



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

**Desenvolvimento de dispersões aquosas poliuretânicas: Estudo
da influência das variáveis reacionais**

LÚCIO COSTA DE MAGALHÃES

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M. Sc.), realizada sob a orientação da Professora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho (DPQ/IQ/UERJ)

Rio de Janeiro
Junho de 2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado: “Desenvolvimento de dispersões aquosas poliuretânicas: Estudo da influência das variáveis reacionais”

Autor: Lúcio Costa de Magalhães

Orientadora: Professora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho

Data da Apresentação: 28 de Junho de 2006

Aprovado por:

Professora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho
IQ/UERJ

Professora Márcia Cerqueira Delpech
IQ/UERJ

Professora Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães
EQ/UFRJ

M188

Magalhães, Lúcio Costa de

Desenvolvimento de dispersões aquosas poliuretânicas:
Estudo da influência das variáveis reacionais / Lúcio Costa de
Magalhães. – 2006.
xiv, 101f

Orientadora: Fernanda Margarida Barbosa Coutinho
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio
de Janeiro, Instituto de Química.

1. Polímeros – Teses. 2. Síntese de poliuretanos – Teses.
3. Dispersões aquosas – Teses. 4. Polióis – Teses.
I. Coutinho, Fernanda Margarida Barbosa. II. Universidade do
Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 541.6

Agradecimentos

- A todos a meus amigos e familiares, especialmente a minha esposa Mirian e filha Letícia, pela compreensão, incentivo e amor recebido no período em que me dediquei aos estudos.
- À minha orientadora Professora Fernanda Margarida Barbosa Coutinho pela paciência, competência e amizade.
- A Petroflex Ind. e Com. S.A. pelo apoio e incentivo para a realização desta Dissertação de Mestrado.
- A todos os meus colegas da Petroflex, especialmente aos do laboratório de caracterização de polímeros, pela ajuda na realização das análises.
- A Riopol - Rio Polímeros S.A. pela realização das análises de propriedades mecânicas.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência (M. Sc.).

Desenvolvimento de dispersões aquosas poliuretânicas: Estudo da influência das variáveis reacionais

Lúcio Costa de Magalhães

Junho 2006

Orientadora: Prof^a Fernanda Margarida Barbosa Coutinho

Neste trabalho foram produzidas dispersões aquosas poliuretânicas com formulações variadas, obtidas pelo processo em duas etapas. Na primeira etapa foi obtido um prepolímero e na segunda etapa, através da reação de extensão de cadeia foi obtido o polímero final. Nas sínteses foram empregados o diisocianato de isoforona (IPDI) e como polióis o poli(glicol propilênico) (PPG) e três diferentes tipos de polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) comerciais. A fim de possibilitar a dispersão dos poliuretanos em água, foi introduzido em sua estrutura o ácido dimetilolpropiónico (DMPA), que após neutralização com trietilamina (TEA) forneceu os sítios iônicos responsáveis pela estabilidade das dispersões em água. Como extensor de cadeia foi utilizado a hidrazina (HYD). As dispersões aquosas poliuretânicas obtidas foram avaliadas quanto ao teor de sólidos totais, tamanho médio de partícula e viscosidade. Os filmes formados a partir dessas dispersões foram avaliados quanto à sua aparência visual, propriedades mecânicas, estabilidade térmica por análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Todas as dispersões obtidas apresentaram teor de sólidos totais entre 31 a 45% e tamanho de partícula na faixa de 70 a 221 nm.

Abstract of Dissertation presented to the Programa de Pós-graduação em Química of Instituto de Química at Universidade do Estado do Rio de Janeiro, as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M. Sc.).

**Development of polyurethane aqueous dispersions:
Study of the influence of the reaction variables**

Lúcio Costa de Magalhães

Junho 2006

Dissertation Supervisor: Prof. Fernanda Margarida Barbosa Coutinho

In this work polyurethane aqueous dispersions with varied compositions, synthesized by a two steps process were produced. On the first step it was obtained a prepolymer and on the second one, by the reaction of chain extension with hydrazine (HYD) was obtained the final polymer. In the prepolymer synthesis, diisocyanate of isophorone (IPDI), poly(propylene glycol) (PPG), three different types of hydroxy-terminated polybutadienes (HTPB) and, in order to make possible the polyurethane dispersion in water, dimethylol propionic acid (DMPA), were employed. Afterwards the acid groups were neutralized with triethylamine (TEA) to provide the ionic groups responsible for the dispersion stability in water. The polyurethane aqueous dispersions produced in this work were evaluated through the solids content, particle size and viscosity. The films formed from these dispersions were characterized by their visual appearance, mechanical properties, thermal stability (TGA) and by infrared spectroscopy (FTIR). All the obtained dispersions presented solids content between 31 to 45 percent (m/m) and particle size between 70 to 221 nm.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. POLIURETANOS	3
2.2. POLIURETANOS EM DISPERSÃO AQUOSA	8
2.2.1. <i>Dispersões aquosas iônicas</i>	9
2.2.1.1. Cationômeros.....	10
2.2.1.2. Anionômeros	10
2.3. SÍNTESE DE DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANOS	12
2.4. REAGENTES MAIS UTILIZADOS NA FORMAÇÃO DE POLIURETANOS DISPERSOS EM ÁGUA.....	13
2.4.1. <i>Polióis</i>	13
2.4.2. <i>Diisocianatos</i>	15
2.4.3. <i>Extensores de cadeia</i>	17
2.4.4. <i>Catalisadores</i>	17
2.4.5. <i>Outros aditivos</i>	18
2.5. CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS POLIURETANOS	18
2.5.1. <i>Influência dos segmentos flexíveis</i>	19
2.5.2. <i>Influência dos segmentos rígidos</i>	20
2.5.3. <i>Influência das reticulações</i>	21
2.5.4. <i>Influência dos grupamentos iônicos incorporados na cadeia polimérica</i>	21
2.5.4.1. Sobre a temperatura de transição vítrea	21
2.5.4.2. Sobre o tamanho de partícula	22
2.5.4.3. Sobre a massa molar.....	22
2.5.4.4. Sobre as propriedades mecânicas	23
2.6. TÉCNICAS DE PREPARO DE DISPERSÕES AQUOSAS POLIURETÂNICAS	24
2.7. CARACTERIZAÇÃO DAS DISPERSÕES AQUOSAS POLIURETÂNICAS	25
2.8. APLICAÇÕES DAS DISPERSÕES AQUOSAS POLIURETÂNICAS.....	26
2.8.1. <i>Como selantes</i>	26
2.8.2. <i>Como adesivos</i>	27
2.8.3. <i>Como revestimento</i>	27
2.8.4. <i>Como membranas</i>	27
3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1. PRODUTOS QUÍMICOS	30
4.2. EQUIPAMENTOS	31
4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
4.3.1. <i>Determinações analíticas</i>	32
4.3.1.1. Número de hidroxilas dos polióis	32
4.3.1.2. Teor de grupamentos diisocianato no prepolímero	34
4.3.1.3. Concentração do extensor de cadeia	35
4.3.2. <i>Montagem da aparelhagem</i>	36
4.3.3. <i>Secagem dos monômeros</i>	37
4.3.4. <i>Síntese do poliuretano disperso em água</i>	37
4.3.4.1. Síntese do prepolímero	38
4.3.4.2. Dispersão em água e extensão de cadeia	38
4.3.5. <i>Formulações estudadas</i>	38
4.3.6. <i>Cálculos estequiométricos</i>	42
4.3.7. <i>Técnica de obtenção de filmes a partir das dispersões</i>	45
4.4. CARACTERIZAÇÃO.....	46
4.4.1. <i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)</i>	46
4.4.2. <i>Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)</i>	47
4.4.3. <i>Determinação de sólidos totais</i>	49
4.4.4. <i>Determinação do tamanho médio de partícula (DLS)</i>	51
4.4.5. <i>Determinação da viscosidade Brookfield</i>	52
4.4.6. <i>Termogravimetria</i>	53

4.4.7. Determinação das propriedades mecânicas.....	54
4.4.8. Características gerais.....	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1. MONÔMEROS.....	58
5.1.1. Determinação do número de hidroxilas dos polióis.....	59
5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	60
5.1.3. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).....	64
5.1.4. Termogravimetria (TG).....	64
5.2. DISPERSÕES AQUOSAS POLIURETÂNICAS.....	65
5.2.1. Sólidos totais.....	65
5.2.1.1. Estudo 1.....	65
5.2.1.2. Estudo 2.....	66
5.2.1.3. Estudo 3.....	69
5.2.2. Tamanho médio de partícula.....	72
5.2.2.1. Estudo 1.....	72
5.2.2.2. Estudo 2.....	73
5.2.2.3. Estudo 3.....	78
5.2.3. Viscosidade dinâmica.....	79
5.2.3.1. Estudo 1.....	79
5.2.3.2. Estudo 2.....	80
5.2.3.3. Estudo 3.....	82
5.3. FILMES.....	83
5.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) dos filmes de poliuretano.....	83
5.3.2. Termogravimetria dos filmes de poliuretano.....	84
5.3.3. Propriedades mecânicas.....	85
5.3.3.1. Estudo 1.....	86
5.3.3.2. Estudo 2.....	87
5.4. REVESTIMENTOS.....	91
6. CONCLUSÃO.....	95
7. SUGESTÕES.....	96
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	97

Índice de figuras

Figura 1 - Reação genérica de obtenção de um poliuretano.....	3
Figura 2 - Consumo mundial de poliuretanos por segmento.....	4
Figura 3 - Consumo de poliuretanos por segmento no Brasil.....	5
Figura 4 - Representação esquemática dos segmentos rígidos e flexíveis em poliuretanos.....	5
Figura 5 - Estruturas de ressonância do grupamento isocianato.....	6
Figura 6 - Esquema genérico de obtenção de cationômeros.....	11
Figura 7 - Modelo da partícula de poliuretano com grupamento iônico disperso em meio aquoso.....	11
Figura 8 - Esquema genérico de obtenção de anionômeros.....	12
Figura 9 - Esquema da preparação de poliuretanos em dispersão aquosa pelo processo em massa.....	14
Figura 10 - Esquema da preparação de poliuretanos em dispersão aquosa pelo processo em solução.....	15
Figura 11 - Diisocianatos mais utilizados na síntese de poliuretanos.....	16
Figura 12 - Representação esquemática de estruturas de poliuretanos relaxadas e estiradas.....	20
Figura 13 - Variação do tamanho de partícula com a variação do teor de DMPA.....	22
Figura 14 - Variação da massa molar com a variação do teor de DMPA.....	23
Figura 15 - Variação das propriedades mecânica sem função da massa molar.....	23
Figura 16 - Aparelhagem para produção de dispersão aquosa poliuretânica.....	25
Figura 17 - Representação esquemática da aparelhagem usada na produção das dispersões poliuretânicas estudadas.....	37
Figura 18 - Representação esquemática das sínteses realizadas no Estudo 1.....	40
Figura 19 - Representação esquemática das sínteses realizadas no Estudo 2.....	41
Figura 20 - Molde usado para formação dos filmes.....	46
Figura 21 - Filme pronto para determinação das propriedades.....	46
Figura 22 - Espectrômetro de absorção na região do infravermelho (FTIR), Perkin Elmer modelo Spectrun One.....	47
Figura 23 - Cromatógrafo de exclusão por tamanho (SEC) Waters -150C.....	48
Figura 24 - Analisador de tamanho de partícula Malvern - Zetasizer nano ZS.....	51
Figura 25 - Equipamento usado para determinar a viscosidade dinâmica.....	52
25 A - viscosímetro Brookfield LVT	
25 B - detalhe da escala do viscosímetro Brookfield LVT	
25 C - conjunto com adaptador UL e spindle yula 15	
Figura 26 - Analisador termogravimétrico TGA 2950 HI-Res.....	53
Figura 27 - Corpo de prova conforme metodologia ISO.....	54
Figura 28 - Dinamômetro Instron usado para determinação das propriedades mecânicas.....	56
Figura 29 - Cunho usado para o corte dos corpos de prova.....	56
29 A - Vista frontal	
29 B - Vista lateral	

Figura 30 - <i>Espectro de absorção na região do infravermelho</i>	
30 A - polibutadieno líquido hidroxilado – Liquiflex P.....	60
30 B - polibutadieno líquido hidroxilado – Liquiflex H.....	60
30 C - polibutadieno líquido hidroxilado – R-45HTLO.....	61
30 D - poli(glicol propilênico) - Voranol 2120.....	61
30 E - ácido dimetilolpropiônico.....	62
30 F - diisocianato de isoforona.....	62
Figura 31 - <i>Apresentação gráfica dos sólidos totais do Estudo 1.....</i>	65
Figura 32 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 70/30.....</i>	66
Figura 33 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 50/50.....</i>	67
Figura 34 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 70/30.....</i>	67
Figura 35 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50.....</i>	68
Figura 36 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 70/30.....</i>	68
Figura 37 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 50/50.....</i>	69
Figura 38 - <i>Apresentação gráfica dos resultados das dispersões com sólidos totais de 45%.....</i>	70
Figura 39 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de sólidos totais obtidos no Estudo 1 e no Estudo 2.....</i>	72
Figura 40 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas no Estudo 1.....</i>	73
Figura 41 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 70/30.....</i>	74
Figura 42 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 50/50.....</i>	74
Figura 43 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 70/30.....</i>	75
Figura 44 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50.....</i>	76
Figura 45 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 70/30.....</i>	76
Figura 46 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 50/50.....</i>	77
Figura 47 - <i>Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula para dispersões preparadas com 45% de sólidos.....</i>	78
Figura 48 - <i>Bandas características presentes nos espectros dos filmes de poliuretanos.....</i>	84
Figura 49 - <i>Curva de TG típica obtida em um filme de poliuretano produzido neste trabalho.....</i>	85
Figura 50 - <i>Representação esquemática da interação entre o poliuretano e a superfície de alumínio.....</i>	93

Índice de tabelas

Tabela 1 - Principais reações com isocianatos.....	7
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de filmes de poliuretano à base de água e à base de solvente orgânico.....	8
Tabela 3 - Exemplos de catalisadores.....	17
Tabela 4 - Propriedades físicas de poliuretanos.....	19
Tabela 5 - Formulações das sínteses realizadas no Estudo 1.....	41
Tabela 6 - Formulações das sínteses realizadas no Estudo 2.....	42
Tabela 7 - Formulações das sínteses realizadas no Estudo 3.....	42
Tabela 8 - Dados utilizados nos cálculos estequiométricos.....	43
Tabela 9 - Resultados de sólidos totais em diferentes métodos.....	50
Tabela 10 - Dimensões e tipos de corpos de prova.....	54
Tabela 11 - Número de hidroxila e valores típicos.....	59
Tabela 12 - Principais bandas de absorção de infravermelho dos monômeros.....	63
Tabela 13 - Massas molares dos monômeros obtidas por SEC.....	64
Tabela 14 - Temperatura de decomposição dos monômeros.....	64
Tabela 15 - Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas no Estudo 1.....	65
Tabela 16 - Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 70/30.....	66
Tabela 17 - Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 50/50.....	67
Tabela 18 - Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 70/30.....	67
Tabela 19 - Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50.....	68
Tabela 20 - Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 70/30.....	68
Tabela 21 - Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 50/50.....	69
Tabela 22 - Resultados das dispersões com sólidos totais de 45%.....	70
Tabela 23 - Resultado do tamanho médio de partícula das dispersões preparadas no Estudo 1.....	73
Tabela 24 - Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 70/30.....	74
Tabela 25 - Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 50/50.....	74
Tabela 26 - Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 70/30.....	75
Tabela 27 - Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50.....	76
Tabela 28 - Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 70/30.....	76

Tabela 29 - Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com.....	77
<i>razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 50/50</i>	
Tabela 30 - Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com.....	78
<i>45% de sólidos totais</i>	
Tabela 31 - Resultados de viscosidade Brookfield das dispersões preparadas no Estudo 1.....	79
Tabela 32 - Resultados de viscosidade das dispersões preparadas com razão.....	80
<i>NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 70/30</i>	
Tabela 33 - Resultados de viscosidade das dispersões preparadas com razão.....	80
<i>NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 50/50</i>	
Tabela 34 - Resultados de viscosidade das dispersões preparadas com razão.....	81
<i>NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 70/30</i>	
Tabela 35 - Resultados de viscosidade das dispersões preparadas com razão.....	81
<i>NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50</i>	
Tabela 36 - Resultados de viscosidade das dispersões preparadas com razão.....	81
<i>NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 70/30</i>	
Tabela 37 - Resultados de viscosidade das dispersões preparadas com razão.....	81
<i>NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 50/50</i>	
Tabela 38 - Resultados de viscosidade para as dispersões com 45% de sólidos totais.....	82
Tabela 39 - Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados com as.....	86
<i>dispersões do Estudo 1</i>	
Tabela 40 - Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados a partir das.....	87
<i>dispersões produzidas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 70/30</i>	
Tabela 41 - Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados a partir das.....	87
<i>dispersões produzidas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 50/50</i>	
Tabela 42 - Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados a partir das.....	88
<i>dispersões produzidas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 70/30</i>	
Tabela 43 - Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados a partir das.....	89
<i>dispersões produzidas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50</i>	
Tabela 44 - Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados a partir das.....	90
<i>dispersões produzidas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 70/30</i>	
Tabela 45 - Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados a partir das.....	90
<i>dispersões produzidas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 50/50</i>	
Tabela 46 - Características visuais e de adesão observadas nos filmes preparados para.....	91
<i>o Estudo 1</i>	
Tabela 47 - Características visuais e de adesão observadas nos filmes preparados para.....	92
<i>o Estudo 2</i>	
Tabela 48 - Características visuais e de adesão observadas nos filmes preparados para.....	94
<i>o Estudo 3</i>	

Lista de abreviaturas

ASTM: American Society for Testing and Materials Standards

DLS: espalhamento de luz dinâmica

DMPA: ácido dimetilolpropilônico

FTIR: espectrômetria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

HTPB: polibutadieno líquido hidroxilado

HYD: hidrato de hidrazina

IPDI: diisocianato de isoforona

ISO: International Organization for Standardization

NCO/OH: razão entre número de equivalentes-grama do diisocianato e a soma dos equivalentes dos reagents di-hidroxilados

NIBS: non-invasive back scatter

PCS: espectroscopia de correlação de fóton

PPG: poli(glicol propilênico)

PTMG: poli(glicol tetrametilênico)

SEC: cromatografia de exclusão por tamanho

TEA: trietilamina

TG: análise termogravimétrica

THF: tetrahidrofurano

TMP: tamanho médio de partícula

VOC: volatile organic compound

Parte desta Dissertação foi apresentada nos seguintes eventos:

- 8° Congresso Brasileiro de Polímero, realizado no Hotel Monte Real, em Águas de Lindóia – SP, 2005; sob o título: “Desenvolvimento de dispersões aquosas poliuretânicas”.
- X Encontro Regional de Química da Sociedade Brasileira de Química – Regional do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2005; sob o título: “Dispersões Aquosas Poliuretânicas: Síntese, caracterização e avaliação de propriedades”.
- XLV Congresso Brasileiro de Química, realizado no Centro de Eventos do Hotel Beira Rio, em Belém – PA, 2005; sob o título: “Síntese e caracterização de dispersões aquosas à base de poli(uretano-uréia)”.

1. Introdução

Nos últimos anos, as questões ambientais têm merecido um papel de destaque na mídia nacional e internacional. Os problemas do meio ambiente têm estado presente em praticamente todas as reuniões de Chefes de Estado, seja em relação à redução na emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC's), no controle da degradação de reservas ambientais, ou no desenvolvimento auto-sustentável (DS) (Leonardão, 2003).

A crescente preocupação com as questões e exigências ambientais tem desempenhando um papel catalítico no desenvolvimento de sistemas químicos menos agressivos. Dentre esses, destacam-se as dispersões aquosas poliméricas, que constituem um verdadeiro avanço tecnológico, principalmente na área de materiais para revestimento, onde tradicionalmente são empregadas soluções em solventes orgânicos (Sanderson, 2002). Neste último caso, após a aplicação da solução ocorre a evaporação do solvente orgânico para o meio ambiente, hoje proibido na Europa. Dentre as dispersões aquosas poliméricas, as que mais têm se destacado são aquelas à base de poliuretanos. Isso se deve a grande variedade de materiais e propriedades que podem ser conseguidas pelas diferentes combinações de reagentes, podendo-se obter poliuretanos ou poli(uretano-uréia)s. Esses materiais são aplicados em diversos segmentos industriais, tais como: automotivos, têxtil e calçados, sempre como adesivos ou revestimentos para diversos tipos de substratos. Os poliuretanos ou poli(uretano-uréia)s são geralmente sintetizados em duas etapas. Na primeira etapa é obtido um prepolímero (em massa) a partir de um ou mais dióis com um diisocianato, dando origem a cadeias de baixa massa molar. Na segunda etapa, a massa polimérica é submetida à dispersão e a reação de extensão de cadeia, que pode ser conduzida com dióis, dando origem aos poliuretanos, ou com diaminas, originando os poli(uretano-uréia)s.

Os poliuretanos, de um modo geral, assim como a maioria dos polímeros sintéticos, não são compatíveis com a água. Para torná-los compatíveis, é necessário promover modificações na estrutura da cadeia poliuretânica de modo a possibilitar a sua dispersão nesse meio. Isso pode ser feito com a introdução de grupos iônicos, que podem ser provenientes dos monômeros iniciais ou de um extensor de cadeia. A presença desses grupos, associada ao tamanho médio das partículas adequado, leva à formação de dispersões aquosas estáveis.

O Objetivo Geral desta Dissertação foi a obtenção de dispersões aquosas poliuretânicas à base de poli(glicol propilênico) e polibutadieno líquido hidroxilado.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Poliuretanos

O trabalho pioneiro no desenvolvimento dos poliuretanos foi realizado por Otto Bayer e seus colaboradores na Alemanha em 1937 (Schollenberger, 1988). Esses pesquisadores buscavam um material que pudesse competir com as fibras de poliamida, que possuíam excelentes propriedades e eram comercialmente bem sucedidas. Na década de 40, as propriedades elastoméricas dos poliuretanos foram reconhecidas e subseqüentemente estes passaram a ser produzidos em escala industrial (Ma, 1988).

Os poliuretanos são obtidos em sistemas reacionais relativamente simples, são normalmente produzidos a partir da reação de poliadição em etapas, em temperaturas moderadas, de compostos hidroxilados (R-OH) com isocianatos, di ou polifuncionais (R-NCO) (Ma, 1988). Conforme a reação genérica apresentada na Figura 1 (Delpech, 1996):

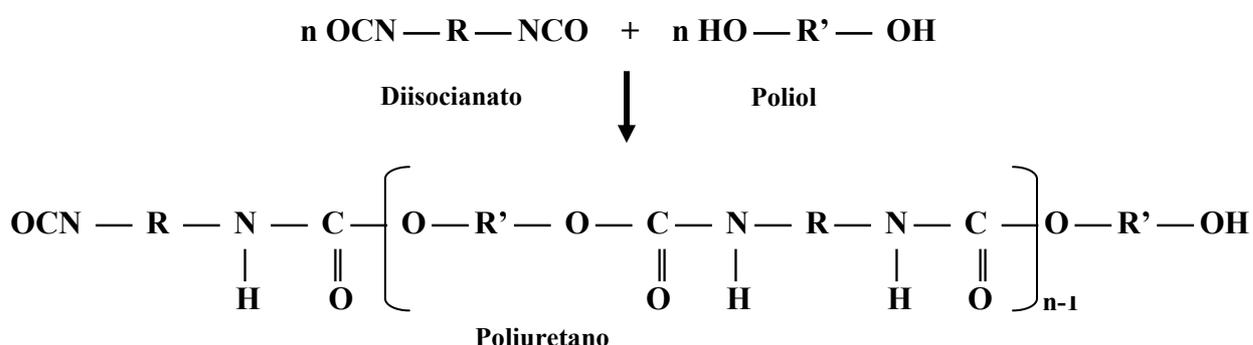


Figura 1 - Reação genérica de obtenção de um poliuretano (Delpech, 1996)

Os polióis podem variar quanto à massa molecular, natureza química, funcionalidade, podendo ser poliésteres, poliéteres ou ainda possuir estrutura hidrocarbônica. Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos. Esta flexibilidade na escolha dos reagentes possibilita a produção de uma gama de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, que permite aos poliuretanos ocupar uma posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho. As várias combinações dos reagentes, juntamente com os diferentes aditivos empregados

(catalisadores, agentes de expansão, surfactantes, etc...), possibilitaram o desenvolvimento de produtos para diversos segmentos de mercado, tais como: espumas, elastômeros, revestimento, tintas, adesivos, fibras, selantes, impermeabilizantes, etc. (Vilar, 2005).

O consumo mundial de poliuretanos atingiu, no ano de 1995, aproximadamente 6,6 milhões de toneladas, tendo esse número subido no ano de 2000 para 8,5 milhões de toneladas. A Figura 2 mostra o consumo percentual aproximado dos poliuretanos em 1995 e 2000, nos diferentes segmentos industriais nos quais são aplicados (Vilar, 2005).

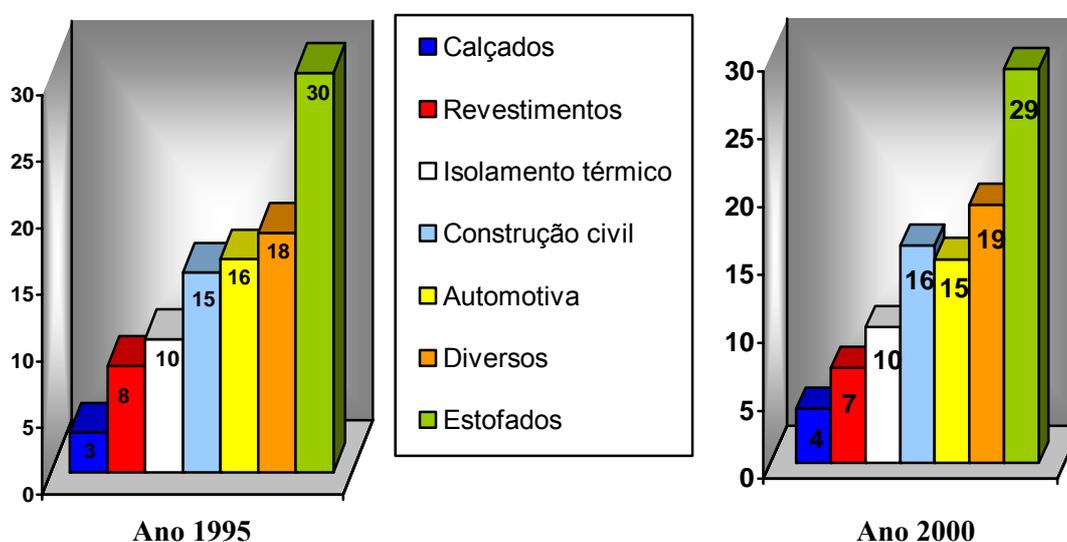


Figura 2 - Consumo mundial de poliuretanos por segmento (Vilar, 2002)

A produção e consumo de poliuretanos no Brasil têm apresentado um crescimento constante desde 1970, após a instalação de fábricas de isocianatos e polióis no país. O mercado brasileiro produziu no ano de 2000, cerca de 300.000 toneladas por ano de poliuretanos, o que representa aproximadamente 50% do total produzido na América Latina. A tendência para o mercado futuro de poliuretanos no Brasil, é de que a produção no Brasil continue em constante crescimento, e sofra diversificação de aplicações nos vários segmentos industriais, ficando mais próximo do consumo por segmento observado no mundo. A Figura 3 apresenta o consumo aproximado de poliuretanos no Brasil por segmento.

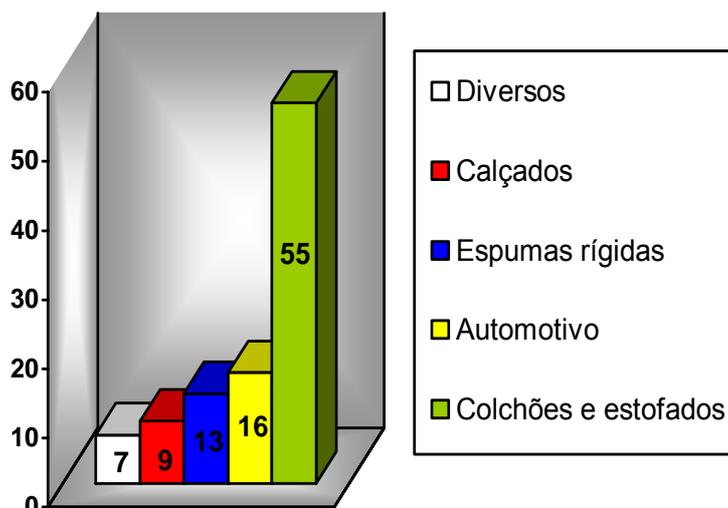


Figura 3 - Consumo de poliuretanos por segmento no Brasil (Vilar, 2002)

Os diisocianatos desempenham um papel importante no desenvolvimento das propriedades desejadas do poliuretano. Formam os segmentos rígidos das cadeias poliméricas, enquanto os polióis dão origem aos segmentos flexíveis. As propriedades do polímero formado não dependem somente da razão entre segmentos rígidos e flexíveis, mas também do grau de segregação das fases e da organização tridimensional que possibilitam a formação de estruturas para-cristalinas com fortes interações intermoleculares. A Figura 4 apresenta um modelo de um poliuretano com diferentes segmentos e as interações intermoleculares (Alves, 1996).

