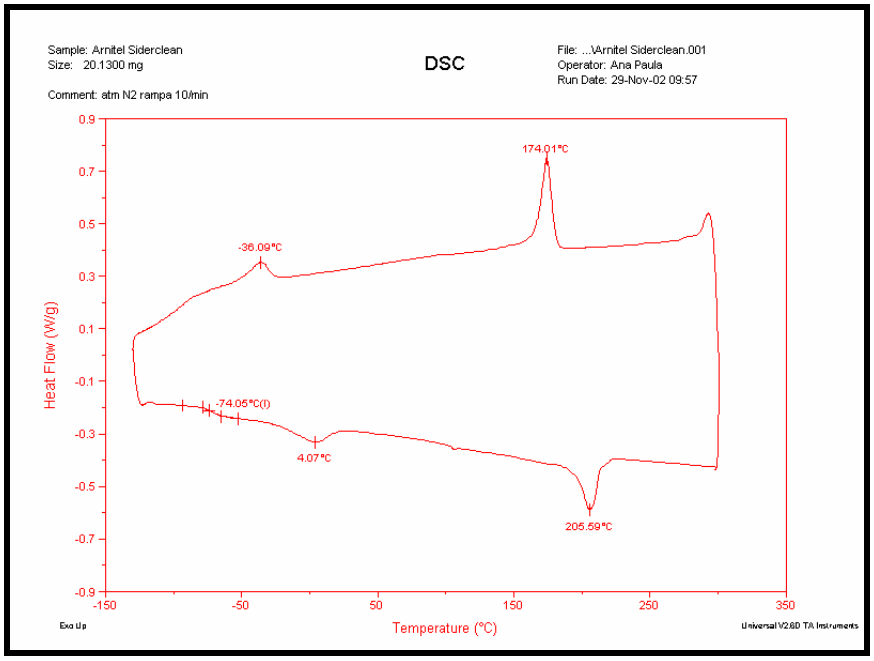
9.3 Anexo 3 : DSC das mangas limpas

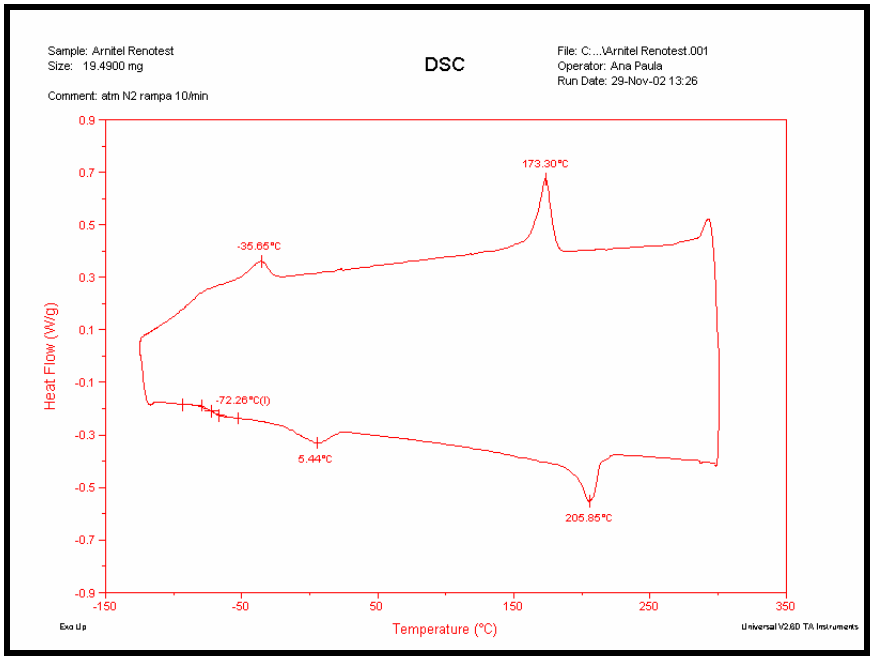





Sample: Hytrel Renotest
Size: 20.8900 mg
DSC
File: C:...\Hytrel Renotest.001
Operator: Ana Paula
Run Date: 4-Dec-02 08:45
Comment: atm N2 rampa 10/min
164.43°C
-42.33°C
-72.90°C(I)
-3.92°C
196.50°C
Heat Flow (W/g)
Temperature (°C)
Exo Up
Universal V2.6D TA Instruments


Sample: Arnitel Solbrax
Size: 19.6900 mg
DSC
File: C:...\Arnitel Solbrax.001
Operator: Ana Paula
Run Date: 28-Nov-02 13:50
Comment: atm N2 rampa 10/min
172.14°C
-35.69°C
-73.79°C(I)
4.15°C
205.66°C
Heat Flow (W/g)
Temperature (°C)
Exo Up
Universal V2.6D TA Instruments


Sample: Arnitel Siderclean
Size: 20.1300 mg
Comment: atm N2 rampa 10/min
DSC
File: ...\Arnitel Siderclean.001
Operator: Ana Paula
Run Date: 29-Nov-02 09:57
174.01°C
-36.09°C
-74.05°C(I)
4.07°C
205.59°C
Heat Flow (W/g)
Temperature (°C)
Exo Up
Universal V2.6D TA Instruments


Sample: Arnitel Renotest
Size: 19.4900 mg
Comment: atm N2 rampa 10/min
DSC
File: C:...\Arnitel Renotest.001
Operator: Ana Paula
Run Date: 29-Nov-02 13:26
173.30°C
-35.65°C
-72.26°C(I)
5.44°C
205.85°C
Heat Flow (W/g)
Temperature (°C)
Exo Up
Universal V2.6D TA Instruments