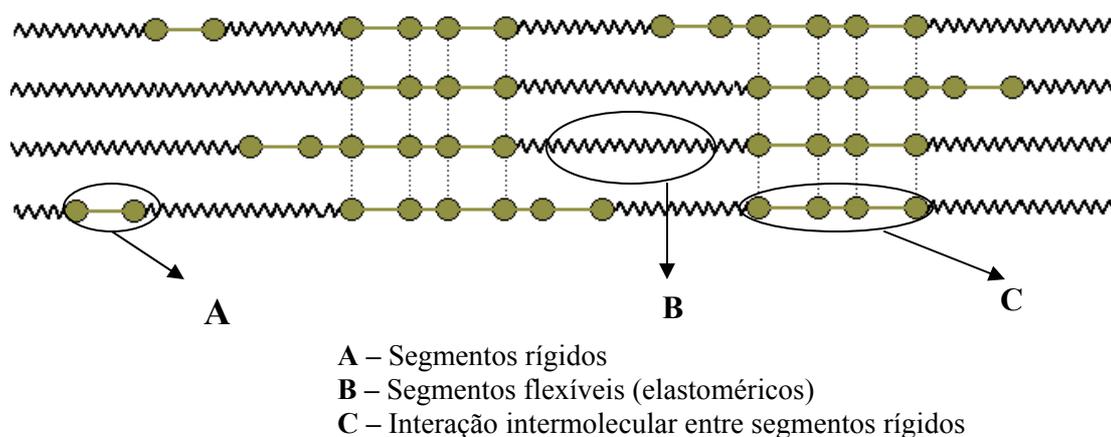


Figura 4 - Representação esquemática dos segmentos rígidos e flexíveis em poliuretanos (Oertel, 1985)

Os diisocianatos e os polióis são matérias-primas básicas para produção de poliuretanos, porém, uma grande variedade de produtos químicos podem ser adicionados com a finalidade de controlar ou modificar a reação e/ou as propriedades do produto final. Esses aditivos incluem: catalisadores, inibidores, extensores de cadeia, agentes formadores de ligações cruzadas, agentes de expansão, surfactantes, retardantes de chama, corantes/pigmentos, cargas e desmoldantes (Vilar, 2005).

O conhecimento da química que envolve a produção dos poliuretanos é fundamental para o entendimento de sua tecnologia. A maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação $C = N$. Os grupos isocianatos podem ser representados pelas estruturas de ressonância indicadas na Figura 5.



Figura 5 - Estruturas de ressonância do grupamento isocianato

Os isocianatos reagem com compostos contendo átomos de hidrogênio ativo, entre essas reações estão as representadas na Tabela 1.

Alcoóis reagem com isocianatos para dar origem a uretanos; a reação com amina forma uréia; com a água forma uma amina e libera CO_2 , que é o principal agente de expansão para a formação das espumas de poliuretanos. Reações com ácidos orgânicos podem formar amida e também liberam CO_2 ; uretanos reagem com isocianatos dando grupos alofanato que resultam na formação de ligações cruzadas; e grupos uréicos reagem com isocianatos, originando ligações cruzadas do tipo biureto (Vilar, 2005). Dependendo das condições reacionais, os isocianatos também podem reagir entre si, dando origem a dímeros (uretidinadiona), trímeros (isocianuratos), polímeros, carbodiimidas e uretanoiminas (Alves, 1996).

Tabela 1 - Principais reações com isocianatos

Reagentes	Reação	Tipo de Ligação
Álcoois	$R-NCO + R'-OH \Rightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$	Uretânica
Aminas	$R-NCO + R'-NH_2 \Rightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NHR'$	Uréica
Água	$R-N=C=O + H-O-H \Rightarrow$ $\left[\begin{array}{c} R-N-C-OH \\ \quad \\ H \quad O \end{array} \right] \Rightarrow RNH_2 + CO_2^{\uparrow}$ $R-N=C=O + RNH_2 \Rightarrow R-N-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N-R$ $\quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad H \quad O \quad H$	Uréica
Ácidos	$R-NCO + R'-COOH \Rightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R' + CO_2^{\uparrow}$	Amídica
Uretano	$R-NCO + R-N-\overset{\overset{H}{\mid}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}}-OR' \Rightarrow RN-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad CONHR$	Alofanato
Uréia	$R-NCO + R-N-\overset{\overset{H}{\mid}}{\underset{\underset{O}{\parallel}}{C}}-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-R' \Rightarrow RN-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{\mid}}{N}-R'$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad CONHR$	Biureto

2.2. Poliuretanos em dispersão aquosa

Apesar de as primeiras pesquisas sobre sistemas aquosos datarem do final da década de sessenta, as publicações sobre o assunto são bastante restritas, e parte do material que se consegue levantar está sob a forma de patentes, detidas por empresas. A pequena quantidade de material disponível pode estar associado também ao fato de os sistemas aquosos serem mais complexos, apresentarem peculiaridades e dificuldades na sua síntese (Coutinho, 2002).

As dispersões aquosas de poliuretanos não são tóxicas, inflamáveis ou poluentes, já que somente a água evapora no processo de secagem. As características de viscosidade também são bastante diferenciadas, se comparadas aos poliuretanos obtidos em solventes orgânicos (Alves, 2002). Dispersões aquosas são sistemas químicos menos agressivos à saúde e ao meio ambiente. O seu desenvolvimento visa a substituição de solventes orgânicos, obedecendo dessa forma às exigências ambientais, que hoje contam com regulamentação legal (Jang, 2002).

Uma dispersão aquosa é um sistema coloidal, no qual as partículas estão dispersas em uma fase contínua aquosa. O tamanho das partículas pode variar de 10 a 5000 nm e tem influência direta sobre a estabilidade da dispersão (Dietrich, 1978). Partículas maiores que 1000 nm, geralmente, são instáveis em relação à sedimentação, enquanto que partículas com diâmetros menores do que 200 nm produzem dispersões estáveis, o suficiente, para serem estocadas, além de apresentarem alta energia de superfície, favorecendo assim a formação de filmes. A Tabela 2 apresenta resultados comparativos de um poliuretano obtido por dispersão aquosa e outro produzido em solução de solvente orgânico (Alves, 2002).

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de filmes de poliuretano à base de água e à base de solvente orgânico (Alves, 2002)

PROPRIEDADES	Dispersão aquosa	Solvente orgânico
Tensão na ruptura (psi)	7000	7000
Alongamento na ruptura (psi)	610	650
Tensão a 100% de alongamento (psi)	1300	1200
Tensão a 200% de alongamento (psi)	1400	1300
Tensão a 300% de alongamento (psi)	1520	1330
Dureza (Shore A)	93	96

Os resultados da Tabela 2 não apresentam diferenças consideráveis entre os poliuretanos produzidos nos diferentes sistemas. Esses resultados comprovam que o poliuretano obtido por dispersão aquosa apresenta propriedades mecânicas similares àquele produzido com solvente orgânico, com a vantagem de ser ambientalmente correto.

2.2.1. Dispersões aquosas iônicas

Assim como a maioria dos polímeros sintéticos, os poliuretanos não são compatíveis ou solúveis em água, por isso é preciso realizar modificações na estrutura desses materiais para torná-los dispersáveis em meio aquoso (Alves, 2002). Para promover a compatibilidade das cadeias poliuretânicas com a água, é necessário introduzir, na cadeia do prepolímero, grupamentos ou segmentos que contenham grupos iônicos com caráter hidrofílico, que podem ser provenientes de um monômero ou de um extensor de cadeia (Delpech, 1996).

Geralmente, diaminas ou dióis portadores de grupos funcionais que podem ser convertidos em sais são incorporados na cadeia polimérica do poliuretano para promover sua compatibilização com a água. Quando essa prática é utilizada, o poliuretano produzido é denominado ionômero (Alves, 2002).

Ionômeros que possuem grupos catiônicos dão origem a cationômeros. Como exemplo de grupos com essas características podem ser citados: o grupo sulfônio (R_4S^+), o grupo fosfônio (R_4P^+) e o grupo amônio (R_4N^+). A presença de grupos aniônicos dá origem aos anionômeros. Os principais grupos com essas características são o carboxilato (COO^-), sulfonato (SO_3^-) e o fosfonato (PO_3^-). Existem ainda ionômeros que possuem tanto grupos catiônicos como aniônicos incorporados ao longo da cadeia polimérica, estes são denominados de zwitterionômeros. Os grupamentos iônicos constituem uma fração em torno de 0,5 a 10% em peso em relação ao teor de sólidos totais. Contudo, já foi verificado que teores, em torno de 1,0 a 3,5%, são suficientes para a obtenção de uma dispersão estável. Esses grupos iônicos, distribuídos ao longo da cadeia polimérica, quando devidamente neutralizados com reagentes adequados, são transformados em sais e conseqüentemente passam a atuar como emulsificante interno, tornando possível a dispersão da cadeia polimérica em água (Alves, 1996).

As dispersões aquosas também podem ser preparadas com incorporação de segmentos hidrofílicos de caráter não-iônico, que geralmente ficam distribuídos ao longo

da cadeia polimérica sob a forma de ramificações. Entre esses, podem ser citados segmentos oriundos do poli(glicol etilênico) com massa molecular na faixa de 200-4000. A desvantagem desse tipo de dispersão é a sua mais baixa estabilidade, em relação à sedimentação, do que as dispersões iônicas (Alves, 1996).

É possível ainda preparar dispersões aquosas que apresentam em sua estrutura tanto segmentos iônicos, como não-iônicos. Através dessa associação, pode-se obter efeitos sinérgicos em termos de estabilidade e tamanho de partícula (Oertel, 1985).

As dispersões aquosas apresentam teor de sólidos totais na faixa de 20 a 60%, sendo mais comum as dispersões com teores de sólidos na faixa de 30 a 40%, com variação de viscosidade de 25 a 200 cP (centipoise), medida a temperatura ambiente (Delpech, 1996).

2.2.1.1. Cationômeros

Os grupamentos precursores dos cationômeros podem ser convertidos nos cátions correspondentes pela ação de ácidos ou agentes quaternizantes. Os ácidos podem ser inorgânicos, como ácido clorídrico ou fosfórico, ou orgânicos como o ácido acético ou glicólico. Como agentes quaternizantes podem ser usados brometo de metila, iodeto de metila e sulfato de dimetila. Outros compostos também utilizados na síntese de poliuretanos cationômeros são a trietanol-amina e a N-butildimetilol-amina. As dispersões catiônicas são mais adequadas para utilização como revestimentos de superfícies aniônicas, como couro e vidro (Alves, 1996). A Figura 6 apresenta um esquema da preparação de poliuretanos cationômeros.

2.2.1.2. Anionômeros

Entre os grupamentos ácidos mais comuns, precursores dos anionômeros, estão o sulfônico e o carboxílico. O tratamento com bases converte esses grupamentos em ânions (sulfonato e carboxilato). Entre as bases mais usadas estão o amoníaco, a trimetilamina, a trietilamina e a tripropilamina. As dispersões aniônicas são as mais empregadas comercialmente, em especial as sintetizadas com o ácido dimetilolpropiónico (Alves, 1996). A Figura 7 apresenta um modelo proposto para uma partícula de poliuretano com grupamentos aniônicos dispersos em um meio aquoso. A Figura 8 apresenta o esquema da obtenção de poliuretanos anionômeros.

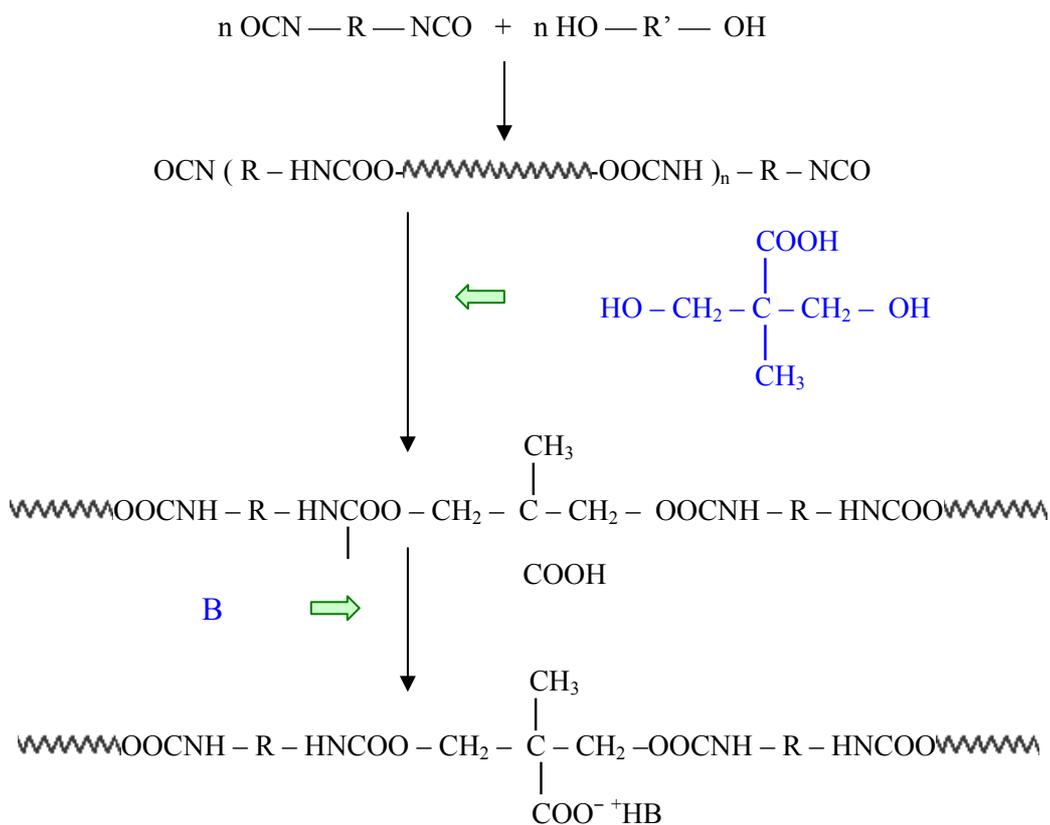


Figura 8 - Esquema genérico da preparação de anionômeros (Alves, 1996)

2.3. Síntese de dispersões aquosas de poliuretanos

Desde o desenvolvimento da síntese de poliuretanos ionoméricos, por Bayer e seus colaboradores, outros processos têm sido desenvolvidos com a finalidade de melhorar as características físicas de dispersões aquosas. A qualidade do produto final está diretamente relacionada à técnica e às condições empregadas. A continuação dos estudos sobre a síntese de dispersões aquosas permitiu o avanço na técnica de produção desses materiais, tornando possível a formação de dispersões aquosas sem a presença de tensoativos. Essas substâncias interferem, de forma negativa, na qualidade dos filmes produzidos, devido à migração do emulsificante para a superfície (Donnelly, 1991).

Os processos mais empregados atualmente na produção de dispersões aquosas de poliuretanos utilizam a técnica em duas etapas. A primeira etapa tem como característica a formação de um prepolímero no qual são introduzidos grupos iônicos em sua cadeia

polimérica. Essa primeira etapa pode ser em massa ou na presença de solvente. Na etapa seguinte, ocorre a dispersão propriamente dita, adicionando-se água após a formação do prepolímero (Jang, 2002). O processo de síntese de formação do prepolímero ionomérico em massa, em ausência de um meio dispersante, dá origem a cadeias poliméricas de baixa massa molar. O aumento da massa molar ocorre somente na segunda etapa do processo, através da reação com um extensor de cadeia, que pode ser realizada antes ou após a dispersão do material em água (Oertel, 1985).

No processo em solução, a formação do prepolímero é realizada em solvente orgânico hidrofílico de baixo ponto de ebulição, como n-metil pirrolidona, acetona, metil-etil-cetona, dioxana e tetra-hidrofurano. A solução é subsequente misturada à água, e o solvente é então removido por destilação (Oertel, 1985). As Figuras 9 e 10 apresentam um esquema da obtenção de poliuretanos em dispersão aquosa pelo processo em massa e solução respectivamente.

2.4. Reagentes mais utilizados na formação de poliuretanos dispersos em água

2.4.1. Polióis

Diversos tipos de polióis são utilizados na produção de poliuretanos, dentre esses citam-se: poli(glicol propilênico) (PPG), poli(glicol tetrametilênico) (PTMEG), glicóis de policaprolactama, glicóis de poliésteres, óleo de mamona, polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB), e os glicóis de poliéteres, que são os mais usados. Cerca de 90% dos polióis utilizados na produção de poliuretanos são à base de poliéteres. Em comparação com os poliésteres, os poliéteres são quimicamente mais estáveis e possuem uma estrutura polimérica mais uniforme (Oertel, 1985). Polióis com massa molar baixa (250 e 1000) e alta funcionalidade (3 a 12), produzem poliuretanos de cadeias rígidas e com alto teor de ligações cruzadas. Esses materiais são usados em espumas rígidas e tintas de alto desempenho, enquanto que polióis de massa molar na faixa de 600 a 6000, com funcionalidade de 1,8 a 3,0, dão origem a espumas flexíveis e elastômeros (Vilar, 2005).

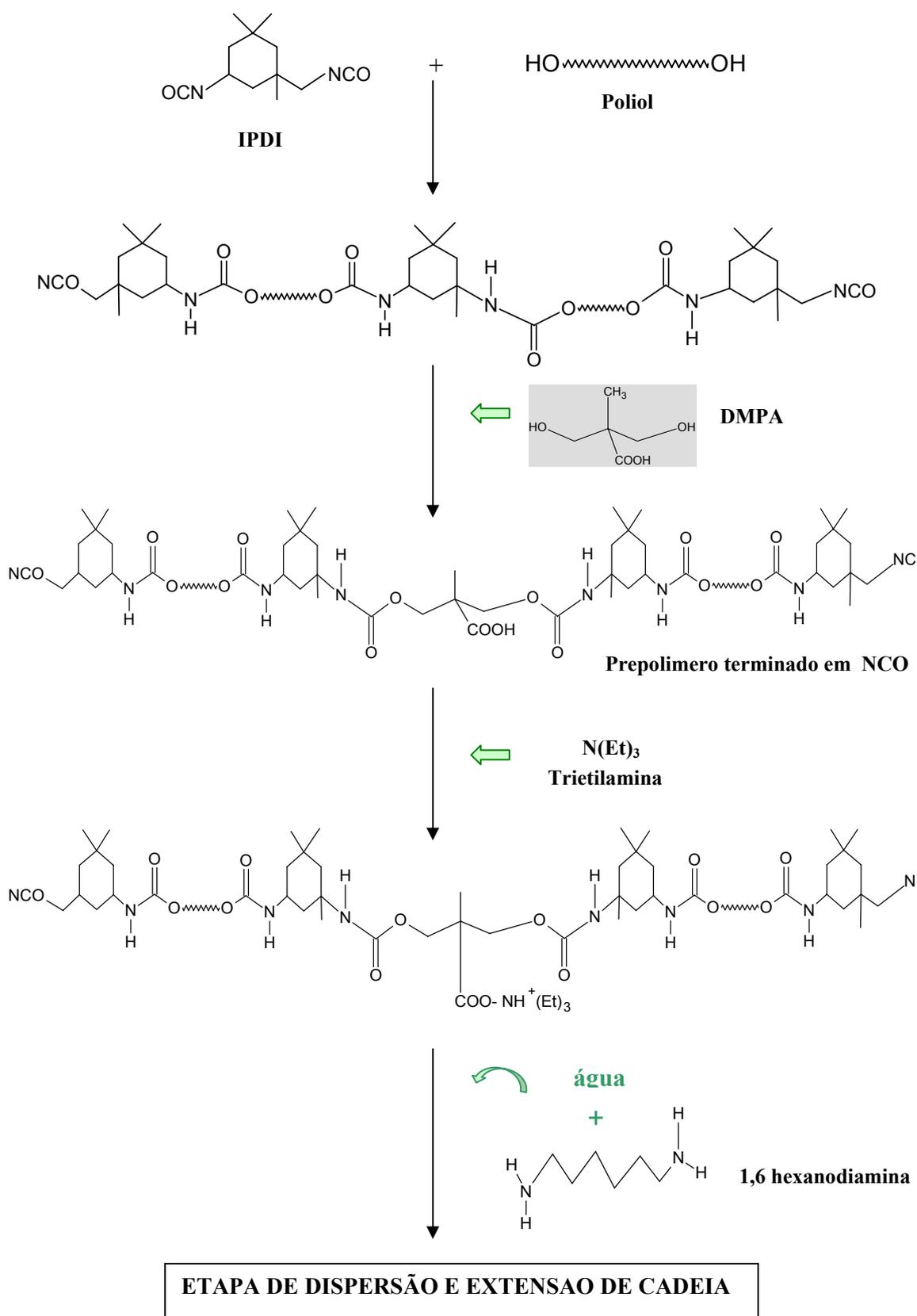


Figura 9 - Esquema da preparação de poliuretanos em dispersão aquosa pelo processo em massa (Jang, 2002)

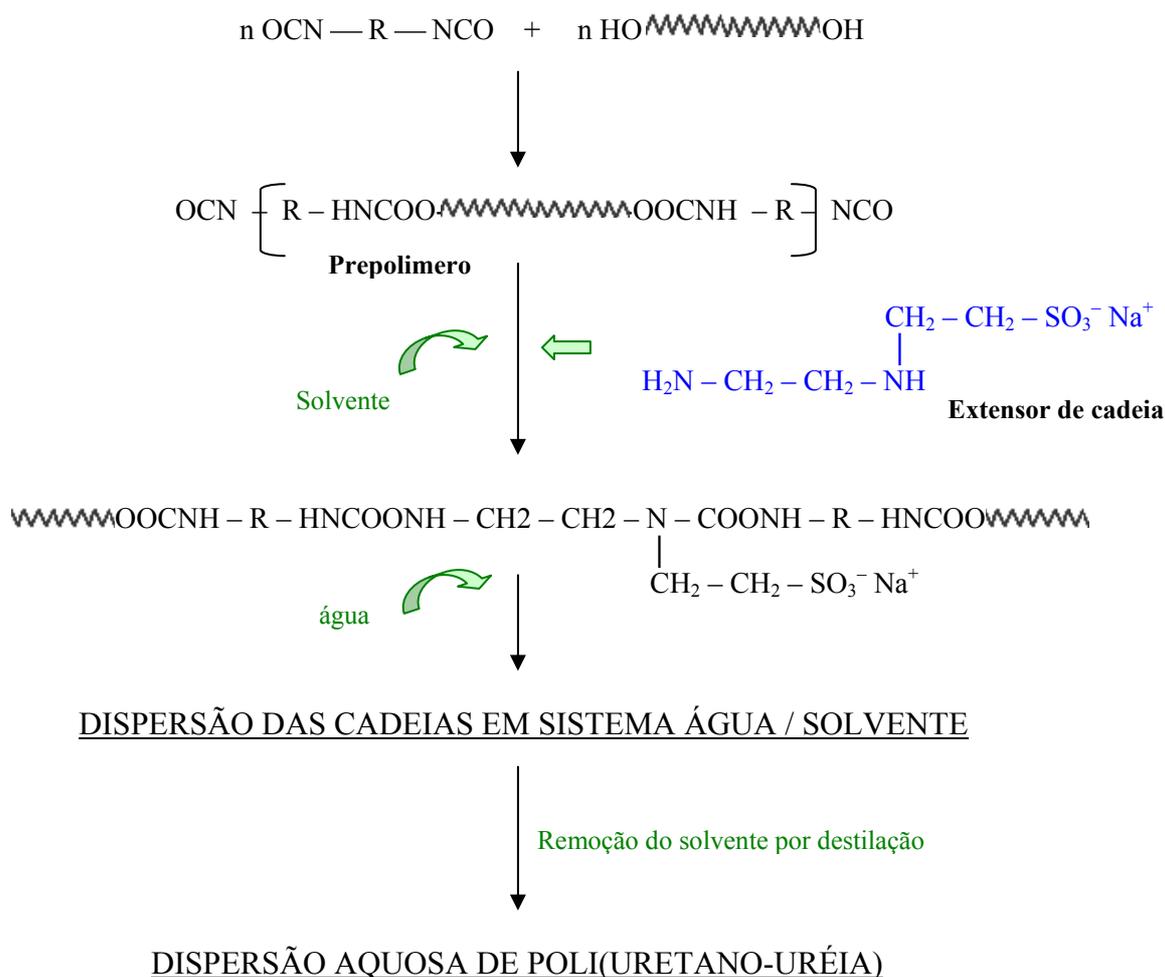


Figura 10 - Esquema da preparação de poliuretanos em dispersão aquosa pelo processo em solução (Alves, 2002)

2.4.2. Diisocianatos

Os isocianatos empregados na preparação de poliuretanos podem ser alifáticos, ciclo-alifáticos ou aromáticos. Os aromáticos são os isocianatos mais reativos e por consequência os mais consumidos, são derivados do diisocianato de tolileno (TDI) e do diisocianato de difenilmetano (MDI), que representam um total de cerca de 95% de todos os isocianatos consumidos. Os isocianatos alifáticos, como o diisocianato de isoforona (IPDI), são geralmente usados quando é preciso um produto com propriedades específicas, características de sua utilização, como por exemplo, revestimentos com resistência à luz

ultravioleta. O isocianato mais utilizado é o diisocianato de tolileno (TDI), que é geralmente empregado como uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 na proporção 80/20 (TDI-80/20), mas são também empregados nas proporções 65/35 (TDI-65/35), 60/40 (TDI 60/40) ou o isômero 2,4 puro (TDI-100). Em comparação com os diisocianatos alifáticos, os poliuretanos à base de TDI ou MDI e de outros diisocianatos aromáticos apresentam menor custo e maior estabilidade térmica no entanto, são menos resistentes à oxidação devido à presença dos anéis aromáticos em sua estrutura. A oxidação leva ao amarelamento do revestimento, e conseqüentemente reduz a aplicabilidade do produto (Vilar, 2005). A Figura 11 apresenta as estruturas dos isocianatos mais utilizados na síntese de poliuretanos (Alves, 2002).

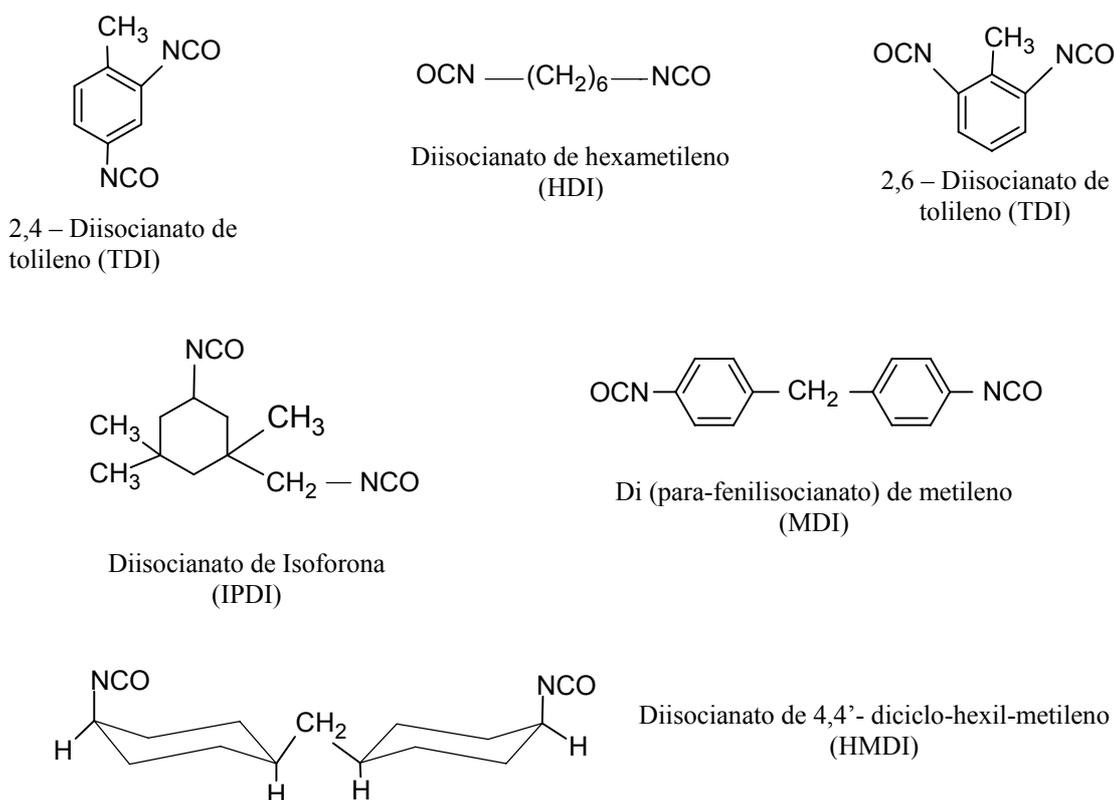


Figura 11 - Diisocianatos mais utilizados na síntese de poliuretanos (Alves, 2002)

2.4.3. Extensores de cadeia

Os extensores de cadeia são polióis ou poliaminas de baixa massa molar, que possuem em sua estrutura grupos funcionais, que reagem com os grupamentos isocianato da cadeia do prepolímero elevando a massa molar do poliuretano. Esses compostos são também denominados agentes de cura, quando sua funcionalidade é superior a dois. Os extensores de cadeia mais comuns são a hidrazina, o glicol etilênico, o glicol dietilênico, o glicol propilênico e o 1,4-butanodiol. Os agentes de cura pertencem à mesma classe de compostos químicos, com diferença apenas quanto à funcionalidade que é superior a dois. Dentre esses podem ser citados a dietanol-amina, a trietanol-amina e o glicerol (Alves, 1996).

2.4.4. Catalisadores

Uma grande variedade de catalisadores podem ser utilizados na reação entre polióis e isocianatos. Os mais comuns são as aminas terciárias, alifáticas ou aromáticas, e compostos organometálicos, também conhecidos como sabões metálicos. As dispersões aquosas podem ser produzidas sem a presença de catalisadores, graças à alta reatividade dos diisocianatos, sejam eles alifáticos ou aromáticos (Alves, 2002). A Tabela 3 apresenta exemplos de catalisadores usados.

Tabela 3 - Exemplos de catalisadores

AMINAS TERCIÁRIAS AROMÁTICAS	AMINAS TERCIÁRIAS ALIFÁTICAS	COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS
N,N-Dimetilbenzilamina (DMBA)	N,N-Dimetilaminoetanol (DMEA)	Octoato de estanho
	Éter bis(2- dimetilaminoetilico) (DBMAEE)	Dibutil dilaurato de estanho
N,N-Dimetilciclo-hexilamina (DMCHA)	N-Alquilmorfolina (NMM, NEM)	Acetilacetato férrico
	N,N-Dimetilpiperazina (DMP)	Carbonato de cálcio

2.4.5. Outros aditivos

Além dos insumos já mencionados na obtenção de poliuretanos, há ainda uma grande variedade de produtos químicos, que podem ser adicionados na formulação dos poliuretanos. A finalidade da adição de cada aditivo pode variar desde o controle da reação, a modificações nas propriedades finais. Dentre os aditivos utilizados na formulação de poliuretanos, estão os inibidores, agentes de expansão, retardantes de chama, corantes, pigmentos, cargas, agentes anti-envelhecimento e surfactantes (Woods, 1987).

2.5. Correlação entre estrutura e propriedades dos poliuretanos

As propriedades dos poliuretanos ionoméricos estão diretamente relacionadas ao processo de síntese e às variáveis reacionais. O comportamento mecânico está relacionado aos segmentos rígidos e flexíveis, bem como ao tipo de contra-íon inserido na cadeia polimérica. Dependendo de suas características finais, os poliuretanos podem ser obtidos como termoplásticos ou termorrígidos (Alves, 1996).

O comportamento dos domínios flexíveis está relacionado com o tipo de polioliol utilizado na reação de obtenção do poliuretano. Em geral, a separação entre os domínios flexíveis e rígidos aumenta com o aumento do tamanho do segmento flexível, que é diretamente proporcional à massa molar do polioliol. Os segmentos flexíveis, à base de polióis do tipo poliéster, contribuem para uma menor separação de fases, devido à formação de ligações hidrogênio entre a carbonila do éster e os grupo (NH) uretânicos dos segmentos rígidos. Os segmentos flexíveis são os responsáveis pela elasticidade dos poliuretanos e por suas propriedades a baixas temperaturas. Os domínios rígidos conferem aos poliuretanos melhoria na resistência mecânica, porém afetam de forma negativa as propriedades a altas temperaturas, como o módulo, a dureza e a resistência ao rasgo.

As propriedades dos poliuretanos ionoméricos são governadas pelo grau de separação de fases entre os segmentos rígidos e flexíveis. Entre os fatores que influenciam o processo de separação de fases, estão a diferença de polaridade entre os segmentos

rígidos e flexíveis, o tamanho dos segmentos flexíveis, a capacidade de cristalizar, as interações inter- e intra-segmentais e a composição global do poliuretano.

2.5.1. Influência dos segmentos flexíveis

A mobilidade das cadeias poliméricas dos poliuretanos está diretamente relacionada à natureza química e ao tamanho dos segmentos flexíveis. O tamanho dos segmentos flexíveis controla a elasticidade e as propriedades de flexibilidade a baixas temperaturas (Oertel, 1985). Os segmentos flexíveis não-polares são geralmente incompatíveis com os segmentos rígidos. Essa característica leva à segregação de fases entre esses segmentos, que será tanto maior quanto menor for a polaridade do segmento flexível. A polaridade do segmento flexível pode ser classificada em ordem decrescente: poliésteres > poliéteres > hidrocarboneto. A segregação de fases segue a ordem inversa: hidrocarboneto > poliéteres > poliésteres (Alves, 2002).

Alguns poliuretanos à base de poliéteres apresentam tendência para cristalizar e, conseqüentemente, sofrer um endurecimento a baixas temperaturas (“cold-hardening”). Essa tendência pode ser evitada pelo uso de poliésteres com estruturas irregulares.

A mistura de fases é maior em poliuretanos à base de poliésteres do que naqueles produzidos com poliéteres, pois as ligações hidrogênio formadas entre as carbonilas do éster e os grupamentos NH são mais fortes do que as ligações hidrogênio formadas entre os grupos NH e os oxigênios dos éteres. A substituição de poliésteres por poliéteres na síntese de poliuretanos, resulta em uma diminuição na resistência à tração e no módulo de elasticidade (Woods, 1987). A Tabela 4 apresenta propriedades mecânicas de poliuretanos-poliéster e poliuretanos-poliéteres (Alves, 1996).

Tabela 4 - Propriedades físicas de poliuretanos

POLIOL	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (300%)	Dureza (IRHD)	Deformação permanente (%)
Poli(adipato de etileno)	50	620	20	86	15
Poli(glicol tetrametilênico)	40	500	15	90	15
Poli(glicol propilênico)	25	600	11	85	55

_ Massa molar do polioliol \cong 2000.

Entre os dois poliéteres, o poli(glicol tetrametilênico), PTMG, apresenta propriedades mecânicas melhores. Isso pode ser explicado, em parte, pela maior regularidade da estrutura polimérica. O poli(glicol propilênico), PPG, possui um grupo metila que dificulta a cristalização dos segmentos flexíveis, aumentando a separação entre as cadeias do polímero e contribuindo, assim, para a redução de sua resistência mecânicas (Alves, 1996).

2.5.2. Influência dos segmentos rígidos

As interações entre as cadeias, principalmente as ligações hidrogênio entre os segmentos rígidos, contribuem para melhorar as propriedades mecânicas dos poliuretanos.

A aplicação de forças mecânicas pode provocar mudanças na orientação das estruturas dos domínios dos segmentos rígidos, provocando alteração na mobilidade molecular. Nesse processo, ligações de hidrogênio são rompidas e outras, energeticamente mais favorecidas, são formadas. Com a aplicação de uma tensão, ocorre uma variação na estrutura do poliuretano na direção em que a tensão é aplicada. Em consequência dessa orientação, ocorre uma melhor distribuição da tensão aplicada, tornando o material mais resistente. A Figura 12 mostra uma representação esquemática de estruturas de poliuretanos relaxadas e estiradas (orientadas) (Vilar, 2005).

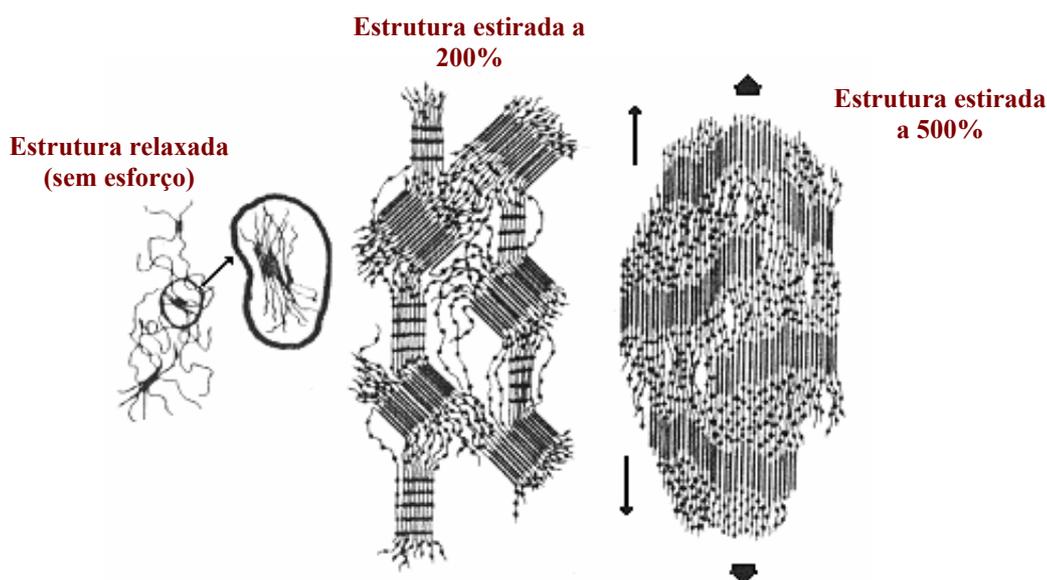


Figura 12 - Representação esquemática de estruturas de poliuretanos relaxadas e estiradas

2.5.3. Influência das reticulações

Modificações drásticas nas propriedades podem ser conseguidas variando-se o teor de ligações cruzadas. Essas reticulações se formam pela reação de grupos isocianato residuais com grupamentos uréia e uretano, produzindo respectivamente grupos biureto e alofanato. A utilização de álcoois e aminas, tri ou polifuncionais, também levam à formação de reticulações. Com o aumento da densidade de ligações cruzadas, as propriedades como alongamento e taxa de deformação permanente decresce, e a tensão de ruptura cresce. Em baixos teores de reticulações, o módulo de elasticidade decresce. Polímeros derivados de reagentes polifuncionais, e portanto, com ligações cruzadas em sua estrutura macromolecular, têm menor tendência para formar domínios com áreas reticuladas, porque a sua estrutura tem uma mobilidade mais baixa que os poliuretanos lineares (Alves, 2002).

2.5.4. Influência dos grupamentos iônicos incorporados na cadeia polimérica

A presença e o teor de grupos iônicos na cadeia polimérica dos poliuretanos influenciam as características finais desses materiais. Em ausência desses grupamentos, não seria possível a dispersão de poliuretanos em água (Alves, 2002).

2.5.4.1. Sobre a temperatura de transição vítrea

A inclusão de grupos iônicos nas cadeias dos poliuretanos tende a diminuir o número de ligações hidrogênio e provoca uma maior separação de fases, resultando no deslocamento da transição vítrea para valores mais baixos, mais próximos do valor do polioliol. Entretanto, maiores teores de grupos iônicos podem favorecer a mistura de fases dos segmentos rígidos e flexíveis, aumentando o valor da temperatura de transição vítrea (Alves, 2002).

2.5.4.2. Sobre o tamanho de partícula

A medida que se aumenta o teor de grupos iônicos no prepolímero diminui o tamanho das partículas, diminuindo sua polidispersão. Entretanto, esse fator está associado à temperatura e velocidade de agitação durante a formação da dispersão poliuretânica. A maior contribuição é, sem dúvida, dos grupos hidrofílicos inseridos na matriz polimérica. A Figura 13 mostra o efeito do teor do reagente gerador de grupos iônicos, sobre o tamanho médio de partícula. O tamanho de partícula diminui, de forma exponencial, com o aumento da quantidade de ácido dimetilolpropiônico (DMPA) (Jang, 2002).

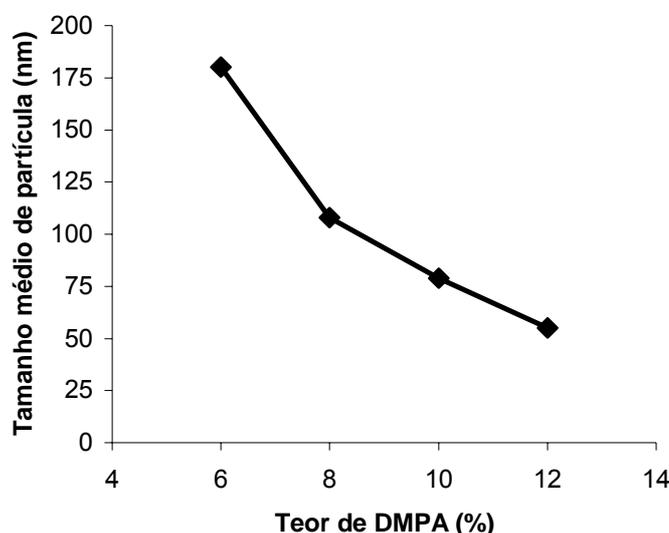


Figura 13 - Variação do tamanho de partícula com o teor de DMPA

2.5.4.3. Sobre a massa molar

Se não houver diferença significativa entre a reatividade do polioliol e do grupo gerador de sítios iônicos (ácido dimetilolpropiônico - DMPA), ocorrerá um decréscimo da massa molar do polímero com aumento do teor de grupos iônicos (DMPA). A Figura 14 mostra a variação da massa molar ponderal média (\bar{M}_w) e massa molar numérica média (\bar{M}_n) com o aumento do teor de DMPA, em razões molares fixas de NCO/OH (Jang, 2002).

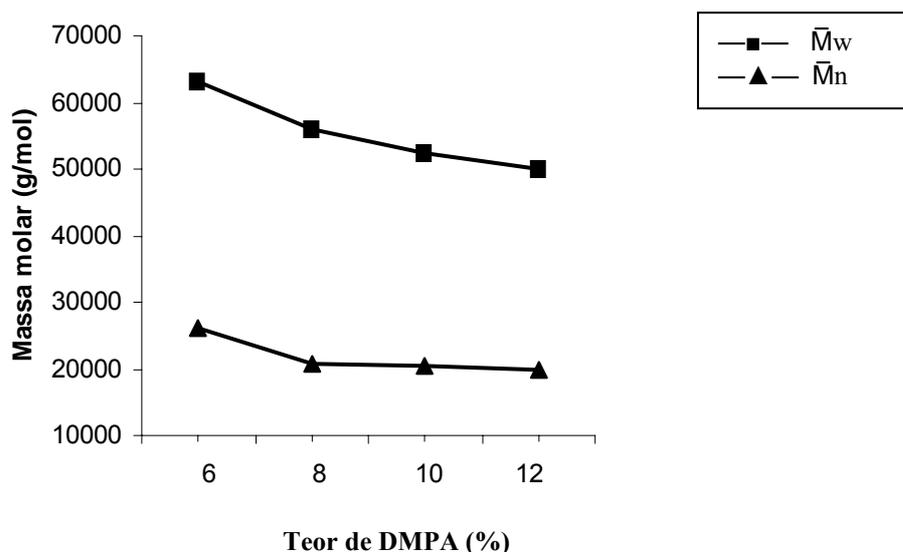


Figura 14 - Variação da massa molar com o teor de DMPA

2.5.4.4. Sobre as propriedades mecânicas

Maiores teores de grupos iônicos, contribuem pouco para o aumento da massa molar do poliuretano. Porém, maiores teores de DMPA contribuem para o aumento dos segmentos rígidos na cadeia polimérica, conseqüentemente melhorando as propriedades mecânicas, como a resistência à tração e o módulo a 100%. A Figura 15 mostra a variação da resistência à tração, módulo a 100% e alongamento em função do aumento da massa molar, para dispersões preparadas com diferentes teores de DMPA, em razões molares fixas de NCO/OH (Jang, 2002).

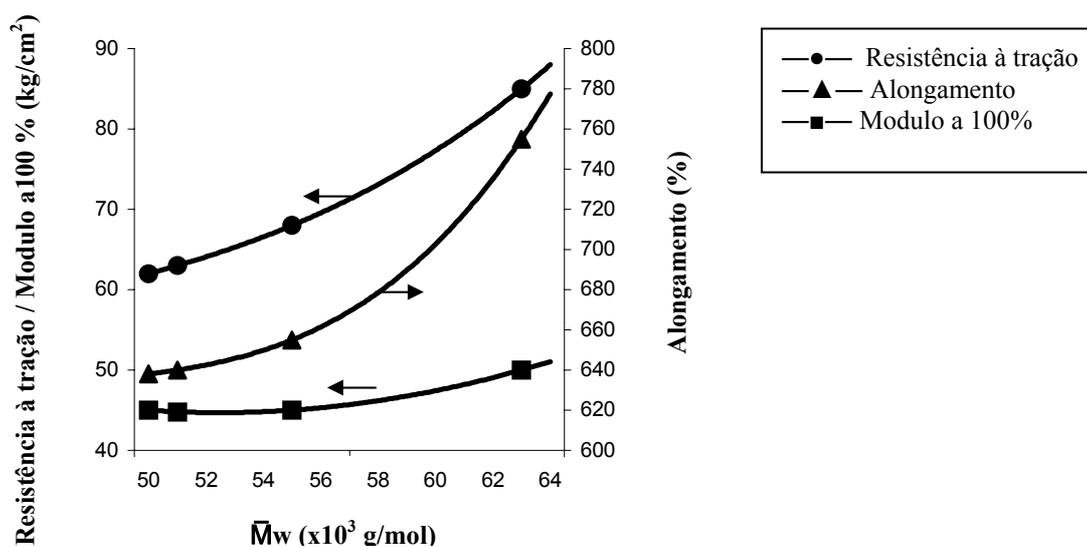


Figura 15 - Variação das propriedades mecânicas em função da massa molar

2.6. Técnicas de preparo de dispersões aquosas poliuretânicas

Existem dois processos de síntese para se produzir dispersões aquosas poliuretânicas. O processo convencional que utiliza um emulsificante externo e solventes orgânicos; e o processo onde são inseridos grupos hidrofílicos (iônicos ou não iônicos) na estrutura do poliuretano para promoverem a dispersão do poliuretano em água (Saw, 2003).

No processo em solução, o solvente orgânico usado é miscível com água e de baixo ponto de ebulição (ex.: acetona, metiltilcetona, tetra-hidrofurano). A solução polimérica é diluída em água até a inversão de fase (água passa a ser a fase contínua da dispersão). O solvente é removido posteriormente por destilação. As dispersões obtidas por esse processo apresentam tamanhos de partícula maiores e baixa estabilidade coloidal. A presença de resíduos de surfactante torna a dispersão mais sensível ao calor, produz espuma sob agitação, e causa imperfeições nos revestimentos, na aplicação final (Saw, 2004).

A formação de dispersões aquosas, por meio de grupos iônicos inseridos na própria cadeia polimérica, deve-se ao caráter auto-emulsificante conferido à estrutura molecular pelos grupos iônicos. Quando os grupos possuem caráter não-iônico, a dispersão aquosa deve-se à presença de segmentos hidrofílicos oriundos do polioli, poliéter ou poliésteres (Pavlova, 1985).

A obtenção de dispersões aquosas de poliuretanos é realizada em duas etapas. Na primeira etapa, ocorre a formação do prepolímero ionomérico ou não-ionomérico, em massa ou em solução. A segunda etapa consiste na dispersão do prepolímero em água, sob forte agitação e sob temperatura controlada. Antes da adição de água ou junto com a mesma, deve-se adicionar o extensor de cadeia, cuja função é a de elevar a massa molar final do poliuretano (Saw, 2003).

A viscosidade do prepolímero dispersão durante o processo de polimerização e a viscosidade final da dispersão, dependem do polioli e do isocianato escolhidos, e da razão NCO/OH selecionada. A temperatura e a velocidade de agitação, durante a reação, podem variar. Nos trabalhos da literatura, a temperatura do meio reacional varia de 60 a 100 °C, sendo reduzida para temperaturas na faixa de 40 a 60 °C durante a adição do extensor de cadeia. A velocidade de agitação é sempre vigorosa. A Figura 16 mostra uma representação da aparelhagem utilizada para produzir uma dispersão aquosa poliuretânica em laboratório.

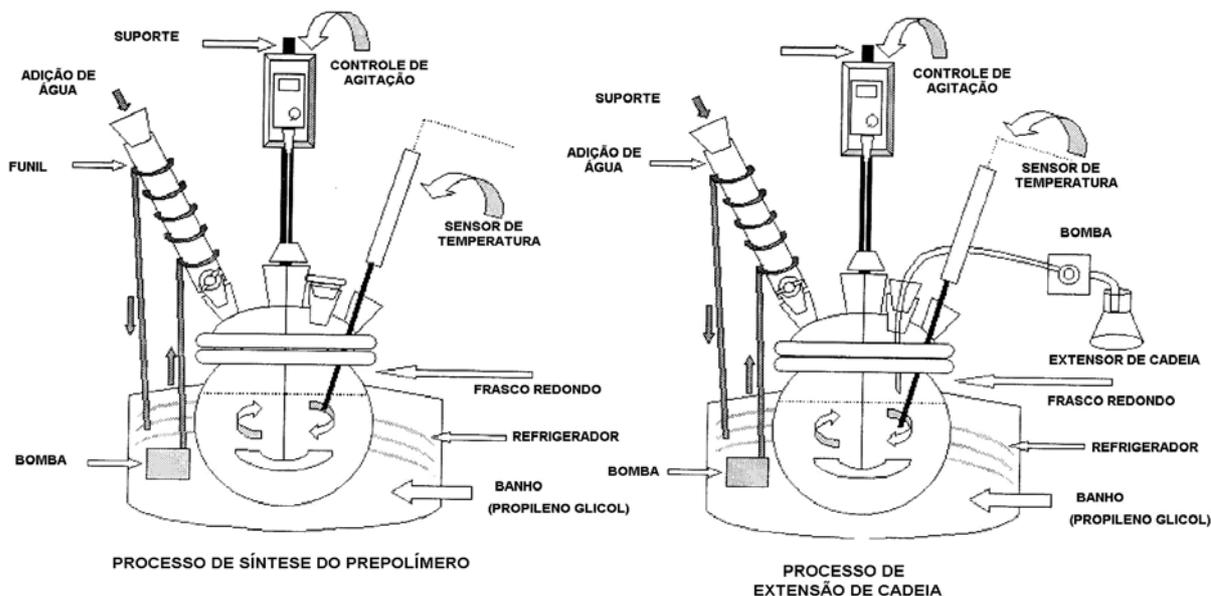


Figura 16 - Aparelhagem para produção de dispersão aquosa poliuretânica (Jhon 2001)

2.7. Caracterização das dispersões aquosas poliuretânicas

As dispersões aquosas podem ser caracterizadas ao término de sua primeira etapa (prepolímero) e ao término da segunda etapa, quando o produto está pronto. As avaliações freqüentemente feitas para a caracterização das dispersões aquosas são:

- Distribuição do tamanho de partícula – pode ser determinada por espalhamento de luz dinâmico (DLS) (Chen, 2004), e por espalhamento de luz laser (LLS) (Coutinho, 2002).
- Viscosidade da dispersão – pode-se determinar a viscosidade da dispersão, através de um viscosímetro rotacional Brookfield (Harjunalanen, 2003).
- Massa molar – pode ser determinada por osmometria de pressão de vapor (VPO) (Coutinho, 2003) ou por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) (Chui, 1992).

O produto final é também avaliado quanto às suas propriedades físicas e mecânicas, para isso podem ser utilizados filmes vazados ou espalhados, e revestimentos aplicados em um determinado substrato. Como exemplo, podem ser citadas as seguintes técnicas:

- _ Análise dinâmico-mecânica (Alves, 2002)
- _ Análise termogravimétrica (TG) (Coutinho, 2000)
- _ Calorimetria diferencial de varredura (DSC) (Chen, 2004)
- _ Difração de raios-X (Chen, 2004)
- _ Ensaio de adesão (Delpech, 1996)
- _ Ensaio de tração (Jang, 2002)
- _ Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NRM) (Alves, 2002)
- _ Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) (Jhon, 2001)
- _ Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Dong, 2003)
- _ Microscopia eletrônica de varredura (SEM) (Saw, 2004)
- _ Espectroscopia de aniquilação de pósitron (PALS) (Wang, 2004)

2.8. Aplicações das dispersões aquosas poliuretânicas

Os poliuretanos em dispersão aquosa vêm aos poucos aumentando sua participação no mercado. As dispersões aquosas podem ser empregadas como selantes, adesivos e diversos outros tipos de revestimentos. Uma outra importante aplicação das dispersões aquosas de poliuretanos é na produção de membranas para separação de gases (Coutinho, 2002).

2.8.1. Como selantes

Selantes são aplicados por vazamento e são muito empregados na construção civil, na indústria automobilística, indústria naval, etc. Nesse segmento, os poliuretanos competem com outros polímeros como polissulfetos e silicones (Vilar, 2005).

2.8.2. Como adesivos

A inserção de grupos ioméricos na estrutura dos poliuretanos dispersos em água melhora a cristalização do produto, possibilitando a formação de filmes com alta força coesiva, resultando em ligações resistentes ao calor, a plastificantes, a óleos, a gorduras, e a umidade. Entre as principais aplicações estão os adesivos para a indústria automotiva e para madeira (Vilar, 2005).

2.8.3. Como revestimento

A aplicação industrial mais expressiva das dispersões aquosas de poliuretanos é como revestimento. Inicialmente a sua utilização estava diretamente relacionada a questões ambientais, devido ao movimento mundial de restrição ao uso de substâncias orgânicas voláteis tóxicas (VOC). A vantagem das dispersões aquosas em relação aos sistemas à base de solvente é a possibilidade de se obter formulações com teores de sólidos mais altos e viscosidades mais baixas, facilitando a sua aplicação (Alves, 2002). Outra vantagem das dispersões aquosas, em relação às obtidas à base de solvente, é a conseqüente diminuição do seu custo e a mais baixa toxicidade (Vilar, 2005).

Na última década, as dispersões aquosas de poliuretanos tiveram suas propriedades melhoradas. Em alguns casos, são obtidas propriedades melhores do que a dos poliuretanos produzidos à base de solvente. Atualmente são empregadas em revestimentos têxteis, acabamento de couro, adesivos, revestimento de pisos, acabamento de fibra de vidro, revestimento para madeira, elastômeros e artefatos plásticos. A tendência é que essa participação das dispersões aquosas de poliuretanos no mercado de revestimentos seja ampliada pelas exigências ambientais cada vez mais severas.

2.8.4. Como membranas

O processo de separação com membranas é utilizado para concentrações e purificações em escala laboratorial. Essas membranas são geralmente de polímeros sintéticos, como os policarbonatos, as poliamidas, as poliacrilonitrilas e os poliuretanos. A

utilização de membranas em processos de separação tornou-se uma alternativa, ou um complemento, para os processos convencionais usados pelas indústrias alimentícia, farmacêutica e química. O principal atrativo para utilização desse tipo de processo está, em muitos casos, na redução do número de etapas em um processamento, maior eficiência na separação e baixo consumo de energia (Kim, 1998).

Processos de separação por membranas como microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e eletrodialise já atingiram um estágio de otimização técnico-econômico que permite competir, em alguns casos com vantagem, com os processos clássicos de separação (Cunha, 2001).

Há diversos estudos na literatura sobre a utilização de poliuretanos para a preparação de membranas densas para aplicação em processos de pervaporação e permeação de gases. No processo de permeação de gases, a mistura gasosa é separada através de uma membrana. A força motriz da separação é a diferença de pressão entre os dois lados da membrana. Essa é uma tecnologia relativamente nova e várias melhorias são esperadas em termos de processo, equipamento, e desenvolvimento de novas membranas, especificamente projetadas para a operação desejada.

3. Objetivos específicos

Esta Dissertação de Mestrado teve como objetivos específicos, o estudo da influência das variáveis reacionais no processo de produção e nas propriedades de dispersões aquosas poliuretânicas; e nos filmes obtidos pelo vazamento dessas dispersões.

4. Materiais e métodos

Todos os produtos químicos, materiais, equipamentos, formulações e metodologias empregadas na produção e caracterização das dispersões aquosas poliuretânicas obtidas para esta dissertação de Mestrado, estão descritos a seguir.

4.1. Produtos químicos

- Ácido dimetilolpropiônico (DMPA) – procedência: Aldrich Chemical Company, Inc.; grau pureza: P.A.; usado como recebido.
- Acetona – procedência: Isofar Indústria e Comércio S.A.; grau pureza: P.A.; usado como recebido.
- Anidrido ftálico - Merck KGaA; grau de pureza: P.A.; usado como recebido.
- Diisocianato de Isoforona (IPDI) – procedência: Hüls, doado pelo Centro Técnico Aeroespacial CTA; grau de pureza: P.A.; usado como recebido.
- Glicerina ou óleo mineral – Comercial; grau de pureza: não exigida; usado como recebido.
- Hidrato de hidrazina (HYD) – procedência: Bayer. A.G.; grau pureza: P.A (solução a 64%); usado como recebido.
- Imidazol - Merck KGaA; grau de pureza: P.A.; usado como recebido.
- Piridina seca – procedência: J.T. Baker; grau de pureza: 0,01% máximo de umidade; usado como recebido.
- Polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB – Liquiflex H) – procedência: Petroflex Indústria e Comércio S.A; grau de pureza: comercial (massa molar - $\bar{M}_n = 2400$ g/mol e número de hidroxilas = 46,17 mg KOH/g); usado como recebido.
- Polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB – Liquiflex P) – procedência: Petroflex Indústria e Comércio S.A; grau de pureza: comercial (massa molar - $\bar{M}_n = 2700$ g/mol e número de hidroxilas = 43,48 mg KOH/g); usado como recebido.
- Polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB – R-45HTLO) – procedência: Sartomer Company; grau de pureza: comercial (massa molar - $\bar{M}_n = 2200$ g/mol e número de hidroxila = 43,48 mg KOH/g); usado como recebido.

- Poli(glicol propilênico) (PPG – Voranol 2120) – procedência: Dow Química S.A.; grau de pureza: comercial (massa molar - $\bar{M}_n = 2000$ g/mol e número de hidroxilas = 50,83 mg KOH/g); usado como recebido.
- Tetra-hidrofurano - Merck KGaA; grau de pureza: P.A. seco (máximo de umidade, 0,01%); usado como recebido.
- Tetra-hidrofurano – Isofar Industria e comércio; grau de pureza: P.A.; usado como recebido.
- Trietilamina (TEA) – procedência: Union Carbide; grau pureza: P.A; usado como recebido.

4.2. Equipamentos

- Agitador mecânico IKA-WERK RW-20
- Analisador de tamanho de partícula Malvern Instruments Zetasizer nano ZS
- Analisador termogravimétrico TA Instruments, TGA 2950 HI-Res
- Balança analítica Sartorius, modelo TE 214S, capacidade de 210g
- Balança semi-analítica BEL, modelo Mark 3500 capacidade 3500,00g
- Balancin modelo USMC Hytronic (United Shoe Machinery Corporation)
- Banho de óleo Fisatom modelo 537, com controle de temperatura
- Cromatógrafo de exclusão por tamanho, Waters 150C
- Dinamômetro Instron com garras pneumáticas, modelo 5565 e célula de carga de 1kN
- Eletrodo combinado Ag. AgCl/KCl 3 M, Brinkmann Instruments Inc.
- Espectrômetro de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier Perkin Elmer modelo Spectrun One
- Estufa a vácuo Heraeus modelo RDT 360, faixa de temperatura de até 150°C
- Manta de aquecimento Fisaton com controle de temperatura
- Metrohm Titrino 702 SM com bureta de 20 mL (análise de hidroxila)
- Micrômetro Sylvac System S 229, type 25mm 0.001/1”
- Paquímetro Mitutoyo Digital modelo CD-6” CS
- Termômetro ASTM 86C, calibrado com precisão na faixa de 75 a 105°C

- Termômetro ASTM 2C IP62C IM76MM, calibrado com precisão na faixa de -5 a 300°C
- Viscosímetro Brookfield LVT com adaptador universal UL, spindle YULA 15

4.3. Procedimento experimental

Todas as dispersões aquosas poliuretânicas produzidas para esta Dissertação de Mestrado seguiram rigorosamente o mesmo critério de obtenção em suas sínteses.

4.3.1. Determinações analíticas

As sínteses das dispersões aquosas de poliuretanos possuem muitas peculiaridades e requerem cuidados quanto às dosagens analíticas a serem feitas antes e durante a reação. O conhecimento das características dos monômeros é muito importante para a precisão dos cálculos e o bom desempenho da síntese.

4.3.1.1. Número de hidroxilas dos polióis

Os polióis foram caracterizados quanto à quantidade de grupos hidroxílicos reativos e disponíveis, expressos em número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) equivalente à quantidade de hidroxilas em 1 grama de amostra (Hepburn, 1991). O número de grupos reativos de um polioliol, número de hidroxilas, deve ser conhecido para que possam ser feitos os cálculos estequiométricos da reação de formação do poliuretano.

O número de hidroxilas é calculado de acordo com a Equação 1:

$$N^{\circ} OH = \frac{56,1 \times 1000}{eq.g. polioliol}$$

Equação 1

onde:

- $N^{\circ} \text{OH}$ = número de hidroxilas do polioliol
- 56,1 = equivalente-grama do KOH
- 1000 = fator de conversão de miligramas para gramas de KOH
- $\text{eq.g.}_{\text{polioliol}}$ = equivalente-grama do polioliol (massa molar/funcionalidade)

Para determinar o número de hidroxilas dos polióis foi utilizado um método interno da Petroflex Indústria e Comércio S.A..

A determinação do número de hidroxilas dos polióis foi feita pelo método da ftalação, que se baseia na reação dos grupos hidroxilas com uma quantidade em excesso de anidrido ftálico em tetra-hidrofurano e piridina, utilizando imidazol como catalisador.

Nessa metodologia, o teor de hidroxila é determinado pela titulação do ácido originado do excesso do anidrido ftálico que foi convertido por hidrólise, e não reagido com as hidroxilas do polioliol. A realização de uma análise em branco, ou seja, sem a presença da amostra determina o valor a ser descontado no cálculo final. Os reagentes devem estar totalmente isentos de umidade para que os resultados possam ser confiáveis. O processo de secagem dos reagentes e preparo das soluções são descritos seguir (Método Petroflex, 2005 A).

Ensaio:

- 1 – 2,5 gramas da amostra foram pesadas com precisão de 0,1 mg, em um erlenmeyer de 125 mL com boca esmerilhada;
- 2 – adicionaram-se 5 mL da solução de anidrido ftálico-THF, por meio de uma pipeta volumétrica;
- 3 – adicionaram-se 5 mL de piridina seca;
- 4 – o condensador e um funil protegido com sílica gel foram conectados ao sistema;
- 5 – o erlenmeyer foi então colocado em um banho de óleo ou de glicerina a 95°C, de modo que a solução ficasse totalmente imersa por 1 hora;
- 6 – posteriormente o funil foi removido e 10 mL de água foram adicionados pelo condensador, cinco minutos após o frasco ter sido removido do banho;
- 7 – adicionaram-se 5 mL de THF pelo condensador, que foi em seguida retirado;

8 – o conteúdo do erlenmeyer foi então transferido cuidadosamente para um copo do titulador titrino, o erlenmeyer foi lavado com mais 45 mL de THF e a amostra foi titulada.

Todas as amostras analisadas para esta Dissertação de Mestrado tiveram suas determinações realizadas em triplicata.

Os cálculos foram realizados empregando-se a Equação 2.

$$N^{\circ} \text{ hidroxila, meqOH}^{-} / g = \frac{(Vb - Va) \cdot N}{m} \quad \text{Equação 2}$$

onde:

- N° = número de hidroxilas em miliequivalente de OH por grama
- Vb = volume em mililitros da solução de KOH alcoólica gasto para titular o branco
- Va = volume em mililitros da solução de KOH alcoólica gasto para titular a amostra
- N = normalidade da solução alcoólica de KOH
- m = massa da amostra, em gramas

Para se obter o resultado da análise expresso em gramas de KOH, o valor encontrado como N° de hidroxilas, meqOH^{-}/g era multiplicado por 56,1, conforme mostrado na Equação 3.

$$N^{\circ} \text{ hidroxila, gKOH} = N^{\circ} \text{ hidroxila, meqOH}^{-} / g \times 56,1 \quad \text{Equação 3}$$

onde:

- N° de hidroxilas, meq KOH = número de hidroxilas em gramas de hidróxido de potássio
- N° de hidroxilas, meq OH = número de hidroxilas em miliequivalentes-grama
- 56,1 = massa molar de hidróxido de potássio

4.3.1.2. Teor de grupamentos diisocianato no prepolímero

O teor teórico de grupamentos diisocianato contido no prepolímero, obtido estequiometricamente a partir dos cálculos de formação do poliuretano, foi obtido de acordo com a Equação 4 (Delpech, 1996; Alves, 1996; Alves, 2002)

$$\%(\text{NCO})_{\text{teórico}} = \frac{(n^{\circ} \text{ eq.g. A} - n^{\circ} \text{ eq.g. B}) \times 42}{m_{\text{prepolímero}}} \times 100$$

Equação 4

onde:

- $\% (\text{NCO})_{\text{teórico}}$ = teor de grupamentos do diisocianato não-reagido
- n° eq.g. A = número de equivalentes-gramas do diisocianato
- n° eq.g. B = número de equivalentes-gramas dos compostos di-hidroxilados
- 42 = equivalente-grama do grupo NCO
- $m_{\text{prepolímero}}$ = massa do prepolímero, em gramas

4.3.1.3. Concentração do extensor de cadeia

O extensor de cadeia tem a função de reagir com os grupos NCO terminais do prepolímero, aumentando a massa molecular das cadeias de poliuretano. A determinação da concentração deste reagente é muito importante para que se possa então, calcular com precisão a quantidade de extensor de cadeia a ser utilizada na reação. Uma quantidade de extensor de cadeia inferior à necessária para reagir com os grupamentos NCO terminais do prepolímero, provavelmente, levará o material a uma posterior reticulação em consequência da presença de grupos NCO residuais, que podem reagir com grupamentos uretânicos, formando ligações alofanato ou com ligações ureicas formando ligações biureto. A concentração de extensor de cadeia acima da requerida pode levar à diminuição da massa molecular, como resultado da reação do excesso do extensor de cadeia com ligações ureicas e uretânicas (Donelly, 1991).

A determinação da concentração do extensor de cadeia foi realizada em triplicata seguindo método padrão usado na indústria, conforme procedimento descrito a seguir.

Ensaio:

- 1 – Foram adicionados 2 g de extensor de cadeia pesados com precisão de 0,1 g, em erlenmeyer de 250 mL;
- 2 – 100 mL de água destilada e deionizada foram adicionados ao mesmo erlenmeyer;
- 3 – indicador azul de bromo fenol a 0,1% em etanol foi gotejado no sistema;
- 4 – a solução foi então titulada com HCl 1N, e o volume gasto foi determinado.

A análise foi feita em triplicata.

A concentração do extensor de cadeia foi determinada com o auxílio da Equação 5:

$$\text{Conc.(\%)} = \frac{V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} \times \text{meq}}{m_{\text{solução}}} \times 100$$

Equação 5

onde:

- Conc.(%) = concentração do extensor de cadeia na solução, em percentagem
- V_{HCl} = volume da solução de HCl 1N gasto na titulação da amostra, em mililitros
- N_{HCl} = normalidade da solução de HCl
- meq = miliequivalente-grama do extensor de cadeia
- $m_{\text{solução}}$ = massa da solução, em gramas

4.3.2. Montagem da aparelhagem

Todas as dispersões aquosas poliuretânicas foram produzidas em um reator de vidro tipo kettle com capacidade de 500 mL, provido de agitador mecânico, com controle de temperatura feito por termômetro calibrado. O reator e o agitador foram fixados em um suporte de modo que permitisse a estabilidade do conjunto sob a forte vibração provocada pela agitação vigorosa, necessária à síntese. Os polióis foram pesados diretamente no reator, antes da fixação no suporte. Os demais reagentes foram adicionados ao sistema reacional por uma boca de alimentação com o auxílio de um funil. O aquecimento foi feito por meio de uma manta elétrica. O resfriamento foi realizado com banho de água fria e gelo. A Figura 17 mostra uma representação esquemática da aparelhagem empregada na realização das sínteses realizadas neste Trabalho.

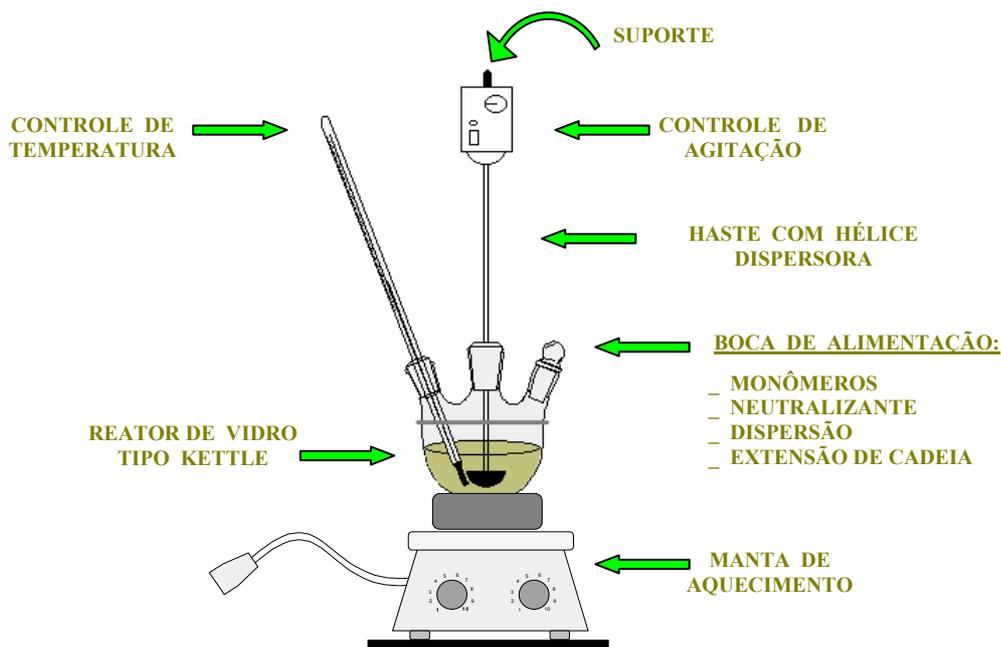


Figura 17 - Representação esquemática da aparelhagem usada na produção das dispersões poliuretânicas estudadas

4.3.3. Secagem dos monômeros

A ausência de água na síntese do prepolímero é de suma importância para a eficácia do processo de produção das dispersões aquosas poliuretânicas. A presença de umidade no sistema é suficiente para impedir a polimerização ou gerar perdas devido à ocorrência de reticulação provocada pelas ligações biureto e/ou alofanato que, mesmo em pequenas quantidades, são suficientes para alterar as propriedades do produto desejado.

Neste Trabalho, a secagem dos monômeros di-hidroxilados foi realizada diretamente no reator a uma temperatura em torno de 90°C por, aproximadamente, 45 minutos, antes da adição do diisocianato.

4.3.4. Síntese do poliuretano disperso em água

O método de síntese dos poliuretanos em dispersão aquosa, seguiu quatro etapas distintas: síntese do prepolímero, neutralização dos grupos carboxílicos (derivados do ácido dimetilpropiónico), dispersão em água e extensão de cadeia.

4.3.4.1. Síntese do prepolímero

A síntese do prepolímero resultou da reação dos polióis (PPG + HTPB) e do ácido dimetilolpropiônico (DMPA) (monômero gerador de sítios iônicos) com o diisocianato de isoforona (IPDI). As sínteses foram realizadas, respeitando as diferentes combinações de monômeros, conforme o planejamento das formulações, descrita no item 4.3.5. desta Dissertação de Mestrado. As reações foram conduzidas em temperatura em torno de 100°C, por cerca de 1 hora, com velocidade de agitação inferior a 1000 rpm. Posteriormente as carboxilas, oriundas do DMPA, foram neutralizadas com trietilamina (TEA), a uma temperatura inferior a 45°C, por 30 min, com velocidade de agitação inferior a 1000 rpm. Estudos anteriores mostraram que não ocorreram alterações significativas nas características do produto final se a polimerização fosse conduzida em atmosfera não inerte (Alves, 1996; Alves, 2002). Dessa forma, as sínteses dos prepolímeros foram realizadas em presença de ar.

4.3.4.2. Dispersão em água e extensão de cadeia

A dispersão em água da massa polimérica foi realizada em temperatura inferior a 30°C. A agitação foi aumentada, proporcionalmente à quantidade de água adicionada, até velocidade em torno de 2000 rpm, e foi mantida nesse valor por aproximadamente 40 minutos. Em seguida, foi realizada a extensão de cadeia por meio de reação do prepolímero com hidrazina, por 30 minutos, a uma temperatura inferior a 30°C. Sendo a reação com a hidrazina muito exotérmica, a adição do extensor de cadeia teve que ser realizada gota-a-gota, de modo que se pudesse manter o controle da temperatura dentro do limite desejado.

4.3.5. Formulações estudadas

As dispersões obtidas neste Trabalho foram produzidas por processo em duas etapas pelo método do prepolímero, em massa. A primeira etapa da síntese foi conduzida em duas sub-etapas distintas: síntese do prepolímero e neutralização das carboxilas derivadas do DMPA. Os monômeros utilizados na primeira etapa foram: poli(glicol propilênico) (PPG), polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB), ácido dimetilolpropiônico (DMPA) e diisocianato de isoforona (IPDI). Na segunda etapa, foi feita a dispersão da

massa polimérica em água seguida da extensão de cadeia por meio de reação com hidrazina (HYD).

Todas as formulações das dispersões poliuretânicas estudadas foram feitas em, pelo menos, duplicata e avaliadas, quanto às características das dispersões, e às propriedades mecânicas nos filmes produzidos a partir dessas dispersões.

Para assegurar a confiabilidade de todos os resultados, as composições foram calculadas por equivalentes-grama (eq.g.), mantendo fixo o percentual dos compostos di-hidroxiados, respeitando os valores previamente determinados em cada estudo.

Três estudos foram realizados nesta Dissertação de Mestrado, visando a produção de dispersões aquosas poliuretânicas, em ausência de catalisadores e de solventes. Foram produzidas 23 diferentes formulações, que estão descritas a seguir.

- 1º Estudo (E1) ⇒ A proposta do Estudo 1 foi a obtenção de dispersões aquosas poliuretânicas com alvo de sólidos totais de 35%, utilizando razão NCO/OH igual a 2, ou seja, razão entre o número de equivalentes-grama do diisocianato (IPDI) e o número de equivalentes-grama total dos compostos di-hidroxiados (PPG + HTPB + DMPA). A composição dos reagentes di-hidroxiados foi feita de modo a manter o percentual de equivalentes-grama fixo, sendo 70% em equivalentes-grama de ácido dimetilolpropiônico e 30% em equivalentes-grama de polióis, ou seja, misturas de PPG e HTPB. Na mistura dos polióis, ocorreu variação no teor e tipo de HTPB usado nas formulações. Foram empregados percentuais de 0%, 10% e 30% de HTPB na relação com o PPG, calculados com base no número de equivalentes-grama. Foram usados dois diferentes tipos de HTPB, um de massa molar 2700 (Liquiflex P) e outro de massa molar mais baixa, 2400 (Liquiflex H). A Figura 18 mostra uma representação esquemática das sínteses do Estudo 1. A Tabela 5 mostra as variações nas formulações das sínteses realizadas nesse estudo.

- 2º Estudo (E2) ⇒ A proposta do Estudo 2 foi a obtenção de dispersões aquosas poliuretânicas com alvo de sólidos totais de 35%, utilizando diferentes razões NCO/OH (2, 3 e 4). A composição dos compostos di-hidroxiados foi feita de modo a manter o percentual de equivalentes-grama fixo, em duas diferentes relações. Uma com 70% em equivalentes-grama de ácido dimetilolpropiônico e 30% em equivalentes-grama de polióis (PPG e HTPB) e outra, com 50% em equivalentes-grama de ácido dimetilolpropiônico e 50% em equivalentes-grama de polióis (PPG e HTPB). Na mistura dos polióis, o teor de HTPB foi fixado em 30% na relação com o PPG, calculado com base no número de

equivalentes-grama. O tipo de HTPB também foi variado. Foram empregados dois produtos similares de uso comercial, obtidos por processos industriais diferentes (Liquiflex H de massa molar 2400 e R-45HTLO de massa molar 2200). A Figura 19 mostra uma representação esquemática das sínteses do Estudo 2. A Tabela 6 mostra as variações nas formulações das sínteses realizadas nesse estudo.

- 3º Estudo (E3) ⇒ A proposta do Estudo 3 foi a obtenção de dispersões aquosas poliuretânicas com alvo de sólidos totais de 45% e 50%, utilizando formulações já testadas no Estudo 2. As formulações escolhidas, foram aquelas com o mais alto teor percentual de polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) devido a sua natureza altamente hidrofóbica. A obtenção de dispersões aquosas poliuretânicas com essas formulações, nas condições de síntese estudadas nesse Trabalho, abre caminho para estudos com outros monômeros de cadeia hidrofóbica para a produção de dispersões com alto teor de sólidos totais. As dispersões obtidas neste Estudo foram avaliadas somente quando às suas características físicas. A Tabela 7 mostra as variações nas formulações das sínteses realizadas nesse estudo.

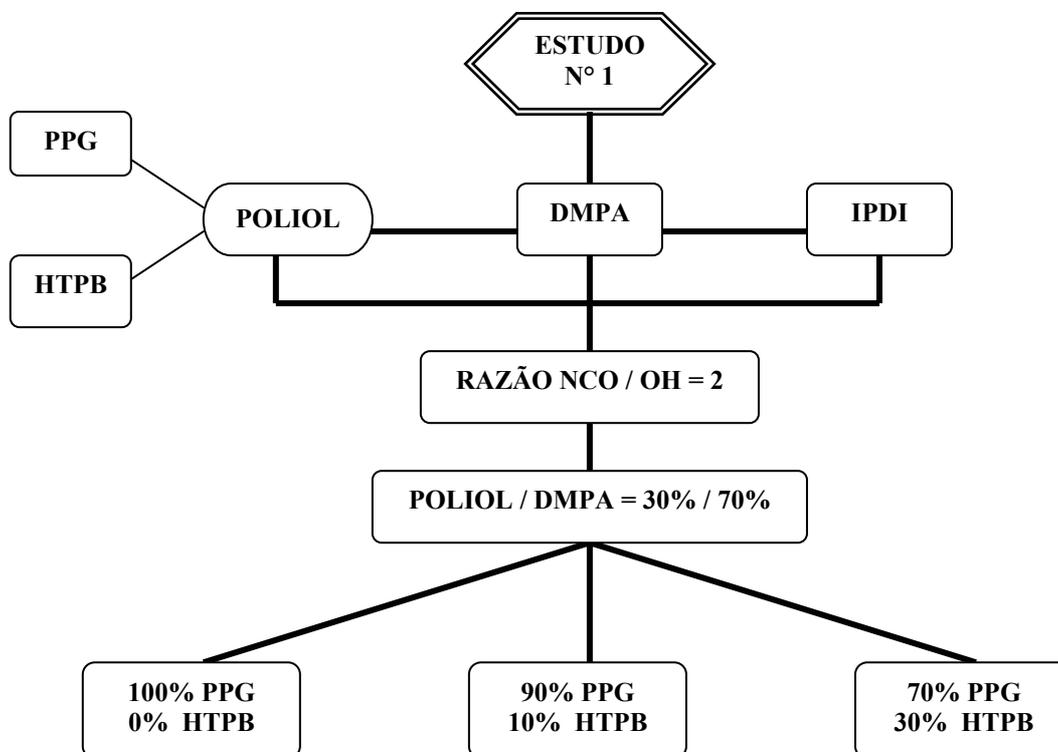


Figura 18 - Representação esquemática das sínteses realizadas no Estudo 1

Tabela 5 – Formulações das sínteses realizadas no Estudo 1

Código da Síntese	Relação DMPA / POLIOL *	Relação PPG / HTPB	Tipo HTPB	Razão NCO / OH
E1	70% / 30%	100 / 0	---	2
E1	70% / 30%	70 / 30	Liquiflex P	2
E1	70% / 30%	90 / 10	Liquiflex P	2
E1	70% / 30%	70 / 30	Liquiflex H	2
E1	70% / 30%	90 / 10	Liquiflex H	2

* POLIOL – poli(glicol propilênico) (PPG) + polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB)

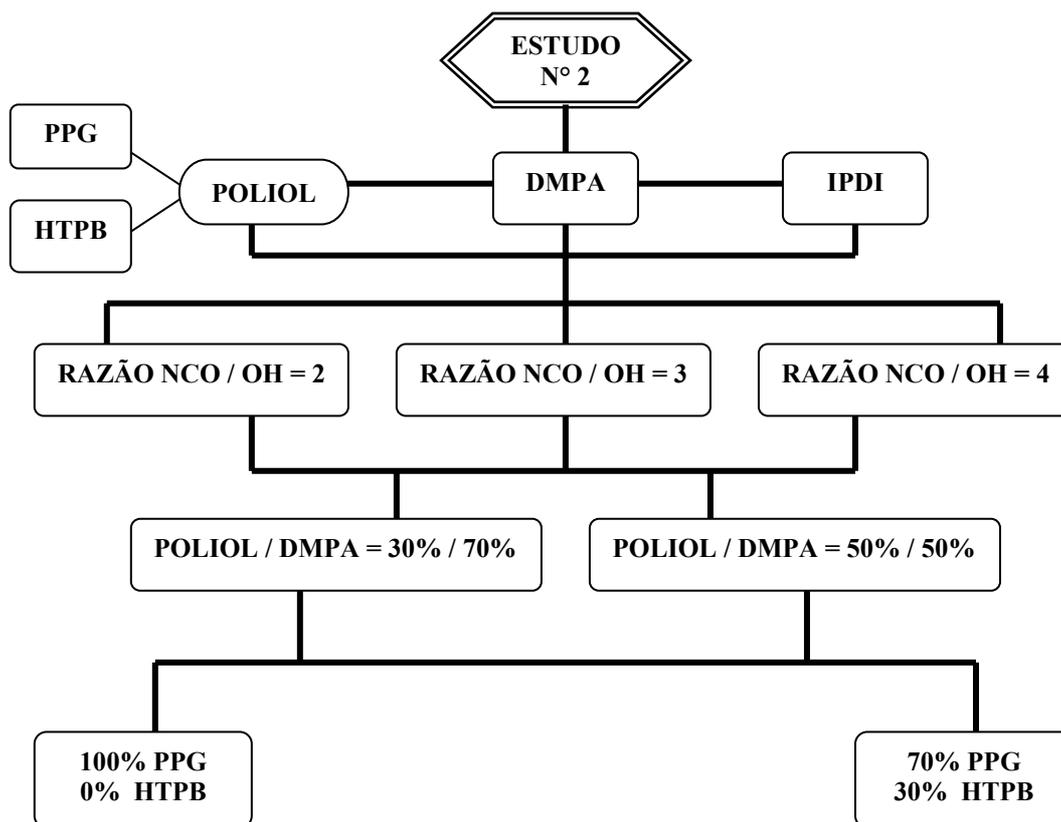


Figura 19 - Representação esquemática das sínteses realizadas no Estudo 2

Tabela 6 – Formulações das sínteses realizadas no Estudo 2

Código da Síntese	Relação DMPA / POLIOL *	Relação PPG / HTPB	Tipo HTPB	Razão NCO / OH		
				2	3	4
E2	70% / 30%	100 / 0	---	2	3	4
E2	70% / 30%	70 / 30	Liquiflex H	2	3	4
E2	70% / 30%	70 / 30	R-45HTLO	2	3	4
E2	50% / 50%	100 / 0	---	2	3	4
E2	50% / 50%	70 / 30	Liquiflex H	2	3	4
E2	50% / 50%	70 / 30	R-45HTLO	2	3	4

* POLIOL – poli(glicol propilênico) (PPG) + polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB)

Tabela 7 – Formulações das sínteses realizadas no Estudo 3

Código da Síntese	Relação DMPA / POLIOL *	Sólidos Totais (%)	Relação PPG / HTPB	Tipo HTPB	Razão NCO / OH		
					2	3	4
E3	70% / 30%	45	70 / 30	Liquiflex H	2	3	4
E3	70% / 30%	50	70 / 30	Liquiflex H	2	3	4

* POLIOL – poli(glicol propilênico) (PPG) + polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB)

4.3.6. Cálculos estequiométricos

A precisão na determinação das massas dos monômeros e reagentes usados na produção de dispersões aquosas poliuretânicas é de fundamental importância para a eficácia na obtenção de uma formulação estável.

As massas do agente neutralizante, do extensor de cadeia e da água foram calculadas com base na massa teórica do prepolímero. A Tabela 8 apresenta dados importantes, que foram usados nos cálculos de determinações estequiométricas dos monômeros e reagentes.

Tabela 8 – Dados utilizados nos cálculos estequiométricos

Reagentes / Monômeros	Propriedades		
	Massa molar	eq.g.	Nº hidroxila (%)
Diisocianato de isoforona (IPDI)	222	111	—
Poli(glicol propilênico) (PPG)	2000	—	50,83
Liquiflex H (HTPB)	2400	—	46,17
Liquiflex P (HTPB)	2700	—	43,48
R-45HTLO (HTPB)	2200	—	43,48
Ácido dimetilolpropiônico (DMPA)	134	67	—
Trietilamina (TEA)	101	101	—
Hidrazina (HYD)	32	16	—

A seguir são apresentados os cálculos utilizados para determinar as massas empregadas nas sínteses das dispersões poliuretânicas. A determinação da massa, dos componentes das sínteses, está diretamente relacionada ao número de equivalentes-grama de forma proporcional.

➤ Número de equivalentes-grama de um composto é dado pela Equação 6.

$$n^{\circ} eq.g. = \frac{m}{eq.g.}$$

Equação 6

onde:

- $n^{\circ} eq.g.$ = número de equivalentes-grama
- m = massa do reagente, em grama
- $eq.g.$ = equivalentes-grama do reagente

➤ Determinação da razão entre o número de equivalentes-grama do diisocianato e o número de equivalentes-grama total dos compostos di-hidroxilados (PPG/HTPB/DMPA) foi obtida pela Equação 7.

$$NCO / OH = \frac{n^{\circ} eq.g. diisocianato}{n^{\circ} eq.g. di-hidroxilados}$$

Equação 7

onde:

- NCO/OH = razão entre diisocianato/compostos di-hidroxiados
- n° eq.g.diisocianato = n° eq.g. do diisocianato
- n° eq.g.di-hidroxiados = n° eq.g. total dos compostos di-hidroxiados

As proporções fixadas e apresentadas no item 4.3.5 para as várias formulações estudadas, deram origem às diferentes dispersões poliuretânicas.

- Determinação do teor de grupamentos teóricos de NCO terminais (% NCO teórico) conforme descrito no item 4.3.1.2.
- Determinação da massa do agente de neutralização (TEA) das carboxilas do DMPA, segundo a Equação 8.

$$m_{TEA} = \frac{m_{DMPA}}{mol_{DMPA}} \times mol_{TEA}$$

Equação 8

onde:

- m_{TEA} = massa do agente de neutralização, em gramas
- m_{DMPA} = massa do DMPA (agente gerador de sítios iônicos), em gramas
- mol_{DMPA} = mol do DMPA (134)
- mol_{TEA} = mol da trietilamina (101)

- Determinação da massa do extensor de cadeia foi determinada segundo a Equação 9.

$$m_{ext} = \frac{\%(NCO)_T \times m_{pp} \times eq.g..ext}{42 \times conc.ext}$$

Equação 9

onde:

- m_{ext} = massa da solução do extensor de cadeia, em gramas
- $\%(NCO)_T$ = percentual teórico de grupamentos de NCO
- m_{pp} = massa do prepolímero, em gramas (polióis + IPDI + DMPA)

- eq.g._{ext} = equivalente-grama do extensor de cadeia
- 42 = massa molar do grupamento NCO
- conc._{ext} = concentração do extensor de cadeia

➤ A massa de água destilada e deionizada que foi adicionada ao prepolímero neutralizado, para a obtenção das dispersões aquosas com teores de sólidos conforme percentuais definidos nos Estudos propostos no item 4.3.5. foi obtida segundo a Equação 10.

$$m_{H_2O} = \left(\frac{\sum \text{sólidos} \times 100}{\%S.T.} \right) - \sum \text{sólidos}$$

Equação 10

onde:

- m_{H_2O} = massa de água adicionada, em gramas
- $\sum \text{sólidos}$ = massa de polióis + IPDI + DMPA + TEA + HYD, em gramas
- % S.T. = percentual de sólidos totais desejado

4.3.7. Técnica de obtenção de filmes a partir das dispersões

Todas as dispersões aquosas poliuretânicas produzidas foram vazadas em superfície de alumínio para avaliar de forma simples, visualmente, a ocorrência ou não de aderência à superfície. Os filmes empregados na determinação das propriedades mecânicas foram produzidos por vazamento da dispersão em placas de vidro revestidas com teflon. Nas laterais da placa, barreiras formadas por lâminas de vidro impediam o escoamento da dispersão vazada para fora do molde, e promoviam a formação de filmes com espessuras controladas, de acordo com o volume de dispersão adicionado ao molde. Os filmes produzidos para esta Dissertação de Mestrado foram obtidos com dimensões de 15 cm x 15,5 cm, e espessuras na faixa de 0,20 mm a 0,35 mm. A Figura 20 apresenta a foto do molde construído para a formação de filmes, e a Figura 21 apresenta a foto de um filme produzido para determinação das propriedades mecânicas.

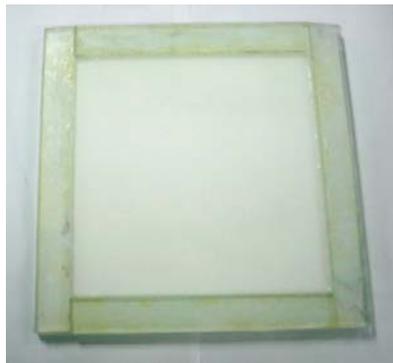


Figura 20 – Molde usado para formação dos filmes



Figura 21 – Filme pronto para determinação das propriedades (corpos de prova)

4.4. Caracterização

Os monômeros de baixa massa molecular (DMPA e IPDI) foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e estabilidade térmica por termogravimetria (TG). Os polióis (PPG e HTPB) foram caracterizados por FTIR, SEC e TG. As dispersões aquosas poliuretânicas foram caracterizadas quanto ao teor de sólidos totais, tamanho médio de partícula e viscosidade Brookfield. Os filmes de poliuretano, obtidos por vazamentos das dispersões, foram caracterizados por FTIR, TG, propriedades mecânicas, e quanto à aparência visual e de aderência a superfícies de alumínio, teflon e polietileno.

4.4.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é um dos métodos analíticos mais utilizados na química de polímeros para determinação de estruturas moleculares.

O método baseia-se na emissão de radiação eletromagnética na região do infravermelho sobre a amostra. A interação da radiação com as moléculas poliméricas provoca movimentos variados por absorção de parte da energia incidente. Na prática, o equipamento separa uma molécula poliatômica em várias partes, como se fossem

moléculas diatômicas, e analisa cada pedaço de forma independente. A análise do processo de interação entre radiação eletromagnética e a matéria é o que se chama de espectroscopia, e o espectro é o registro dessa interação. Um equipamento que obtém o registro das bandas do espectro vibracional é um espectômetro de infravermelho. Esse equipamento é composto de uma fonte policromática, uma lâmpada, que emite radiação na faixa de interesse, a região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) (Oliveira, 2001). A faixa de maior utilidade para a caracterização de moléculas orgânicas está situada entre 4000 e 600 cm^{-1} (Avram, 1990).

Neste Trabalho a calibração do aparelho foi efetuada com filme de poliestireno padrão. Os monômeros, polióis e diisocianatos foram analisados após a formação de filme sobre célula de Irtran (seleneto de zinco). As dispersões aquosas poliuretânicas foram também caracterizadas após a formação de filme sobre célula de Irtran. O ácido dimetilolpropiônico (DMPA), sólido, foi caracterizado diretamente no equipamento com auxílio do acessório UATR (Universal Attenuated Total Reflectance) (Petroflex, 2005 C). A Figura 22 mostra uma fotografia do equipamento de infravermelho usado nas caracterizações.



Figura 22 – Espectrômetro de absorção na região do infravermelho FTIR, Perkin Elmer modelo Spectrun One

4.4.2. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

A cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), também conhecida por cromatografia de permeação por gel (GPC), é um dos métodos mais utilizados para a determinação de massa molar e distribuição de massa molar de polímeros. Com essa

técnica, é possível determinar simultaneamente a massa molar numérica média, a massa molar ponderal média e a distribuição do peso molecular.

A análise SEC consiste em injetar uma solução polimérica que passa pelo sistema de colunas do cromatógrafo. As moléculas são arrastadas pela fase móvel na coluna (THF). As moléculas de maior tamanho não conseguem penetrar ou se difundir nos poros do recheio da coluna, sendo totalmente excluídas dos poros, ganhando maior velocidade que as moléculas de tamanho menor, que possuem maior retenção devido à penetração nos poros da coluna. Por serem maiores, essas moléculas atravessam a coluna cromatográfica antes das de menor tamanho.

O equipamento utilizado neste Trabalho era constituído de um conjunto de 6 colunas Styragel de diferentes porosidades (uma coluna de 500 Å, uma de 103 Å, duas de 104 Å e duas de 105 Å), e foi calibrado com um padrão de polibutadieno de baixa massa molar. As condições do equipamento para análise foram: 30°C no forno das colunas e no detector, vazão de 1mL/min e tempo de análise de 60 min.

Os monômeros (PPG e HTPB) foram preparadas para caracterização segundo o método descrito a seguir: 0,025 g de amostra foi pesado em balão volumétrico de 25 mL, que foi avolumado com tetra-hidrofurano (THF) e deixado para dissolver por um período de 12 horas. Não havendo formação de gel na solução, 5 mL da solução eram retirados com auxílio de uma seringa e filtrados em um unidade filtrante descartável de 0,45 µm, sendo em seguida, transferidos para um frasco próprio para análise de cromatografia, e em seguida injetados no equipamento (Petroflex, 2005 D).

A Figura 23 mostra o cromatógrafo de exclusão por tamanho usado nas determinações massa molecular.



Figura 23 – Cromatógrafo de exclusão por tamanho (SEC) Waters – 150C

4.4.3. Determinação de sólidos totais

O teor de sólidos ou sólidos totais de uma solução ou de uma dispersão polimérica indica a quantidade de material sólido que formará um filme, após a evaporação do meio volátil. Esse parâmetro é importante quando se trata da aplicação da dispersão como revestimento. É importante também na determinação da perda de massa ocorrida no processo de polimerização pela aderência do material à parede do reator e na haste do agitador.

O procedimento, usado para determinar os teores de sólidos totais das dispersões aquosas, produzidas para esta Dissertação de Mestrado, foi escolhido dentre três diferentes metodologias testadas com a finalidade de avaliar a que apresentava menor variabilidade. Foram feitas cinco determinações para cada uma das metodologias testadas, cujos resultados estão apresentados na Tabela 9. Os métodos são descritos detalhadamente a seguir.

➤ Métodos testados

I – Cerca de 1 grama das dispersões foi pesado em cápsulas de alumínio (previamente taradas) com precisão de 0,001g e deixado para secar de forma natural, por um período de sete dias, até a formação de um filme uniforme. Foi então repesado e o teor de sólidos totais foi calculado.

II – Cerca de 1 grama das dispersões foi pesado em cápsulas de alumínio (previamente taradas) com precisão de 0,001g e colocado em estufa a 105°C, por 1 hora, e, posteriormente, transferido para um dessecador. Após esfriamento por cerca de 15 minutos foi repesado e o teor de sólidos totais foi calculado (ASTM D 1417).

III – Cerca de 1 grama das dispersões foi pesado em cápsulas de alumínio (previamente taradas) com precisão de 0,001g, em cada sistema foi acrescentado um volume de 3 mL de acetona P.A.. Após aproximadamente 15 horas, as cápsulas foram então colocadas em estufa a vácuo (200 mm/Hg), a 60°C, por 4 horas. Em seguida, foram transferidas para um dessecador e, após esfriamento por cerca de 15 minutos, foram pesadas e o teor de sólidos totais foi calculado.

O tempo de permanência na estufa foi previamente definido em 4 horas em um teste de avaliação, no qual uma amostra foi pesada de hora em hora até peso constante. Pôde-se determinar que na terceira e na quarta hora ocorreu estabilização das massas, com conseqüente reprodutibilidade de resultados.

Tabela 9 – Resultados de sólidos totais em diferentes métodos

Cápsulas	Método I	Método II	Método III
1	33,5	32,9	32,1
2	32,8	32,7	32,2
3	33,4	33,0	32,2
4	32,9	32,5	32,1
5	33,0	32,8	32,0

O percentual de sólidos totais das dispersões aquosas poliuretânicas, estudadas nesta Dissertação de Mestrado, foi determinado pelo método III, que, além de ter apresentado uma maior reprodutibilidade, apresentou valores ligeiramente inferiores, provavelmente em decorrência das condições mais severas aplicadas ao método, porém, não o suficiente para a ocorrência de degradação ou perda de massa polimérica. Todas as determinações de sólidos totais produzidas neste Trabalho foram realizadas em duplicata. Os cálculos foram feitos aplicando-se a Equação 11.

$$S.T.(%) = \frac{m_{CR} - m_C}{m_{CA} - m_C} \times 100$$

Equação 11

onde:

- S.T. (%) = percentual de sólidos totais da dispersão aquosa
- m_{CR} = massa da cápsula de alumínio + resíduo, em gramas
- m_{CA} = massa da cápsula de alumínio + amostra, em gramas
- m_C = massa da cápsula de alumínio vazia, em gramas

4.4.4. Determinação do tamanho médio de partícula (DLS)

O tamanho médio de partícula das dispersões aquosas foi determinado por meio do equipamento Zetasizer Nano ZS que realiza as medições de tamanho de partícula usando um processo denominado de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), também conhecido por Espectroscopia de Correlação de Fóton (PCS). Esta técnica mede o movimento Browniano e o relaciona ao tamanho de partícula, através da análise da intensidade da flutuação da luz espalhada pelas partículas. Este sistema permite a detecção de tamanhos de partículas em níveis de alta sensibilidade, na faixa de 0,6 nm a 6 μ m (Manual Malvern, 2005).

As medidas de tamanho médio de partícula (TMP) das dispersões aquosas produzidas para este Trabalho foram levadas à diluição infinita com água destilada. Não foi possível adotar o mesmo procedimento de diluição para todas as dispersões devido à grande variedade de formulações estudadas, que resultou em diferentes concentrações nas amostras. A diluição da amostra somente era considerada adequada quando o equipamento apresentava leitura de aproveitamento acima de 90%. A Figura 24 mostra uma fotografia do equipamento usado para determinar o tamanho médio de partícula das dispersões poliuretânicas.



Figura 24 – Analisador de tamanho de partícula Malvern - Zetasizer nano ZS

4.4.5. Determinação da viscosidade Brookfield

A viscosidade Brookfield é uma determinação dinâmica avaliada pela rotação de uma haste em uma amostra fluida a uma dada velocidade, em que é determinada a taxa de cisalhamento. O instrumento possui um torque único, que não varia com a velocidade escolhida ou com o modelo do equipamento. O esforço rotacional, medido através dos sensores (hastes) imersos na amostra fluida, é visualizado em um dial, e posteriormente convertido para viscosidade através do uso de uma tabela com valores constantes (fatores) para cada combinação de haste/velocidade (Brookfield Engineering, 1999).

A viscosidade das dispersões aquosas poliuretânicas produzidas neste Trabalho foram avaliadas em um viscosímetro Brookfield LVT, utilizando um spindle yula 15 com um adaptador UL universal, a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. O equipamento foi calibrado com padrão de viscosidade conhecida conforme instrução do fabricante. A velocidade ou taxa de cisalhamento não pôde ser fixada porque as várias composições estudadas apresentaram diferentes viscosidades. Foi necessário que se fizesse o ajuste da velocidade para obtenção da leitura dentro da escala ou dentro dos limites aceitáveis, eliminando a margem de erro. As Figuras 25 A e B mostram fotografias do viscosímetro Brookfield LVT (análogo) e, a Figura 25 C mostra o conjunto: adaptador universal UL e o spindle yula 15.



A – Viscosímetro Brookfield LVT



B – Detalhe da escala do viscosímetro Brookfield LVT



C – Conjunto com adaptador UL e spindle yula 15

Figura 25 – Equipamento usado para determinar a viscosidade dinâmica

4.4.6. Termogravimetria

A termogravimetria baseia-se na medida de variação de massa de uma amostra em função da variação de temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). A variação na massa da amostra pode estar relacionada à decomposição do material ou à volatilização de substâncias de baixa massa molecular. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comumente usado para sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, com elevação da temperatura a velocidades na faixa de 5 a 10°C / min (Lucas, 2001).

Não é possível através dessa metodologia determinar que molécula ou que parte da molécula volatilizou. O equipamento não identifica estruturas moleculares. As variações indicam perda de massa, porém, é possível determinar de forma quantitativa (percentual), a que temperatura se inicia a degradação do material e em quantos estágios ela ocorre.

Neste Trabalho, a calibração do equipamento foi feita com padrão de alumínio. Em seguida as determinações com os monômeros e os poliuretanos, foram realizadas. Os monômeros foram pesados diretamente nos cadinhos de análise. Os filmes poliuretânicos foram obtidos por vazamentos das dispersões. A partir dos filmes formados foram retiradas amostras para determinação da estabilidade térmica.

A quantidade de amostra usada para as análises variou de 5 a 10 mg. As análises foram realizadas nas seguintes condições: atmosfera de nitrogênio com vazão constante de 60 mL/min, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, e faixa de temperatura de 25 a 600°C (Petroflex, 2005 D). A Figura 26 mostra uma fotografia do analisador termogravimétrico utilizado neste Trabalho.



Figura 26 – Analisador termogravimétrico TGA 2950 HI-Res

4.4.7. Determinação das propriedades mecânicas

As determinações das propriedades mecânicas dos poliuretanos produzidos neste Trabalho foram conduzidas utilizando uma adaptação da metodologia padrão internacional ISO 37 no que diz respeito à espessura do corpo de prova. Contudo, a medida da espessura é parte integrante do cálculo para obtenção dos resultados desejados, o que torna os valores obtidos confiáveis.

As propriedades mecânicas de um material polimérico são muito importantes para determinar a resistência do produto estudado. O teste mais utilizado é a resistência à tração. Esses testes são realizados em corpos de prova com dimensões definidas, que são estirados até o rompimento. Esses testes correlacionam parâmetros como a tensão e a deformação sofrida pelo corpo de prova, e a partir dos dados de tensão versus deformação, outras informações importantes, como alongamento na ruptura e módulo na elasticidade, podem ser obtidas (ISO 37).

Após a preparação do filme, cinco corpos de prova foram cortados com cunho cortador tipo II, conforme determinado na metodologia ISO 37. Em seguida, foram medidas as espessuras dos corpos de prova com auxílio de um micrômetro. A Figura 27 mostra o desenho do corpo de prova segundo a metodologia ISO 37. A Tabela 10 apresenta as dimensões exigidas para os três tipos de corpos de prova que podem ser usados.

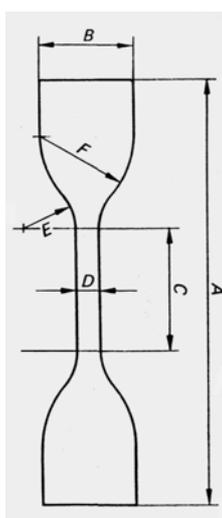


Figura 27 - Corpo de prova conforme metodologia ISO

Tabela 10 – Dimensões e tipos de corpos de prova

Dimensões		Tipo I	Tipo II	Tipo III
		mm	mm	mm
A	Comprimento total (mínimo)	115	75	35
B	Largura nas extremidades	25 ± 1	12,5 ± 1	6 ± 0,5
C	Comprimento da porção estreita	33 ± 2	25 ± 1	12 ± 0,5
D	Largura da porção estreita	6 ± 0,4	4 ± 0,1	2 ± 0,1
E	Raio pequeno	14 ± 1	8 ± 0,5	3 ± 0,1
F	Raio grande	25 ± 2	12,5 ± 1	3 ± 0,1
-	Espessura	2 ± 0,2	2 ± 0,2	1 ± 0,1

As análises foram realizadas em um dinamômetro Instron modelo 5565 com célula de carga de 1kN, velocidade de deslocamento das garras de 500 mm/min e espaçamento entre as marcas de 25 mm. A espessura dos corpos de prova variaram de 0,20 a 0,35 mm. Os resultados considerados foram a média de cinco determinações, calculadas diretamente pelo equipamento. Os cálculos inseridos no equipamento para determinação da tensão de ruptura e alongamento na ruptura são apresentados detalhadamente a seguir nas Equações 12 e 13 (Petroflex, 2005 B):

➤ Resistência à tração:

$$TR = \frac{L}{\ell \times e}$$

Equação 12

Onde:

- TR = tensão de ruptura
- L = tensão aplicada
- ℓ = largura da porção estreita do corpo de prova (letra D)
- e = espessura do corpo de prova

➤ Alongamento na ruptura:

$$AR = \frac{df - di}{di} \times 100$$

Equação 13

Onde:

- AR = alongamento na ruptura, em %
- df = distância final entre as marcas, em mm
- di = distância inicial entre as marcas, em mm

A Figura 28 mostra uma fotografia do dinamômetro Instron modelo 5565, usado para determinação das propriedades mecânicas dos poliuretanos. As Figuras 29 A e 29 B mostram fotografias do cunho usado para o corte dos corpos de prova, segundo metodologia padrão ISO 37.



Figura 28 – Dinamômetro usado para determinação das propriedades mecânicas



A – Vista frontal



B – Vista lateral

Figura 29 – Cunho usado para corte dos corpos de prova

4.4.8. Características gerais

Neste Trabalho, foram observadas as características visuais das dispersões, dos filmes obtidos por vazamento das dispersões, e as características de adesão dos filmes formados por vazamento das dispersões sobre superfícies de alumínio, polietileno e teflon.

As características visuais observadas a partir das dispersões foram quanto à estabilidade da dispersão, após um período de 7 e de 40 dias de estocagem.

As características visuais dos filmes foram avaliadas diretamente nas películas produzidas para as determinações das propriedades mecânicas. As características observadas foram: cor, opacidade e flexibilidade dos filmes, que serão apresentadas no item revestimento. A escolha para a avaliação dessas características nos filmes produzidos para determinação das propriedades mecânicas foi feita, porque quando os filmes são muito finos, como os produzidos em superfície de polietileno, não é possível observar o amarelecimento do material.

As características de adesão foram avaliadas após vazamento de pequena porção da dispersão em superfícies de alumínio e de polietileno. As características de adesão, em

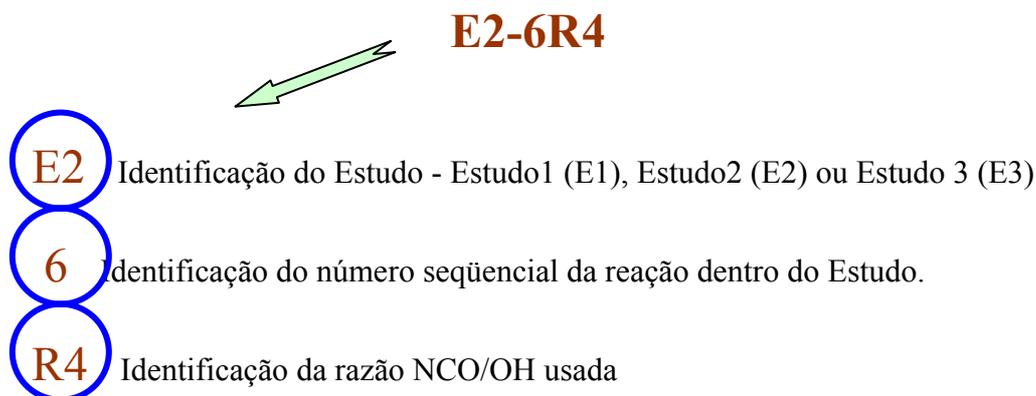
superfície de teflon, foram observadas diretamente nos filmes produzidos para determinação das propriedades mecânicas, cujo molde era revestido com teflon.

5. Resultados e discussão

Os resultados obtidos neste Trabalho serão apresentados e discutidos segundo a ordem descrita a seguir:

- Monômeros
- Dispersões aquosas
- Filmes
- Revestimentos

Foram realizadas 52 preparações de dispersões aquosas poliuretânicas, com 23 diferentes formulações que foram divididas em 3 estudos. Os resultados estão organizados por Estudo dentro do item discutido. As sínteses foram codificadas de forma que se pudesse visualizar o Estudo, a seqüência e a razão NCO/OH utilizada. Segue demonstração:



5.1. Monômeros

Os polióis (PPG e HTPB) foram avaliados quanto ao número de hidroxilas e foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e estabilidade térmica por termogravimetria (TG). Os monômeros de baixa massa molecular (DMPA e IPDI) foram caracterizados por FTIR e TG.

5.1.1. Determinação do número de hidroxilas dos polióis

O número de hidroxilas (Nº OH) dos polióis utilizados neste Trabalho foram determinados conforme descrito no item 4.3.1.1., sendo todas as determinações feitas em triplicata, conforme orientação da metodologia utilizada. Segundo essa metodologia, para que os resultados possam ser considerados confiáveis, não pode haver diferença maior que 0,009 meq/g entre pelo menos dois resultados das três determinações realizadas. Os resultados apresentados são médias de, pelo menos, duas determinações. A Tabela 11 apresenta os valores dos números de hidroxilas obtidos para este Trabalho e os valores típicos informados pelos fabricantes (Dow Chemical, 2006; Sartomer, 2006).

O valor do número de hidroxilas obtido para o polioli Liquiflex H está coerente com o seu valor típico. O polioli Liquiflex P apresentou uma variação de 4,5 % em relação a seu valor típico. Segundo o fabricante, o produto se encontra dentro da especificação para qual foi produzido.

Os demais monômeros apresentaram valores de número de hidroxilas distantes dos valores típicos fornecidos pelos fabricantes. Para o polioli R-45HTLO, a variação em relação ao valor típico foi de 8,3 % e para poli(glicol propilênico) a variação foi de 10,1 %. As causas que podem explicar essas variações percentuais devem ser levadas em consideração: 1) diferença entre a metodologia de análise usada neste Trabalho e a metodologia usada pelo fabricante para determinar os valores típicos; 2) possibilidade do produto ter sido produzido com um valor afastado do valor típico informado.

Tabela 11 – Resultados de número de hidroxila e valores típicos

Monômeros (Polióis)	Propriedades	
	Nº hidroxilas (%)	Valores típicos
Liquiflex H (HTPB)	46,2	45,4
Liquiflex P (HTPB)	43,5	41,5
R-45HTLO (HTPB)	43,5	47,1
Poli(glicol propilênico) (PPG)	50,8	56,0

5.1.2. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho dos monômeros foi realizada e os espectros obtidos são apresentados nas figuras 30 A a 30 F. As principais bandas de absorção, presentes nos espectros de cada um dos monômeros são apresentadas na Tabela 12 (Binder, 1963; Silverstein, 1979; Castells, 1980; Verleye, 2001).

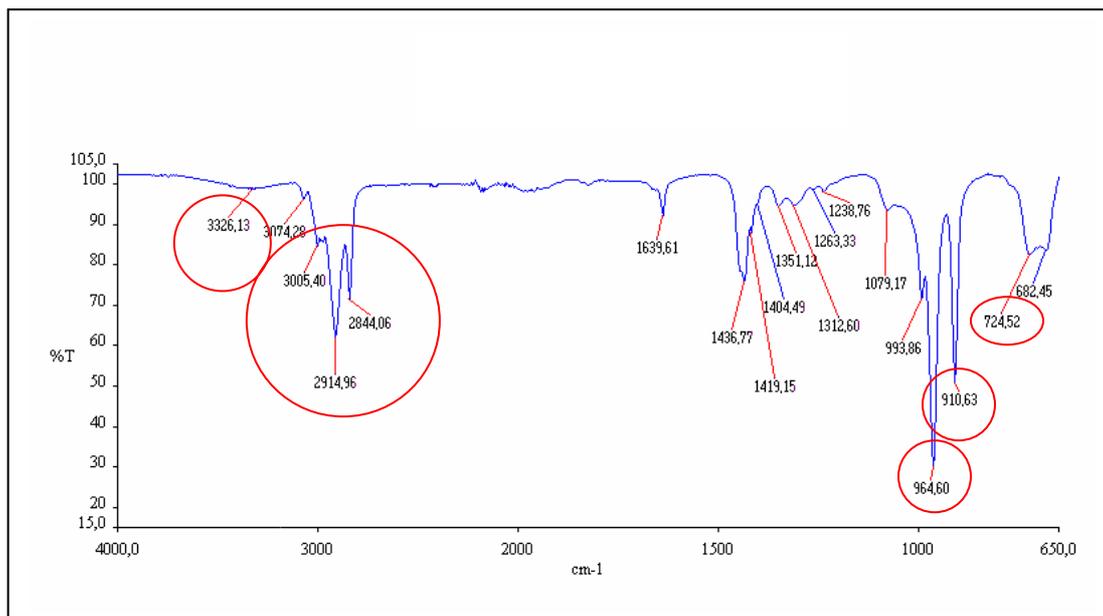


Figura 30 A – Polibutadieno líquido hidroxilado – Liquiflex P

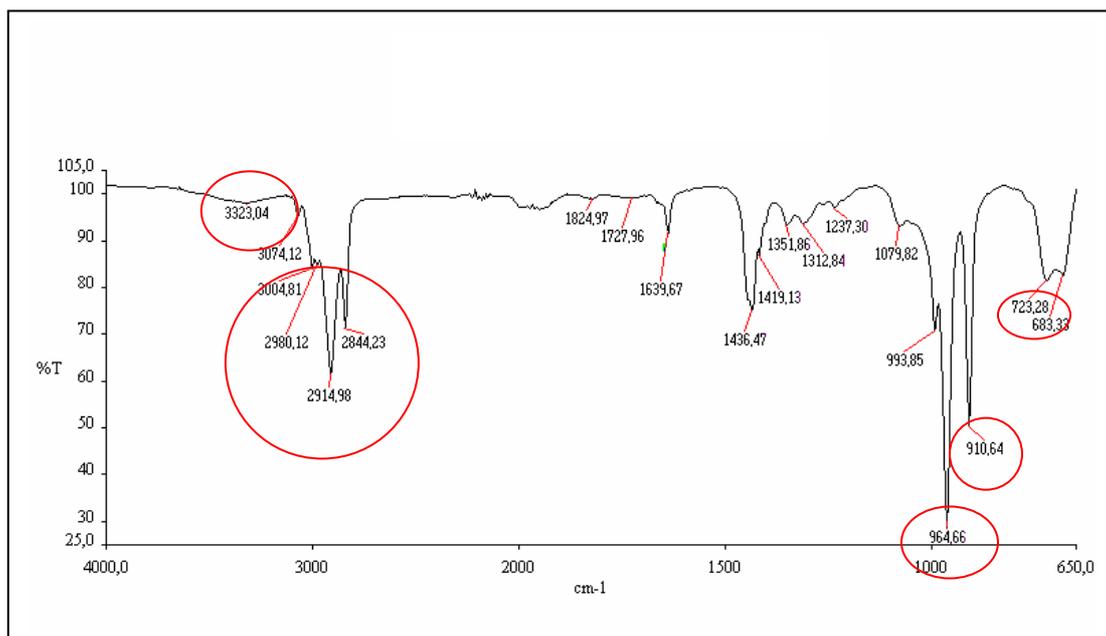


Figura 30 B – Polibutadieno líquido hidroxilado – Liquiflex H

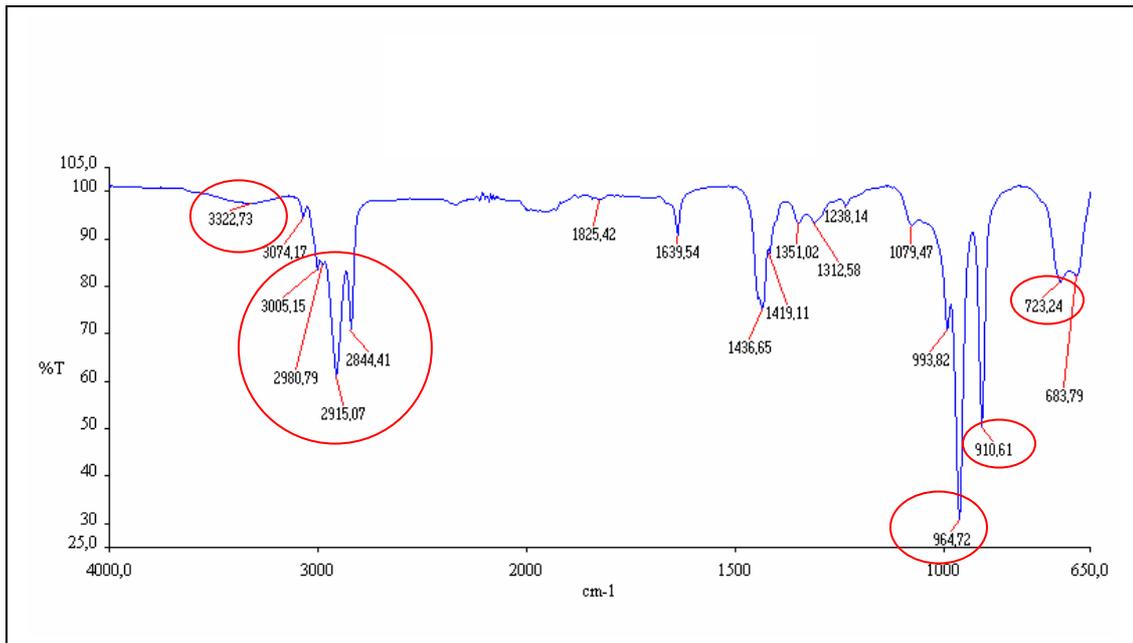


Figura 30 C - Polibutadieno líquido hidroxilado – R-45HTLO

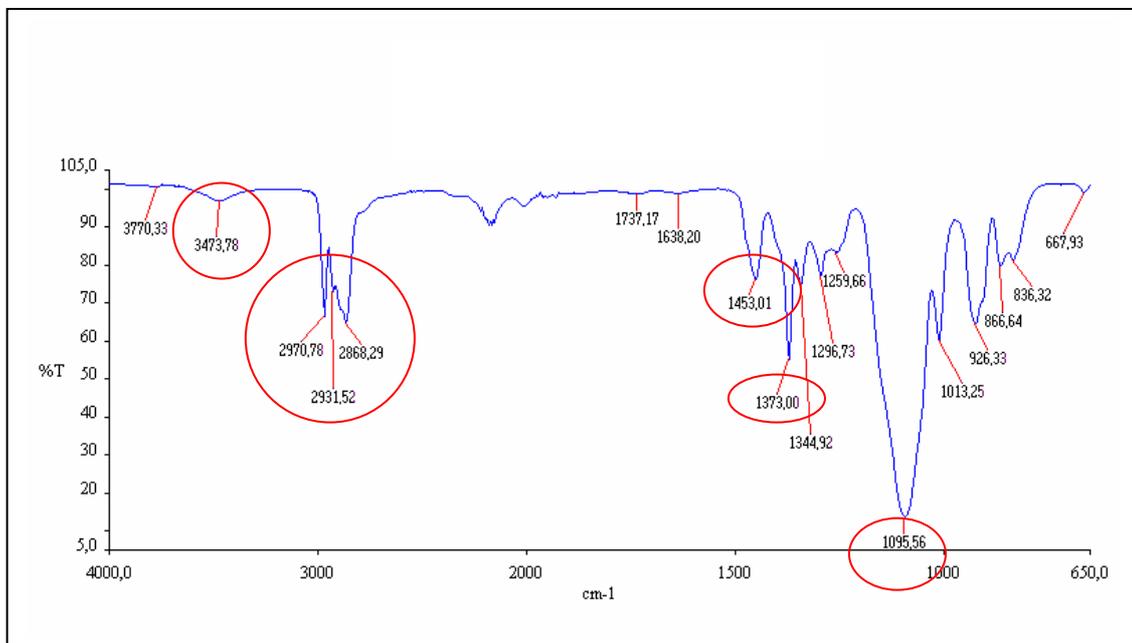


Figura 30 D – Poli(glicol propilênico) – Voranol 2120

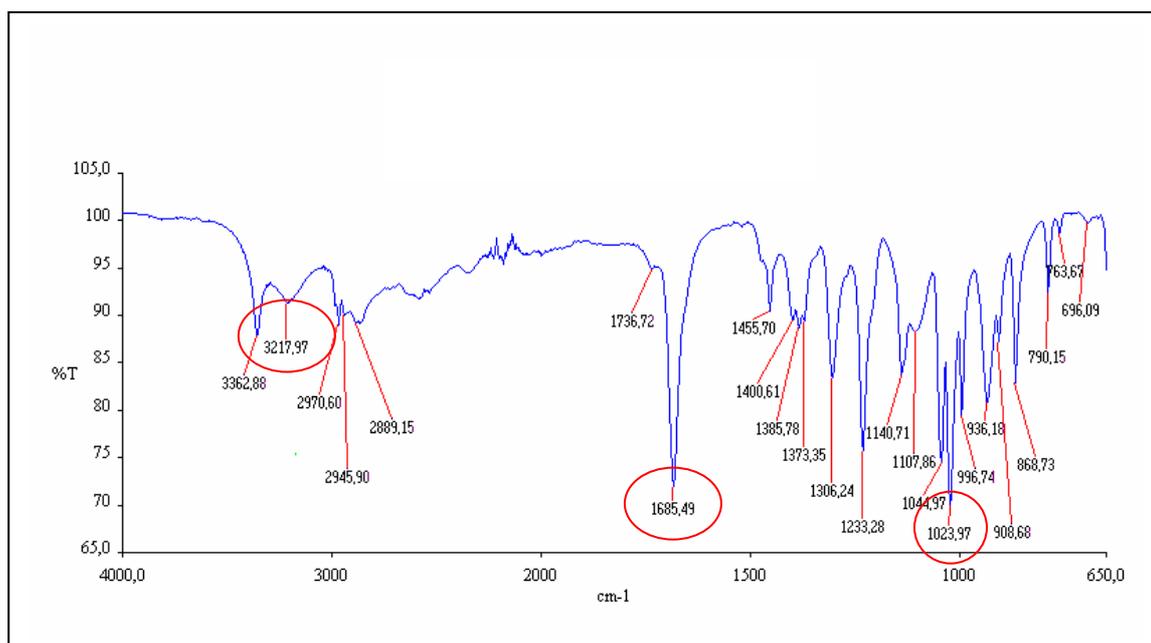


Figura 30 E – Ácido dimetilolpropiónico

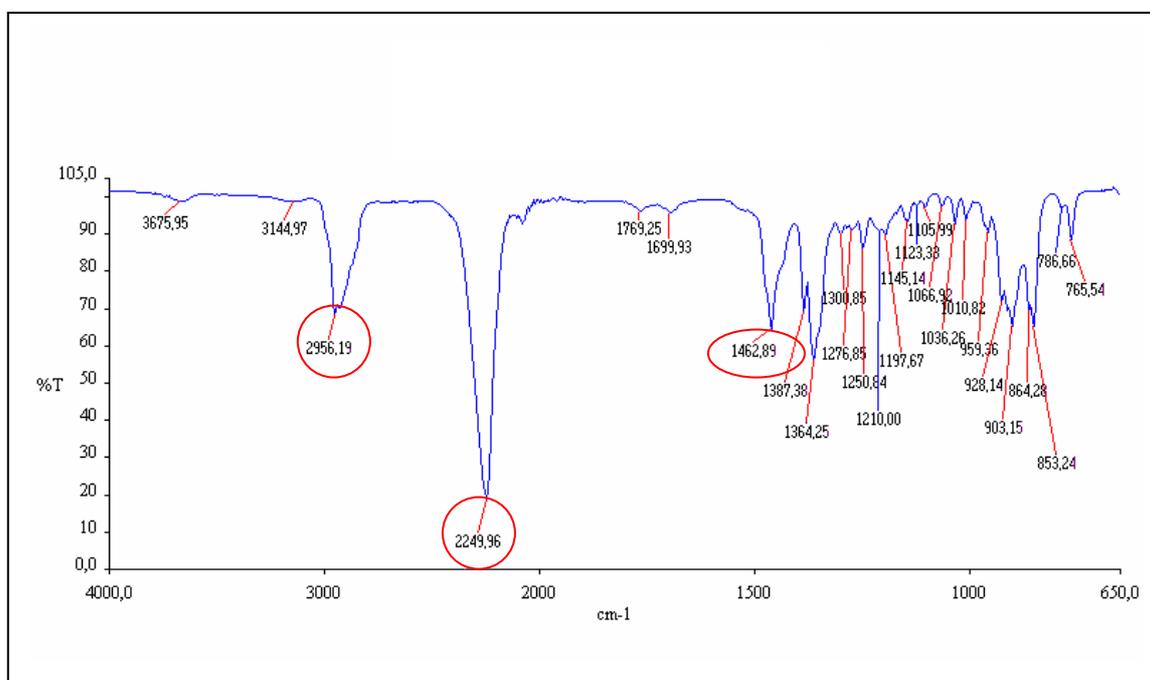


Figura 30 F – Diisocianato de isofoirona

Tabela 12 – Principais bandas de absorção de infravermelho dos monômeros

Números de onda (cm ⁻¹)	Grupamento	Modo vibracional
Polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) – Liquiflex P		
3326	OH (hidroxila)	Deformação axial
2844 a 2915	CH (metílicos , metilênicos e metínicos)	Deformações axiais simétricas e assimétricas
965	–CH = HC [–] (trans 1,4)	Deformação angular simétrica
911	CH ₂ = CH – (vinil 1,2)	Deformação angular simétrica
725	[–] CH = HC [–] (cis 1,4)	Deformação angular simétrica
Polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) – Liquiflex H		
3323	OH (hidroxila)	Deformação axial
2844 a 3005	CH (metílicos , metilênicos e metínicos)	Deformações axiais simétricas e assimétricas
965	–CH = HC [–] (trans 1,4)	Deformação angular simétrica
911	CH ₂ = CH – (vinil 1,2)	Deformação angular simétrica
723	[–] CH = HC [–] (cis 1,4)	Deformação angular simétrica
Polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB) – R-45HTLO		
3323	OH (hidroxila)	Deformação axial
2844 a 2971	CH (metílicos , metilênicos e metínicos)	Deformações axiais simétricas e assimétricas
965	–CH = HC [–] (trans)	Deformação angular simétrica
911	CH ₂ = CH – (vinil)	Deformação angular simétrica
723	[–] CH = HC [–] (cis 1,4)	Deformação angular simétrica
Poli(glicol propilênico) (PPG)– Voranol 2120		
3474	OH (hidroxila)	Deformação axial
1453	CH (metílicos e metilênicos)	Deformação angular simétrica
1373	CH ₃ (metila)	Deformação angular simétrica
1095	C–O–C (éter)	Deformação axial assimétrica
Ácido dimetilolpropiónico (DMPA)		
3220	OH (hidroxila)	Deformação axial
1685	C=O	Deformação axial Assimétrica
1024	CH ₂ OH	Deformação axial
Diisocianato de isoforona (IPDI)		
2956	CH (metilênicos)	Deformação axial assimétrica
2245	NCO (isocianato)	Deformação axial
1463	CH (metilênicos)	Deformação angular simétrica

5.1.3. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)

Os polióis usados nas polimerizações foram avaliados por cromatografia de exclusão por tamanho para determinação de suas massas molares. A Tabela 13 apresenta os resultados das determinações de massa molar para os polióis. Pode ser observada uma distribuição de massa molar ligeiramente maior para o polibutadieno líquido hidroxilado R45HTLO, os outros dois apresentaram valores aproximadamente iguais.

Tabela 13 – Massa molares dos monômeros obtidas por SEC

Polióis	\bar{M}_n ***	\bar{M}_w **	\bar{M}_w / \bar{M}_n *
Liquiflex H (HTPB)	2400	4500	1,9
Liquiflex P (HTPB)	2700	5100	1,9
R-45HTLO (HTPB)	2200	4600	2,1
Poli(glicol propilênico) (PPG)	2000	2100	1,1

*** \bar{M}_n – Massa molar numérica média

** \bar{M}_w – Massa molar ponderal média

* \bar{M}_w / \bar{M}_n – Polidispersão

5.1.4. Termogravimetria (TG)

Todos os monômeros usados na obtenção dos poliuretanos dispersos em água foram avaliados quanto à estabilidade térmica, determinada por termogravimetria (TG). As temperaturas de degradação dos monômeros constam da Tabela 14.

Tabela 14 – Temperatura de decomposição dos monômeros

Monômeros	Temperatura de decomposição
Liquiflex H (HTPB)	449°C
Liquiflex P (HTPB)	455°C
R-45HTLO (HTPB)	462°C
Poli(glicol propilênico) (PPG)	320°C
Ácido dimetilolpropilônico	212°C
Diisocianato de Isoforona	167°C

5.2. Dispersões aquosas poliuretânicas

As dispersões aquosas poliuretânicas foram caracterizadas quanto ao teor de sólidos totais, tamanho médio de partícula e viscosidade Brookfield.

5.2.1. Sólidos totais

As dispersões aquosas poliuretânicas foram avaliadas quanto ao teor de sólidos totais, conforme metodologia descrita no item 4.4.3. Todas as determinações realizadas neste Trabalho foram feitas em duplicata e a repetibilidade entre os resultados foi inferior a 3%. Os resultados estão apresentados por Estudo, onde pode ser observada a estabilidade das dispersões aquosas de poliuretanos. É importante ressaltar que em todos os estudos foram mantidas as mesmas condições de síntese. As perdas observadas são decorrentes de material aderido na parede do reator, hélice, termômetro e espuma formada na etapa de extensão de cadeia.

5.2.1.1. Estudo 1

Foram realizadas 10 sínteses com 5 diferentes formulações, seguindo o procedimento descrito no item 4.3.5. Todas as reações apresentaram alto rendimento e não ocorreu variação significativa no teor de sólidos totais entre as diferentes formulações.

A Tabela 15 apresenta valores médios de sólidos totais das formulações realizadas no Estudo 1. A Figura 31 mostra um gráfico com os resultados obtidos no Estudo 1.

Tabela 15 – Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas no Estudo 1

Formulação	Reação	S.T. (%)
PPG + IPDI + DMPA	E1-1R2	34
HTPB (30% Liq.H) + PPG + IPDI + DMPA	E1-2R2	33
HTPB (10% Liq. H) + PPG + IPDI + DMPA	E1-3R2	33
HTPB (30% Liq. P) + PPG + IPDI + DMPA	E1-4R2	33
HTPB (10% Liq. P) + PPG + IPDI + DMPA	E1-5R2	32

S.T. – Sólidos totais

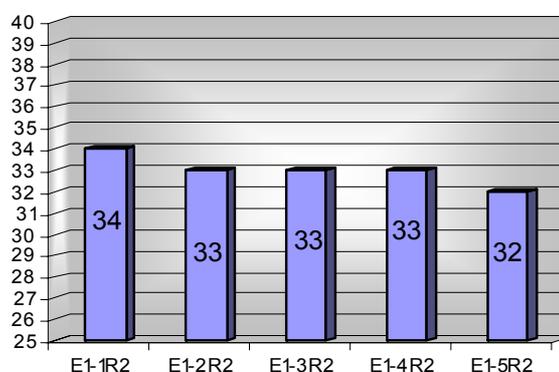


Figura 31 – Apresentação gráfica dos sólidos totais do Estudo 1

5.2.1.2. Estudo 2

Foram realizadas 36 sínteses com 18 diferentes formulações, seguindo o procedimento descrito no item 4.3.5. Os resultados estão apresentados a seguir, agrupados por razão NCO/OH. Todas as reações produzidas neste Estudo apresentaram um alto rendimento, sem variação significativa no teor de sólidos totais entre as diferentes formulações.

- **Razão NCO/OH = 2** \Rightarrow Formulações com relações DMPA/Polióis = 70/30 e PPG/HTPB = 70/30, ambas calculadas com base em equivalentes-gramas.

A Tabela 16 apresenta valores médios de sólidos totais das formulações realizadas neste Estudo. A Figura 32 mostra um gráfico com os resultados da Tabela 16.

Tabela 16 – Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 70/30

Formulação	Reação	S.T.* (%)
PPG + IPDI + DMPA	E2-1R2	34
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-2R2	33
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-3R2	32

* S.T. – Sólidos totais

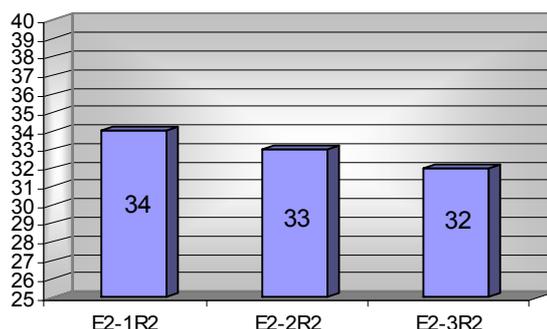


Figura 32 – Apresentação gráfica dos resultados das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 70/30

- **Razão NCO/OH = 2** \Rightarrow Formulações com relações DMPA/Polióis = 50/50 e PPG/HTPB = 70/30, ambas calculadas com base em equivalentes-gramas.

A Tabela 17 apresenta valores médios de sólidos totais das formulações realizadas neste Estudo. A Figura 33 mostra um gráfico com os resultados da Tabela 17.

Tabela 17 – Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Formulação	Reação	S.T.* (%)
PPG + IPDI + DMPA	E2-4R2	33
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-5R2	34
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-6R2	33

* S.T. – Sólidos totais

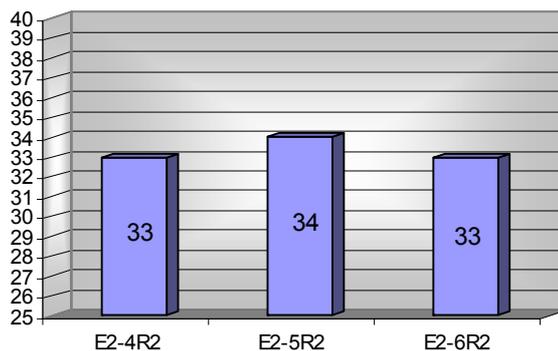


Figura 33 – Apresentação gráfica dos resultados das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 50/50

- **Razão NCO/OH = 3** ⇒ Formulações com relações DMPA/Polióis = 70/30 e PPG/HTPB = 70/30, ambas calculadas com base em equivalentes-gramas.

A Tabela 18 apresenta valores médios de sólidos totais das formulações realizadas neste Estudo. A Figura 34 mostra um gráfico com os resultados da Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 70/30

Formulação	Reação	S.T.* (%)
PPG + IPDI + DMPA	E2-1R3	32
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-2R3	33
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-3R3	34

* S.T. – Sólidos totais

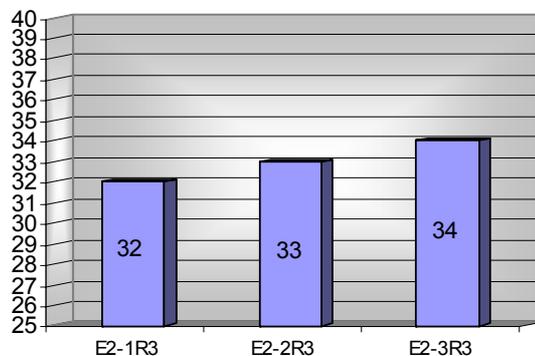


Figura 34 – Apresentação gráfica dos resultados das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 70/30

- **Razão NCO/OH = 3** ⇒ Formulações com relações DMPA/Polióis = 50/50 e PPG/HTPB = 70/30, ambas calculadas com base em equivalentes-gramas.

A Tabela 19 apresenta valores médios de sólidos totais das formulações realizadas neste Estudo. A Figura 35 mostra um gráfico com os resultados da Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Formulação	Reação	S.T.* (%)
PPG + IPDI + DMPA	E2-4R3	33
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-5R3	33
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-6R3	34

* S.T. – Sólidos totais

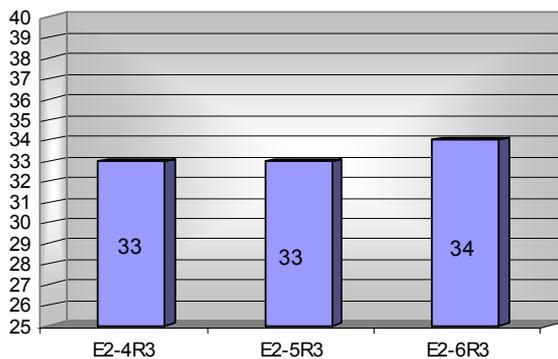


Figura 35 – Apresentação gráfica dos resultados das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50

- **Razão NCO/OH = 4** ⇒ Formulações com relações DMPA/Polióis = 70/30 e PPG/HTPB = 70/30, ambas calculadas com base em equivalentes-gramas.

A Tabela 20 apresenta valores médios de sólidos totais das formulações realizadas neste Estudo. A Figura 36 mostra um gráfico com os resultados da Tabela 20.

Tabela 20 – Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 70/30

Formulação	Reação	S.T.* (%)
PPG + IPDI + DMPA	E2-1R4	33
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-2R4	33
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-3R4	33

* S.T. – Sólidos totais

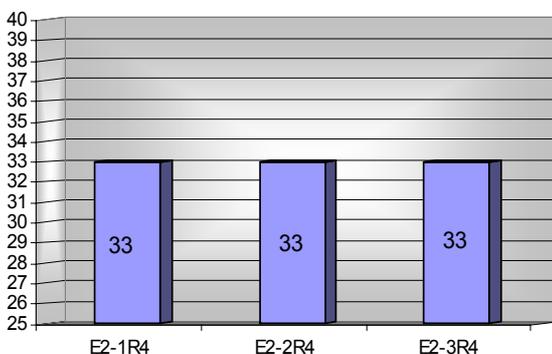


Figura 36 – Apresentação gráfica dos resultados das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 70/30

- **Razão NCO/OH = 4** ⇒ Formulações com relações DMPA/Polióis = 50/50 e PPG/HTPB = 70/30, ambas calculadas com base em equivalentes-gramas.

A Tabela 21 apresenta valores médios de sólidos totais das formulações realizadas neste Estudo. A Figura 37 mostra um gráfico com os resultados da Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados de sólidos totais das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Formulação	Reação	S.T.* (%)
PPG + IPDI + DMPA	E2-4R4	32
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-5R4	33
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-6R4	33

* S.T. – Sólidos totais

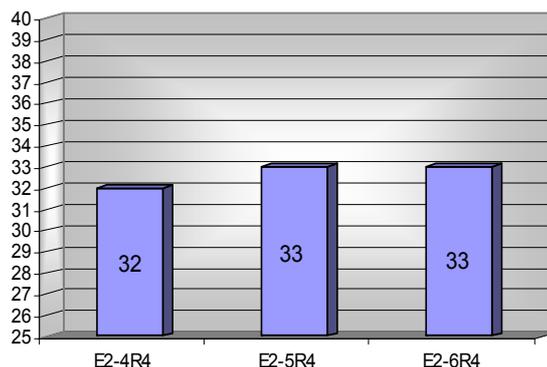


Figura 37 – Apresentação gráfica dos resultados das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 50/50

5.2.1.3. Estudo 3

O objetivo do Estudo 3 foi investigar a possibilidade de se obter dispersões aquosas poliuretânicas com teores de sólidos totais mais elevados que os já estudados em trabalhos anteriores ($\cong 30\%$). As dispersões aquosas poliuretânicas produzidas para o Estudo 3 foram formuladas com alvo de sólidos totais de 45% e 50%, utilizando as formulações produzidas no Estudo 2. As dispersões preparadas neste 3º Estudo não foram realizadas em duplicata, foram preparadas apenas seis dispersões com diferentes formulações. A relação DMPA/polióis foi fixada em 70% (em equivalentes-grama) de DMPA e 30% (em equivalentes-grama) de polióis (PPG e HTPB). O percentual de HTPB foi fixado em 30% na relação com o PPG em três diferentes razões NCO/OH (2, 3 e 4) calculado com base no número de equivalentes-grama, conforme discriminado no item 4.3.5. Os resultados obtidos foram agrupados com base na relação DMPA/polióis, conforme demonstrado a seguir:

- **Teor de sólidos totais = 45%**

Com a relação percentual de DMPA/polióis fixada em 70/30 (em equivalentes-grama) foi possível obter dispersões aquosas poliuretânicas com teor de sólidos totais de 45%. As etapas de formação do prepolímero, neutralização e extensão de cadeia ocorreram sem acidentes. O tempo de dispersão do prepolímero para estas formulações foi aumentado

de 40 min para 90 min. Isso foi necessário, pois a diminuição do volume de água, elevou a viscosidade das dispersões. Sendo assim, foi necessário um maior tempo sob agitação para se obter uma boa dispersão.

Na etapa de extensão de cadeia, foi possível observar que a formulação com razão NCO/OH = 2 apresentou viscosidade mais baixa do que as formulações com razões NCO/OH = 3 e NCO/OH = 4. O esperado seria o inverso devido ao maior teor de polioli usado na formulação. Não se observou a presença de material precipitado em nenhuma dessas formulações. A formulação com NCO/OH = 2 apresentou também formação mais intensa de espuma do que a observada nas outras sínteses. No descarregamento do reator observou-se a presença de material aderido às paredes e à haste de agitação para a razão NCO/OH = 2. Durante a lavagem do reator, verificou-se que o material das paredes não estava fortemente aderido, diferente do observado em outras sínteses. A simples adição de água de lavagem provocava uma leve turvação, ou seja, ainda havia massa dispersável, mesmo após 90 min de agitação intensa. Os resultados de sólidos totais obtidos são apresentados na Tabela 22. A Figura 38 mostra um gráfico com os valores apresentados na Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados das dispersões com sólidos totais de 45%

Formulação	Reação	S.T.* (%)
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E3-1R2	36
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E3-2R3	42
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E3-3R4	43

* S.T. – Sólidos totais

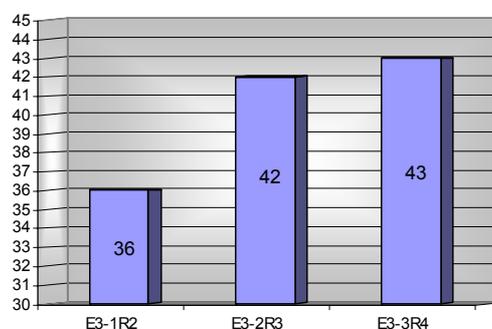


Figura 38 – Apresentação gráfica dos resultados das dispersões com sólidos totais de 45%

Nas formulações com razões NCO/OH = 3 e NCO/OH = 4 foi possível obter dispersões aquosas poliuretânicas à base de polibutadieno líquido hidroxilado com teores de sólidos totais mais elevados. Nas sínteses com essas razões, não foi observada nenhuma anormalidade durante o processo. A única diferença em relação às sínteses realizadas no Estudo 2 foi a necessidade de um tempo maior para a dispersão da massa de prepolímero.

Na formulação com razão NCO/OH = 2, o teor de sólidos totais ficou bem abaixo do esperado, bem próximo dos valores obtidos no Estudo 2. As observações feitas durante a síntese e durante a lavagem do reator, levam a concluir que o limite máximo de sólidos totais possível para esta formulação, com 30% de polibutadieno líquido hidroxilado, fica em torno de 35%. Esse comportamento pode ser atribuído a mais alta hidrofobicidade da cadeia poliuretânica, que dificulta a dispersão da massa polimérica em água.

- **Teor de sólidos totais = 50%**

Com a relação percentual de DMPA/polióis fixado em 70/30 (em equivalentes-grama), não foi possível obter dispersões aquosas poliuretânicas com teor de sólidos totais de 50%. Entretanto, as etapas de preparação e neutralização do prepolímero ocorreram sem qualquer problema. Na etapa de dispersão, observou-se que a formulação com razão NCO/OH = 2, apresentou precipitação do prepolímero. Isso não foi observado nas formulações com razão NCO/OH = 3 e NCO/OH = 4. Nos três casos, a viscosidade do prepolímero era baixa e permitia a homogeneização completa da massa polimérica, não sendo observada a presença de aglomerações que pudesse justificar a precipitação da massa polimérica, como foi o caso da formulação com NCO/OH = 2.

Na etapa de extensão de cadeia, feita por meio da reação com hidrazina, a viscosidade das dispersões poliuretânicas aumentou até formar uma massa que impedia a homogeneização eficaz do sistema. Sem uma homogeneização eficiente foi impossível impedir o aumento da temperatura do sistema, provocado pela reação fortemente exotérmica do extensor de cadeia com o prepolímero, o que levou, possivelmente, à reticulação das cadeias poliuretânicas por meio da formação de ligações biureto e alofanato. Esses resultados sugerem que não é possível obter dispersões aquosas poliuretânicas com o alvo de sólidos proposto, nas condições reacionais estudadas neste Trabalho.

A Figura 39 apresenta um gráfico com todos os resultados de sólidos totais obtidos nas dispersões aquosas poliuretânicas produzidas no Estudo 1 e no Estudo 2. Todas as dispersões produzidas para estes dois estudos tiveram o teor de sólidos totais calculado para 35%, independente da formulação usada. Pode-se observar, que as condições de síntese empregadas neste Trabalho permitiram uma boa regularidade na obtenção das dispersões aquosas poliuretânicas, comprovando a eficácia da metodologia empregada.

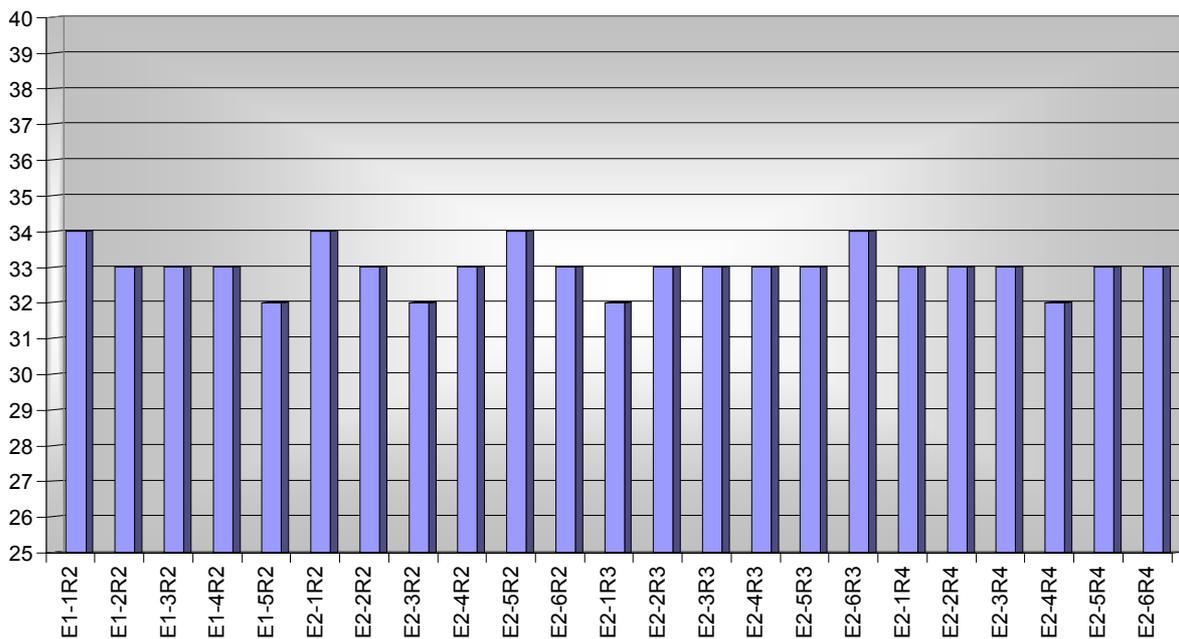


Figura 39 – Apresentação gráfica dos resultados de sólidos totais obtidos no Estudo 1 e no Estudo 2.

5.2.2. Tamanho médio de partícula

As dispersões aquosas poliuretânicas foram avaliadas quanto ao tamanho médio de partícula, conforme metodologia descrita no item 4.4.4. Foram realizadas, pelo menos, três determinações para cada uma das dispersões poliuretânicas produzidas. Os resultados são valores médios de duas determinações e estão apresentados e discutidos por Estudo. Pode-se observar que todas as dispersões produzidas apresentaram tamanhos de partícula pequenos, que certamente foi o fator determinante da estabilidade conseguida.

5.2.2.1. Estudo 1

A Tabela 23 apresenta valores médios de tamanho de partícula das formulações produzidas no Estudo 1. A Figura 40 mostra um gráfico com os resultados obtidos nesse estudo. Observa-se que o tamanho de partícula variou na faixa de 99 a 170 nm.

Tabela 23 – Resultados do tamanho médio de partícula das dispersões preparadas no Estudo 1

Formulação	Reação	T.M.P. * (nm)
PPG + IPDI + DMPA	E1-1R2	118
HTPB (30% Liq.H) + PPG + IPDI + DMPA	E1-2R2	127
HTPB (10% Liq. H) + PPG + IPDI + DMPA	E1-3R2	99
HTPB (30% Liq. P) + PPG + IPDI + DMPA	E1-4R2	170
HTPB (10% Liq. P) + PPG + IPDI + DMPA	E1-5R2	101

* T.M.P – Tamanho médio de partícula (nanômetro)

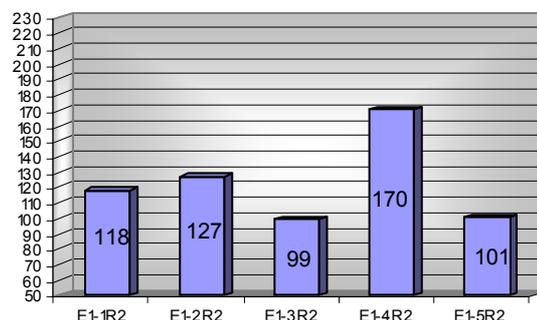


Figura 40 – Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas no Estudo 1

Comparando-se os resultados, obtidos para as formulações com o mesmo tipo de HTPB, pode-se observar que os TMP das formulações com 30% de HTPB foram mais elevados do que os das formulações com 10% de HTPB. A reação E1-4R2, realizada com 30% do HTPB de maior massa molar (Líquiflex P, $\bar{M}_n = 2700$), apresentou valor de TMP bem maior que os encontrados para as outras formulações. E mesmo estando muito distante dos demais resultados encontrados neste Estudo, a diferença não foi grande o suficiente para interferir na viscosidade das dispersões, e nas propriedades mecânicas dos poliuretanos, que serão apresentadas a seguir. O motivo das variações observadas entre os valores de TMP não interferiram em outras propriedades. Isso pode ser devido ao fato de que todos os resultados encontrados neste Estudo são, de um modo geral, muito baixos, e que o maior TMP encontrado (170 nm) não é alto o suficiente para interferir em outras propriedades, principalmente na viscosidade da dispersão, com o teor de sólidos totais estudados.

5.2.2.2. Estudo 2

Os resultados estão apresentados a seguir, divididos segundo a razão NCO/OH empregada. Somente uma das sínteses não produziu dispersão com boa estabilidade.

- **Razão NCO/OH = 2** \Rightarrow Formulações com relações DMPA/Polióis = 70/30 e PPG/HTPB = 70/30, ambas calculadas com base em equivalentes-gramas.

A Tabela 24 apresenta valores de tamanho médio de partícula das formulações realizadas neste estudo. A Figura 41 mostra um gráfico com os resultados da Tabela 24.

Tabela 24 – Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA / Polióis = 70/30

Formulação	Reação	T.M.P. * (nm)
PPG + IPDI + DMPA	E2-1R2	118
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-2R2	127
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-3R2	147

* T.M.P. – Tamanho médio de partícula (nanômetro)

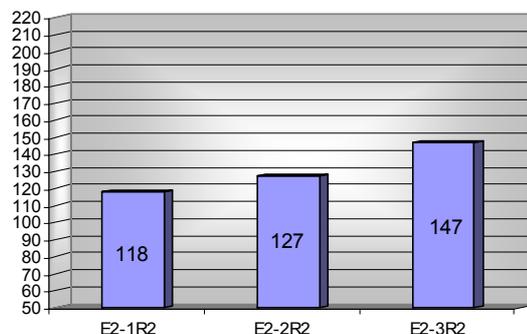


Figura 41 – Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 70/30

- **Razão NCO/OH = 2** \Rightarrow Formulações com relações DMPA/Polióis = 50/50 e PPG/HTPB = 70/30, ambas calculadas com base em equivalentes-gramas.

A Tabela 25 apresenta valores de tamanho médio de partícula das formulações realizadas neste estudo. A Figura 42 mostra um gráfico com os resultados da Tabela 25.

Tabela 25 – Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Formulação	Reação	T.M.P. * (nm)
PPG + IPDI + DMPA	E2-4R2	71
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-5R2	146
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-6R2	146

* T.M.P. – Tamanho médio de partícula (nanômetro)

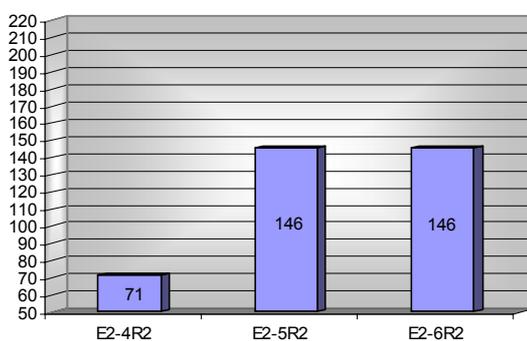


Figura 42 – Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO /OH = 2 e relação DMPA / Polióis = 50/50

Os resultados de TMP obtidos no Estudo 2 com razão NCO/OH = 2 não apresentaram diferenças consideráveis para cinco das seis formulações estudadas. Nas condições de síntese empregadas neste trabalho. Somente a formulação com relação percentual DMPA/Polióis = 50/50 (em equivalentes-grama) e 0% de HTPB (reação E2-4R2) apresentou uma variação considerável, interferindo nas propriedades mecânicas finais do poliuretano. Porém, esta variação observada no TMP, não interferiu na viscosidade final da dispersão.

- **Razão NCO/OH = 3** ⇒ Formulações com relações DMPA/Polióis = 70/30 e PPG/HTPB = 70/30, ambas calculadas com base em equivalentes-gramas.

A Tabela 26 apresenta valores de tamanho médio de partícula das formulações realizadas neste estudo. A Figura 43 mostra um gráfico com os resultados da Tabela 26.

Tabela 26 – Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 70/30

Formulação	Reação	T.M.P. * (nm)
PPG + IPDI + DMPA	E2-1R3	133
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-2R3	131
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-3R3	118

* T.M.P. – Tamanho médio de partícula (nanômetro)

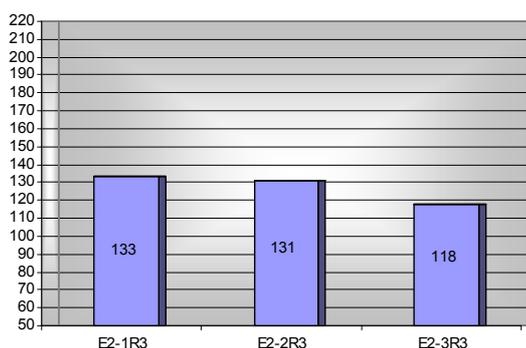


Figura 43 – Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 70/30

- **Razão NCO/OH = 3** ⇒ Formulações com relações DMPA/Polióis = 50/50 e PPG/HTPB = 70/30, ambas calculadas com base em equivalentes-gramas.

A Tabela 27 apresenta valores de tamanho médio de partícula das formulações realizadas neste estudo. A Figura 44 mostra um gráfico com os resultados da Tabela 27.

Tabela 27 – Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Formulação	Reação	T.M.P. * (nm)
PPG + IPDI + DMPA	E2-4R3	89
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-5R3	123
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-6R3	144

* T.M.P. – Tamanho médio de partícula (nanômetro)

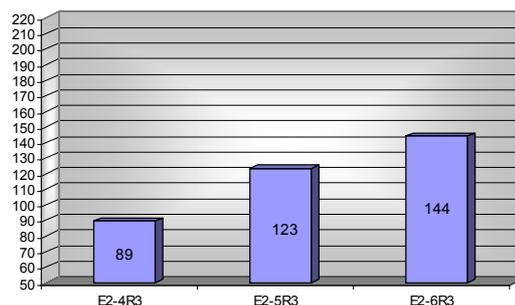


Figura 44 – Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Os resultados de TMP obtidos no Estudo 2 para a razão NCO/OH = 3 não apresentaram diferenças significativas para cinco das seis formulações estudadas. Somente a formulação, preparada com relação percentual DMPA/Polióis = 50/50 (em equivalentes-grama) e 0% de HTPB (reação E2-4R3), apresentou tamanho médio de partícula mais baixo que as demais formulações, produzidas com a mesma razão NCO/OH. Entretanto, a variação observada não interferiu nas propriedades mecânicas finais do poliuretano.

- **Razão NCO/OH = 4** ⇒ Formulações com relações DMPA/Polióis = 70/30 e PPG/HTPB = 70/30, ambas calculadas com base em equivalentes-gramas.

A Tabela 28 apresenta valores de tamanho médio de partícula das formulações realizadas neste Estudo. A Figura 45 mostra um gráfico com os resultados da Tabela 28.

Tabela 28 – Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 70/30

Formulação	Reação	T.M.P. * (nm)
PPG + IPDI + DMPA	E2-1R4	85
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-2R4	139
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-3R4	118

* T.M.P. – Tamanho médio de partícula (nanômetro)

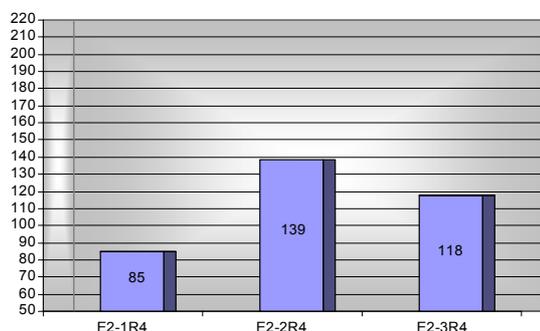


Figura 45 – Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 70/30

- **Razão NCO/OH = 4** \Rightarrow Formulações com relações DMPA/Polióis = 50/50 e PPG/HTPB = 70/30, ambas calculadas com base em equivalentes-gramas.

A Tabela 29 apresenta valores de tamanho médio de partícula das formulações realizadas neste Estudo. A Figura 46 mostra um gráfico com os resultados da Tabela 29.

Tabela 29 – Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Formulação	Reação	T.M.P. * (nm)
PPG + IPDI + DMPA	E2-4R4	SED **
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-5R4	123
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-6R4	131

* T.M.P. – Tamanho médio de partícula (nanômetro)

** Sedimentação

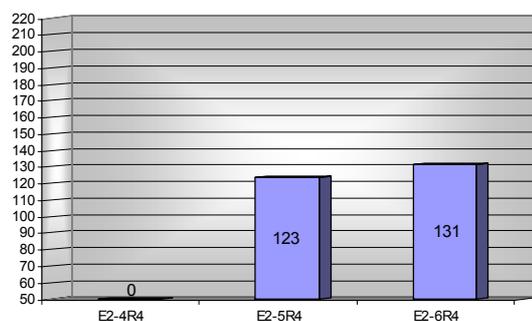


Figura 46 – Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Os resultados de TMP, obtidos no Estudo 2 para a razão NCO/OH = 4, não foram satisfatórios para as formulações sem HTPB. A formulação preparada com relação percentual DMPA/Polióis = 70/30 (equivalentes-grama), apresentou TMP mais baixo que as formulações preparadas com razões NCO/OH = 2 e 3 devido ao alto teor de diisocianato empregado nessa formulação. Para a formulação preparada com relação percentual DMPA/Polióis = 50/50 (equivalentes-grama) sem HTPB (E2-4R4), não foi possível obter dispersão estável. Observou-se, para essa dispersão, uma forte sedimentação após 24 horas. As sínteses foram repetidas (duplicatas) e comprovaram a ocorrência de sedimentação. Esse comportamento pode ser atribuído ao alto teor de segmentos rígidos, em consequência do maior teor de IPDI usados na formulação (Chinwanitcharoen, 2005). A não sedimentação das dispersões obtidas nas reações E2-5R4 e E2-6R4 pode ser atribuída à introdução de HTPB, que minimizou o efeito dos segmentos rígidos, devido a maior massa molar desse polioli.

As demais formulações produzidas com razão NCO/OH = 4 apresentaram resultados de TMP próximos das formulações com razão NCO/OH = 2 e 3. Contudo, o alto teor de diisocianato empregado nesta formulação tornou o polímero muito quebradiço.

5.2.2.3. Estudo 3

As dispersões aquosas poliuretânicas produzidas para o Estudo 3 foram formuladas conforme o procedimento descrito no item 4.3.5, visando a obtenção de teores de sólidos mais elevados, com alvo de 45% e 50%. Foram realizadas dispersões poliuretânicas com três diferentes razões NCO/OH (2, 3 e 4), com relações percentuais de DMPA/Polióis = 70/30 (equivalentes-grama). A relação percentual entre os polióis também foi fixada em PPG/HTPB = 70/30 (equivalentes-grama). Os resultados de tamanho médio de partícula obtidos neste estudo estão subdivididos pelo alvo de teor de sólidos totais.

- **Teor de sólidos totais = 45%**

Foram produzidas três dispersões aquosas poliuretânicas com alvo de teor de sólidos totais de 45%. O tempo de dispersão do prepolímero para as sínteses com maior percentual de sólidos totais, foi aumentado de 40 min para 90 min, visando uma melhor dispersão, dificultada pelo menor volume de água empregado. A formulação com razão NCO/OH = 2 apresentou alto teor de resíduo e conseqüentemente teor de sólidos totais mais baixo. O TMP foi maior do que o obtido com as dispersões aquosas produzidas nos Estudos 1 e 2. A explicação para essa ocorrência está na associação do alto percentual de HTPB com a baixa atividade aquosa desta formulação, favorecendo a aglomeração das partículas.

As formulações com razões NCO/OH = 3 e 4 não apresentaram dificuldade para a produção das dispersões com teores de sólidos totais de 45 %. Os resultados do TMP obtidos com essas formulações constam da Tabela 30 e Figura 47.

Tabela 30 – Resultados de tamanho médio de partícula das dispersões preparadas com 45% de sólidos totais

Formulação	Reação	T.M.P. * (%)
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E3-1R2	221
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E3-2R3	124
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E3-3R4	155

* T.M.P. – Tamanho médio de partícula

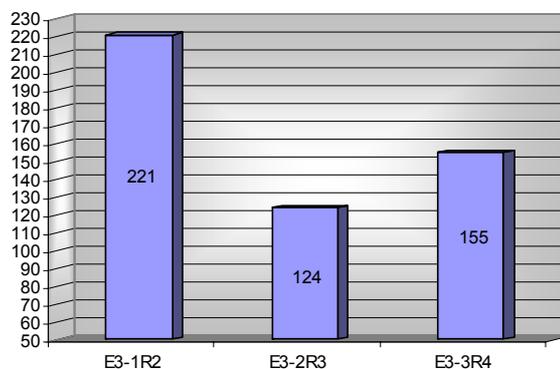


Figura 47 – Apresentação gráfica dos resultados de tamanho médio de partícula para dispersões preparadas com 45% de sólidos

- **Teor de sólidos totais = 50%**

Tentou-se produzir dispersões aquosas com 50% de sólidos. Contudo, conforme já mencionado anteriormente, não foi possível obter essas dispersões, pois a viscosidade do meio ficou extremamente, alta impedindo a formação de uma dispersão homogênea.

5.2.3. Viscosidade dinâmica

As dispersões aquosas poliuretânicas produzidas neste Trabalho tiveram as viscosidades dinâmicas determinadas em um viscosímetro Brookfield LVT, conforme procedimento descrito no item 4.4.5. A velocidade (ou taxa de cisalhamento) não pôde ser fixada porque as formulações estudadas apresentaram viscosidades diferentes. Foi preciso a realização do ajuste da velocidade para se conseguir a leitura dentro da escala, ou dentro dos limites de confiabilidade, eliminando assim a margem de erro. Os resultados obtidos são valores médios, de pelo menos, duas determinações e são apresentados a seguir.

5.2.3.1. Estudo 1

As determinações de viscosidade Brookfield das dispersões aquosas produzidas para este Estudo não apresentaram variação significativa com a metodologia utilizada. A Tabela 31 apresenta os resultados obtidos para as formulações do Estudo 1.

Tabela 31 – Resultados de viscosidade Brookfield das dispersões preparadas no Estudo 1

Formulação	Reação	Viscosidade Brookfield (mPa · s) *
PPG + IPDI + DMPA	E1-1R2	13
HTPB (30% Liq.H) + PPG + IPDI + DMPA	E1-2R2	16
HTPB (10% Liq. H) + PPG + IPDI + DMPA	E1-3R2	15
HTPB (30% Liq. P) + PPG + IPDI + DMPA	E1-4R2	17
HTPB (10% Liq. P) + PPG + IPDI + DMPA	E1-5R2	16

* milipascal x segundo

5.2.3.2. Estudo 2

As determinações de viscosidade Brookfield das dispersões aquosas produzidas para este Estudo somente apresentaram variação significativa para as formulações com relação percentual de DMPA/Polióis = 50/50 (equivalentes-grama) e razões NCO/OH = 3 e 4. Os resultados obtidos são apresentados a seguir, subdivididos em relação à razão NCO/OH empregada.

- **Razão NCO/OH = 2** ⇒ As Tabelas 32 e 33 apresentam os resultados de viscosidade Brookfield obtidos no Estudo 2 com razão NCO/OH = 2.

Tabela 32 – Resultados de viscosidade das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 70/30

Formulação	Reação	Viscosidade Brookfield (mPa · s) *
PPG + IPDI + DMPA	E2-1R2	13
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-2R2	16
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-3R2	14

* milipascal x segundo

Tabela 33 – Resultados de viscosidade das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Formulação	Reação	Viscosidade Brookfield (mPa · s) *
PPG + IPDI + DMPA	E2-4R2	17
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-5R2	19
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-6R2	17

* milipascal x segundo

Não ocorreram variações significativas entre as dispersões obtidas com as mesmas relações DMPA/Polióis. Contudo, pode-se observar que ocorreu um ligeiro aumento nas viscosidades das dispersões preparadas com relação DMPA/Polióis = 50/50 em comparação com as obtidas com a relação DMPA/Polióis = 70/30. Essa variação, já esperada, é explicada pelo maior teor de polióis utilizado na formulação, especialmente o polioliol HTPB que possui viscosidade superior ao PPG.

- **Razão NCO/OH = 3** ⇒ As Tabelas 34 e 35 apresentam os resultados de viscosidade Brookfield obtidos no Estudo 2 com razão NCO/OH = 3.

Tabela 34 – Resultados de viscosidade das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 70/30

Formulação	Reação	Viscosidade Brookfield (mPa · s) *
PPG + IPDI + DMPA	E2-1R3	17
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-2R3	14
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-3R3	15

* viscosidade Brookfield

** milipascal x segundo

Tabela 35 – Resultados de viscosidade das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Formulação	Reação	Viscosidade Brookfield (mPa · s) *
PPG + IPDI + DMPA	E2-4R3	8
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-5R3	8
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-6R3	10

* viscosidade Brookfield

** milipascal x segundo

Não é observada diferença significativa, quando se comparam os resultados de viscosidade entre dispersões preparadas com a mesma relação DMPA/Polióis. Os resultados obtidos para poliuretanos preparados com razão NCO/OH = 3 não apresentaram o mesmo comportamento observado nas formulações obtidas com razão NCO/OH = 2. As dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50, apresentaram uma diminuição acentuada nos valores de viscosidade em relação àqueles obtidos com relação DMPA/Polióis = 70/30, quando o esperado seria um comportamento similar ao observado nas dispersões formuladas com razão NCO/OH = 2, como consequência do maior teor de HTPB usado na formulação.

Pode-se observar também, que as dispersões produzidas com relação DMPA/Polióis = 70/30 não apresentaram diferença significativa em relação aos resultados obtidos com razões NCO/OH = 2 e 3.

- **Razão NCO/OH = 4** ⇒ As Tabelas 36 e 37 apresentam os resultados de viscosidade Brookfield obtidos no Estudo 2 com razão NCO/OH = 4.

Tabela 36 – Resultados de viscosidade das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 70/30

Formulação	Reação	Viscosidade Brookfield (mPa · s) *
PPG + IPDI + DMPA	E2-1R4	17
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-2R4	19
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-3R4	16

* milipascal x segundo

Tabela 37 – Resultados de viscosidade das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Formulação	Reação	Viscosidade Brookfield (mPa · s) *
PPG + IPDI + DMPA	E2-4R4	Sedimentou
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-5R4	7
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-6R4	9

* milipascal x segundo

Nas dispersões preparadas com razão NCO/OH = 4, foi observado o mesmo comportamento que para as preparadas com razão NCO/OH = 3. Isto é, diminuição da viscosidade nas dispersões preparadas com relação DMPA/Polióis = 50/50. Sendo que para a formulação sem adição de HTPB, ocorreu forte sedimentação após 24 horas. As sínteses foram repetidas e comprovaram a ocorrência de sedimentação.

Comparando-se todos os resultados de viscosidade, observa-se que para as formulações produzidas com razões NCO/OH = 2, 3 e 4, foram obtidos resultados similares para as dispersões preparadas com relação DMPA/Polióis = 70/30, e que essas dispersões apresentaram maior viscosidade que as dispersões preparadas com relação DMPA/Polióis = 50/50. Com base nesses resultados, pode-se concluir que partículas mais estabilizadas provocam um ligeiro aumento da viscosidade da dispersão, como resultado da maior interação com o meio. As dispersões preparadas com relação DMPA/Polióis = 50/50, apresentaram viscosidades mais baixas devido ao menor teor de DMPA, exceto a dispersão preparada com razão NCO/OH = 2, que apresentou resultados de viscosidade similares aos encontrados para as dispersões preparadas com relação DMPA/Polióis = 70/30. Nesse caso, os resultados obtidos estão diretamente relacionados ao um maior teor de HTPB, associado ao menor teor de diisocianato usado, e não somente ao menor teor de DMPA. Para as formulações produzidas com razões NCO/OH = 3 e 4, a viscosidade mais baixa está diretamente relacionada ao maior teor de diisocianato usado na formulação.

5.2.3.3. Estudo 3

Os resultados de viscosidade Brookfield obtidos com as formulações com de teor de sólidos de 45%, estão apresentados na Tabela 38.

Tabela 38 – Resultados de viscosidade para as dispersões com 45% de sólidos totais

Formulação	Reação	Viscosidade Brookfield (mPa · s) *
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E3-1R2	33
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E3-2R3	375
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E3-3R4	445

** milipascal x segundo

A dispersão preparada com razão NCO/OH = 2 (E3-1R2) apresentou viscosidade mais baixa em consequência da limitação do processo de dispersão para a condição de síntese estudada, levando à formação de resíduo e diminuindo assim o teor de sólidos totais (36%). Nas dispersões obtidas com razão NCO/OH = 3 (E3-2R3) e 4 (E3-3R4), não ocorreram acidentes. Os resultados de viscosidade obtidos para essas dispersões foram muito elevados. Não se encontrou uma explicação para o maior valor de viscosidade obtido para dispersão preparada com razão NCO/OH = 4. O esperado era uma viscosidade mais baixa, em consequência do maior teor de diisocianato empregado na formulação.

5.3. Filmes

Os filmes produzidos a partir das dispersões aquosas poliuretânicas foram caracterizados por FTIR, estabilidade térmica por termogravimetria, propriedades mecânicas, e quanto à aparência visual e de aderência a superfícies de alumínio, teflon e polietileno.

5.3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) dos filmes de poliuretano

Os filmes produzidos a partir das dispersões aquosas poliuretânicas foram preparados conforme descrito no item 4.3.7. e caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho conforme metodologia descrita no item 4.4.1. Todos os filmes produzidos apresentaram espectros muito semelhantes. A banda de absorção, que aparece na região em torno de 3326 cm^{-1} corresponde à deformações axial das ligações N-H associadas ao grupo uretânico (1). As bandas na faixa de 2928 a 2969 cm^{-1} correspondem às ligações C-H das porções alifáticas das cadeias poliuretânicas (2). A banda nas vizinhanças de 1712 cm^{-1} corresponde à deformação axial das ligações -NH-CO-O-, carbonila uretânica associada (3). A banda em torno de 1539 cm^{-1} corresponde às deformações axial simétricas das ligações -NH-CO- (4). A banda de absorção que aparece em 1110 cm^{-1} corresponde às deformações simétricas das ligações -C-O-C- do segmento flexível (5) (Castells, 1980). A Figura 48 apresenta as bandas características presentes nos espectros dos filmes de poliuretanos.

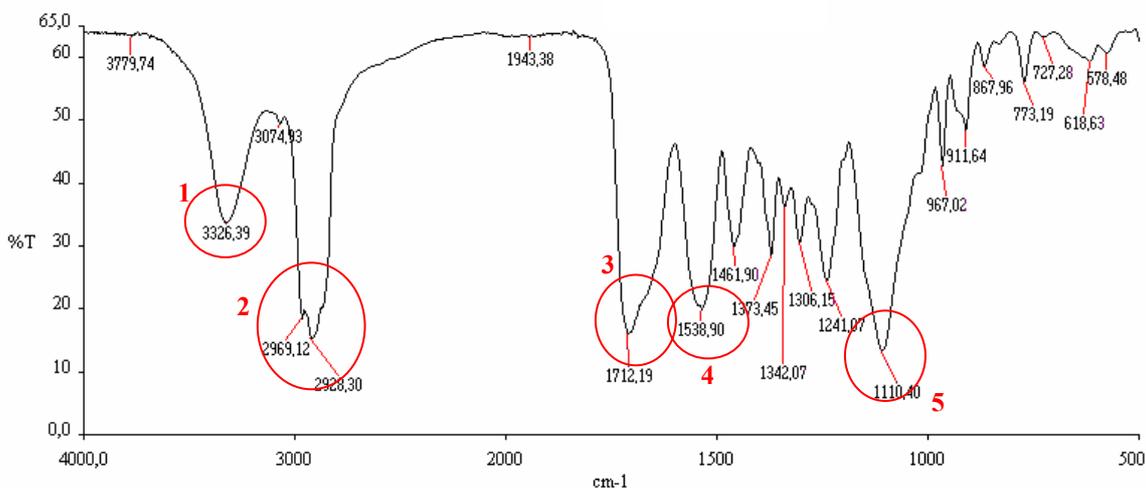


Figura 48 – Bandas características presentes nos espectros dos filmes de poliuretanos

5.3.2. Termogravimetria dos filmes de poliuretano

Os filmes produzidos a partir das dispersões aquosas poliuretânicas foram preparados conforme descrito no item 4.3.7. e caracterizados por termogravimetria conforme metodologia descrita no item 4.4.6. O mecanismo de degradação dos poliuretanos é complexo e de difícil interpretação devido à grande variedade de produtos gerados na decomposição. O mecanismo proposto para a degradação dos poliuretanos segue o caminho inverso de sua formação (despolimerização) (Grassie, 1985). O principal mecanismo proposto na literatura para a degradação dos poliuretanos é apresentado a seguir:



A Figura 49 apresenta uma curva de TG típica, obtida para os filmes de poliuretanos produzidos neste trabalho.

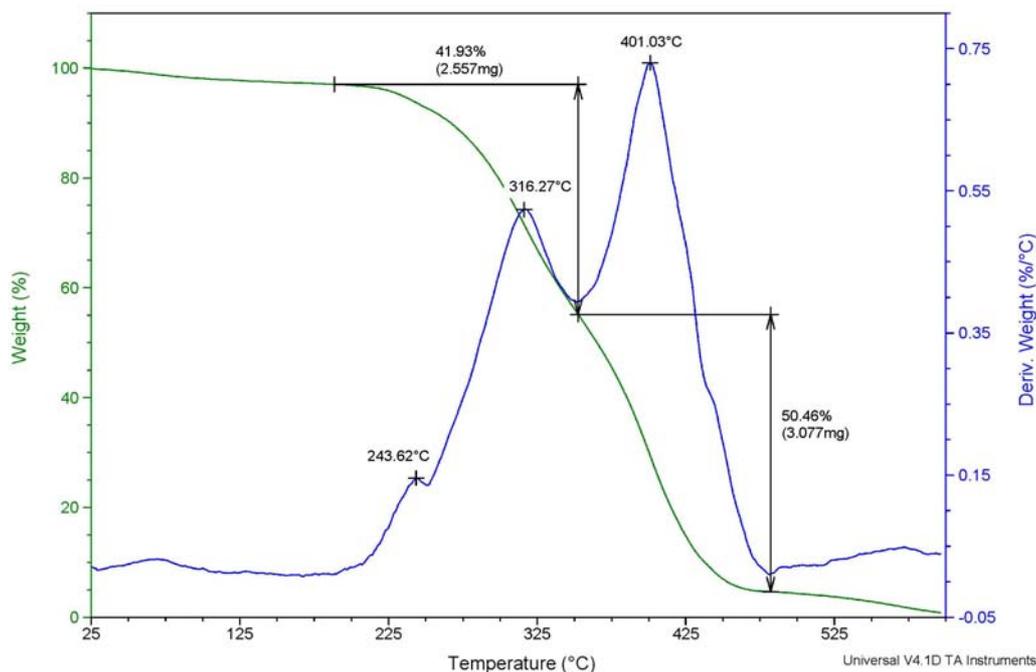


Figura 49 – Curva de TG típica obtida em um filme de poliuretano

Em algumas amostras, pequena perda de massa pôde ser observada a temperatura inferior a 100°C, resultado da eliminação de água retida na estrutura do polímero. Grande parte das amostras começou a se degradar na faixa de 230 a 250°C, que segundo a literatura, corresponde à degradação dos segmentos rígidos, quebra das ligações uretânicas e uréicas. A segunda etapa de degradação é referente à decomposição dos segmentos flexíveis, poli(glicol propilênico) (PPG) e polibutadieno líquido hidroxilado (HTPB), na faixa de 300 a 350°C e 390 a 420°C, respectivamente.

5.3.3. Propriedades mecânicas

A partir das dispersões aquosas poliuretânicas, obtidas neste Trabalho, foram produzidos filmes por vazamento. Esses filmes foram utilizados para determinação das propriedades mecânicas e para as análises de espectroscopia de absorção na região do

infravermelho (FTIR) e termogravimetria. Os resultados das propriedades mecânicas e FTIR são apresentados a seguir, subdivididos por estudo.

5.3.3.1. Estudo 1

Os filmes foram produzidos a partir do vazamento de cerca de 25 mL da dispersão aquosa em um molde e deixados para secar. A Tabela 39 apresenta valores médios, de pelo menos cinco determinações, de tensão de ruptura e alongamento dos filmes produzidos no Estudo 1.

Tabela 39 – Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados com as dispersões do Estudo 1

Formulação	Reação	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)
PPG + IPDI + DMPA	E1-1R2	18	742
HTPB (30% Liq.H) + PPG + IPDI + DMPA	E1-2R2	19	662
HTPB (10% Liq. H) + PPG + IPDI + DMPA	E1-3R2	20	622
HTPB (30% Liq. P) + PPG + IPDI + DMPA	E1-4R2	20	642
HTPB (10% Liq. P) + PPG + IPDI + DMPA	E1-5R2	18	730

Os resultados de tensão de ruptura e alongamento para as dispersões produzidas no Estudo 1 praticamente não variaram. Esperava-se obter propriedades superiores para as dispersões preparadas com HTPB, em relação às preparadas com PPG. Esperava-se também obter uma diferença significativa entre os resultados dessas e das dispersões preparadas com diferentes teores de HTPB. Em função da pequena variação de massa molar entre os dois tipos de HTPB, não se esperava obter diferença significativa nos resultados das propriedades mecânicas das dispersões preparadas com mesma formulação e com esses dois tipos de HTPB.

5.3.3.2. Estudo 2

Os resultados obtidos neste estudo são apresentados a seguir, divididos segundo a razão NCO/OH empregada. Somente uma das sínteses não produziu dispersão com boa estabilidade.

- **Razão NCO/OH = 2** \Rightarrow Formulações preparadas com relações DMPA/Polióis = 70/30 e PPG/HTPB = 70/30 (calculadas com base em equivalentes-gramas).

A Tabela 40 apresenta valores médios das propriedades mecânicas das dispersões preparadas para este estudo.

Tabela 40 – Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados a partir das dispersões produzidas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 70/30

Formulação	Reação	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)
PPG + IPDI + DMPA	E2-1R2	18	742
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-2R2	19	662
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-3R2	16	544

- **Razão NCO/OH = 2** \Rightarrow Formulações preparadas com relações DMPA/Polióis = 50/50 e PPG/HTPB = 70/30 (calculadas com base em equivalentes-gramas).

A Tabela 41 apresenta valores médios das propriedades mecânicas das dispersões preparadas para este estudo.

Tabela 41 – Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados a partir das dispersões produzidas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Formulação	Reação	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)
PPG + IPDI + DMPA	E2-4R2	chiclete	
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-5R2	11	931
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-6R2	12	938

As propriedades mecânicas, dos filmes obtidos a partir das dispersões produzidas com razão NCO/OH = 2, não apresentaram diferença significativa. Pode-se verificar que, para o filme obtido sem HTPB, o alongamento percentual foi ligeiramente maior do que o obtido para as formulações em que se adicionou HTPB. Esses resultados mostram que para as formulações estudadas neste Trabalho não é possível obter melhora nas propriedades mecânicas do polímero, com a substituição de até 30% do PPG por igual percentual de HTPB. Pode-se observar que com menor teor de DMPA, e conseqüente aumento de polióis (DMPA/Polióis = 50/50), a tensão de ruptura sofre uma diminuição significativa e o alongamento percentual é recuperado nas formulações onde o HTPB é adicionado. Na formulação onde o HTPB não foi adicionado (E2-4R2), o filme formado apresentou alta deformação e aderência, dificultando a desmoldagem e a avaliação de suas propriedades mecânicas. A síntese E2-4R2 foi repetida e confirmou os resultados obtidos.

Os resultados para as diferentes relações DMPA/Polióis das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 2, levam a concluir que o DMPA (neutralizado), além de promover a dispersão das partículas na fase aquosa, também é responsável por promover uma maior interação intermolecular no filme de poliuretano, melhorando a sua resistência à ruptura. O aumento do alongamento percentual, era esperado para as dispersões preparadas com relação DMPA/Polióis = 50/50, em conseqüência do maior teor de polióis adicionados nessas formulações.

- **Razão NCO/OH = 3** ⇒ Formulações preparadas com relações DMPA/Polióis = 70/30 e PPG/HTPB = 70/30 (calculadas com base em equivalentes-gramas).

A Tabela 42 apresenta valores médios das propriedades mecânicas das dispersões preparadas para este estudo.

Tabela 42 – Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados a partir das dispersões produzidas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 70/30

Formulação	Reação	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)
PPG + IPDI + DMPA	E2-1R3	11	240
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-2R3	12	65
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-3R3	16	31

- **Razão NCO/OH = 3** \Rightarrow Formulações com relações DMPA/Polióis = 50/50 e PPG/HTPB = 70/30 (calculadas com base em equivalentes-gramas).

A Tabela 43 apresenta valores médios das propriedades mecânicas das dispersões preparadas para este estudo.

Tabela 43 – Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados a partir das dispersões preparadas com razão NCO/OH = 3 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Formulação	Reação	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)
PPG + IPDI + DMPA	E2-4R3	14	858
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-5R3	19	602
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-6R3	17	545

Os resultados de propriedades mecânicas, dos filmes obtidos a partir das dispersões produzidas com razão NCO/OH = 3, mostram que para a relação DMPA/Polióis = 70/30, a resistência à ruptura foi ligeiramente afetada e o alongamento percentual caiu de forma acentuada. Esse comportamento é a consequência da adição de maiores teores de diisocianato, responsáveis pelo aumento do teor de segmentos rígidos, que tornam os poliuretanos mais quebradiços. Para os filmes produzidos com relação DMPA/Polióis = 50/50, é possível observar a recuperação das propriedades mecânicas em consequência do maior teor de polióis, que associado ao alto teor de diisocianato (NCO/OH = 3), promovem uma compensação. Isso permite que os valores obtidos com essa composição, se aproximem dos valores observados para as formulações preparadas com razão NCO/OH = 2 e relação DMPA/Polióis = 70/30.

- **Razão NCO/OH = 4** \Rightarrow Formulações preparadas com relações DMPA/Polióis = 70/30 e PPG/HTPB = 70/30 (calculadas com base em equivalentes-gramas).

A Tabela 44 apresenta valores médios das propriedades mecânicas das dispersões preparadas para este estudo.

Tabela 44 – Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados a partir das dispersões produzidas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 70/30

Formulação	Reação	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)
PPG + IPDI + DMPA	E2-1R4	QUEBROU	
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-2R4	QUEBROU	
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-3R4	QUEBROU	

- **Razão NCO/OH = 4** ⇒ Formulações com relações DMPA/Polióis = 50/50 e PPG/HTPB = 70/30 (calculadas com base em equivalentes-gramas).

A Tabela 45 apresenta valores médios das propriedades mecânicas das dispersões preparadas para este estudo.

Tabela 45 – Resultados das propriedades mecânicas dos filmes preparados a partir das dispersões produzidas com razão NCO/OH = 4 e relação DMPA/Polióis = 50/50

Formulação	Reação	Tensão de ruptura (MPa)	Alongamento (%)
PPG + IPDI + DMPA	E2-4R4	Sedimentou	
HTPB (Liquiflex H) + PPG + IPDI + DMPA	E2-5R4	16	292
HTPB (R-45HTLO) + PPG + IPDI + DMPA	E2-6R4	13	231

Os filmes produzidos a partir das dispersões obtidas com razão NCO/OH = 4 não apresentaram resultados satisfatórios. Os poliuretanos produzidos com razão DMPA/Polióis = 70/30, ficaram muito rígidos em virtude do alto teor de diisocianato usado. Os filmes depois de secos ficavam totalmente trincados, impedindo a realização de qualquer ensaio. Para as formulações com relações DMPA/Polóis = 50/50, não foi possível obter nem mesmo uma dispersão estável, sem a adição de HTPB. Isso pode ser atribuído ao alto teor de diisocianato associado ao menor teor de DMPA empregado na composição, que aumentou o teor de segmentos rígidos, desestabilizando a dispersão. Para as formulações em que foi adicionado o HTPB, ocorreu um melhor equilíbrio entre as fases

amorfas e cristalinas, o que resultou na recuperação da resistência e da capacidade elástica do material.

5.4. Revestimentos

A partir das dispersões aquosas poliuretânicas produzidas neste Trabalho, foram investigadas, de forma qualitativa, características como cor, translucidez, dureza e aderência. A característica de adesão dos poliuretanos foi avaliada em superfícies de alumínio, polietileno e teflon. As avaliações de cor, translucidez, dureza e adesão à superfície de teflon, foram feitas diretamente nos filmes produzidos para os testes de propriedades mecânicas (Estudo 1 e Estudo 2). Para avaliar a adesão sobre a superfície de alumínio e polietileno, as dispersões foram vazadas e espalhadas sobre essas superfícies, de modo a formar uma fina película após a secagem. Os resultados obtidos estão apresentados a seguir por estudo: Estudo 1 na Tabela 46; Estudo 2 na Tabela 47; Estudo 3 na Tabela 48.

Tabela 46 – Características visuais e de adesão observadas nos filmes preparados para o Estudo 1

Reação	Relação DMPA/Polióis	Características visuais			Características de aderência		
		Cor	Dureza	Translucidez	Teflon	Polietileno	Alumínio
Razão NCO/OH = 2							
E1-1R2	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E1-2R2	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E1-3R2	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E1-4R2	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E1-5R2	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim

* levemente amarelado se comparado a um filme de polietileno

Tabela 47 – Características visuais e de adesão observadas nos filmes preparados para o Estudo 2

Reação	Relação DMPA/Polióis	Características visuais			Características de aderência		
		Cor	Dureza	Translucidez	Teflon	Polietileno	Alumínio
Razão NCO/OH = 2							
E2-1R2	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E2-2R2	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E2-3R2	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E2-4R2	50/50	incolor*	**	transparente	não	não	sim
E2-5R2	50/50	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E2-6R2	50/50	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
Razão NCO/OH = 3							
E2-1R3	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E2-2R3	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E2-3R3	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E2-4R3	50/50	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E2-5R3	50/50	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E2-6R3	50/50	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
Razão NCO/OH = 4							
E2-1R4	70/30	incolor*	rígida	transparente	não	não	não
E2-2R4	70/30	incolor*	rígida	transparente	não	não	não
E2-3R4	70/30	incolor*	rígida	transparente	não	não	não
E2-4R4	50/50	dispersão instável a sedimentação					
E2-5R4	50/50	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E2-6R4	50/50	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim

*levemente amarelado se comparado a um filme de polietileno;

** muito flexível - alta deformação e muito aderente (chiclete)

As características de cor, translucidez e dureza foram avaliadas diretamente nos filmes produzidos para a determinação das propriedades mecânicas (Estudo 1 e Estudo 2), porque sua maior espessura (0,20 a 0,35 mm) permitia observar um ligeiro amarelecimento do produto, que não era possível observar nos filmes formados sobre os substratos. A aderência à superfície de teflon também foi avaliada nos filmes. Todos os filmes foram retirados sem dificuldade dessa superfície, mesmo o filme produzido a partir da dispersão E2-4R2, que apresentou alta deformação.

Para determinar a característica de adesão a superfícies de polietileno e alumínio, as dispersões foram vazadas e espalhadas sobre essas superfícies de modo a formar uma película fina. Para as dispersões vazadas em superfícies de polietileno, não ocorreu aderência em nenhuma das avaliações. Para as dispersões vazadas em superfícies de

alumínio, observou-se aderência para quase todas as dispersões testadas nos Estudo 1 e 2. Somente não foi efetiva para as dispersões que formaram filme com alta rigidez, conseqüência da ocorrência de reticulação e das interações intermoleculares.

A não aderência dos filmes de poliuretano às superfícies de teflon e de polietileno, pode ser atribuída à grande diferença de polaridade existente entre os filmes (polares), e os substratos (apolares).

A aderência dos filmes de poliuretano ao substrato de alumínio pode ser atribuída ao fato de que as superfícies metálicas são boas aceptoras de elétrons (ácido de Lewis), e que a estrutura molecular dos filmes de poliuretano possuem átomos de nitrogênio e de oxigênio com um par de elétrons livres (base de Lewis), que interagem fortemente com os orbitais vazios da superfície metálica. Isso explica também a falta de aderência dos filmes que ficaram quebradiços (E2-1R4 - E2-2R4 - E2-3R4), em conseqüência do alto teor de ligações intermoleculares obtidas com essas formulações. A Figura 50 mostra uma representação esquemática da interação entre o filme de poliuretano e o substrato de alumínio.

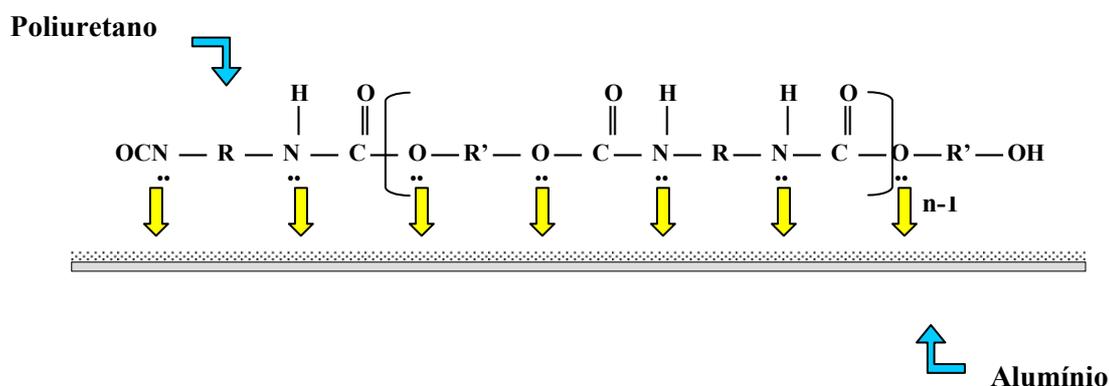


Figura 50 – Representação esquemática da interação entre o poliuretano e a superfície de alumínio

As características de cor, translucidez e dureza obtida nos filmes formados a partir das dispersões produzidas no Estudo 3 foram avaliadas diretamente nas películas formadas por vazamento das dispersões nos substratos. Não foi observado nenhum comportamento diferente daqueles já observados para as dispersões, de mesma composição, produzidas no Estudo 2. A Tabela 48 apresenta as características visuais e de adesão dos filmes preparados a partir das dispersões produzidas no Estudo 3. As formulações produzidas no Estudo 3 são equivalentes às seguintes formulações do Estudo 2:

<u>Estudo 3</u>	<u>Estudo 2</u>
E3-1R2	E2-2R2
E3-2R3	E2-2R3
E3-3R4	E2-2R4

Tabela 48 – Características visuais e de adesão observadas nos filmes preparados para o Estudo 3

Reação	Relação DMPA/Polióis	Características visuais			Características de adesão		
		Cor	Dureza	Translucidez	Teflon	Polietileno	Alumínio
Razão NCO/OH = 2, 3 4 com relação DMPA/Polióis = 70/30							
E3-1R2	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E3-2R3	70/30	incolor*	flexível	transparente	não	não	sim
E3-3R4	70/30	incolor*	rígida	transparente	não	não	não

* levemente amarelado se comparado a um filme de polietileno

6. Conclusão

1. Foram obtidas dispersões aquosas estáveis, que produziram poliuretanos com boas propriedades mecânicas, em ausência de solventes e catalisadores, por um processo de síntese mais rápido que os encontradas na literatura.
2. A condições de síntese usadas neste estudo permitiram obter dispersões com baixa geração de resíduos e com variação mínima de sólidos totais dentre as diferentes formulações estudadas.
3. Foi possível produzir dispersões estáveis com teores de sólidos totais mais elevados, contendo em sua formulação uma concentração relativamente alta de HTPB.
4. Nas condições estudadas neste Trabalho ficou evidente que, o teor de HTBP usado pode interferir na produção da dispersão ou limitar a massa de prepolímero dispersa em água.
5. Não foi observada variação nos resultados de tamanho médio de partícula entre as dispersões com diferentes teores de DMPA, ao contrário do que se relata em trabalho da literatura. Também não se observou variação significativa quando se variou a razão de NCO/OH e o teor de HTPB.
6. Os filmes obtidos com baixos teores de DMPA e/ou baixa razão NCO/OH apresentaram melhores propriedades mecânicas.
7. A variação da composição das dispersões não afetaram significativamente os valores de viscosidade.

7. Sugestões

1. Determinar o teor de sólidos totais máximo que pode ser obtido em dispersões aquosas isentas de HTPB, usando as condições reacionais empregadas neste trabalho.
2. Fazer um estudo para se determinar a quantidade máxima de HTPB que pode ser utilizada em dispersões aquosas com teores de sólidos totais de 45% e 50%.
3. Avaliar as propriedades mecânicas de filmes obtidos a partir de dispersões aquosas com alto teor de sólidos totais.

8. Referências bibliográficas

ALVES T. L. **Novas formulações para a síntese de dispersão aquosa de poliuretanos**. 2002. 105f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ALVES, L. S. **Poliuretanos em dispersão aquosa**. 1997. Seminário de Mestrado – Instituto de Macromoléculas professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

AVRAM, M. & METESCU, G.H.D. **Infrared spectroscopy, application inorganic chemistry**. New York, John Wiley & Sons, 1990.

BOOK OF AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. **ASTM D 1417 – 97**. Test Methods for Rubber Latices – Synthetic, 2001.

BROOKFIELD ENGINEERING. **More solutions to sticky problems: A guide to getting more from your Brookfield viscometer**. Middleboro, MA 02072 USA, Brookfield Engineering Laboratories, Inc. 1999

BINDER, J. L. The spectra and structures of polybutadienes. **Journal of Polymer Science: Part A**, v. 1, p. 47-58, 1963

CASTELLS, J.; CAMPS, F., **Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos**. Editorial Allambas S. A., 1º edición espanhola, 1980. 179 a 229 p.

CHEN, L. & CHEN, S. Latex Interpenetrating networks based on polyurethane. polyacrylate and epoxy resin. **Progress in Organic Coating**, n. 49, p. 252-258, 2004.

CHINWANITCHAROEN, C.; YAMADA, T.; SHIGEYOSHI, K.; SUGANO, S.; HAYASHI, S.; TADA, K., Preparation of aqueous polyurethane dispersions using aromatic diisocyanate. In: **Proceeding of the 8th Polymers for Advanced Technologies International Symposium**. Budapest, Hungary, 13-16, sep. 2005. Disponível em: <http://www.e-polymers.org/Frame.cfm?url=conferences.cfm>. Acesso em 10 jan. 2006.

CHUI, T. Y. T.; GEORGE, M. H. & BARRIE, J. A. Dilute-solution behavior of polyurethane ionomers. **Polymer**, v. 33, n. 24, p.5254-5258, mar. 1992.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C. & ALVES, T. L. Síntese e caracterização de poliuretanos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado e diferentes diisocianatos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p.248-254, 2002

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C. & GARCIA, M. E. F. Evaluation of gas permeability of membranes obtained from poly(urethane-urea)s aqueous dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene. **Polymer Testing**, n. 21, p.719-723, dez. 2002.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C. & ALVES, T. L.; FERREIRA, A. A. Degradation profiles of cast films of polyurethane and poly(urethane-urea) aqueous dispersions based on hydroxyterminated polybutadiene and different diisocyanates, **Polymers Degradation and Stability**, v. 81, p.19-27, jan. 2003.

COWIE J. M. C. **Polymers: chemistry & physics of modern materials**. 2nd. ed. United Kingdom: Chapman & Hall, 1991, cap. 2. p.43-48.

CUNHA, V.S.; NOBREGA, R.; HABERT, A.C. Separação de misturas orgânicas usando membranas de poliuretano. parte I – fluxo e seletividade para sistemas multicomponentes. **XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Águas de São Pedro. 2000. Disponível em: <<http://www.deq.uem.br/biblioteca/deq/Anais/CobeqXIII/pdf/237.pdf>>. Acesso em 10 jan. 2006.

DELPECH, M. C., **Síntese e caracterização de poliuretanos obtidos como dispersão aquosa**, 1996. 298f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DIETRICH, D & RIECK, J., N., Aqueous polyurethanes and their possible users, **Adhesives Age**, p.24-28, Feb. 1978.

DONELLY, M.J.; STANFORD, J.L.; STILL, R.H.. The conversion of polysaccharides into polyurethanes: a review, **Carbohydrate Polymer**, n. 14, p.221-240, 1991.

DONG, A.; HOU, G. & SUN D. Properties of amphoteric polyurethane waterborne dispersions II. Macromolecular self-assembly behavior. **Journal of colloid and Interface Science**, n. 266, p.276-281, mai. 2003.

DOW CHEMICAL COMPANY, Products information, Dow Plastic, Polyether polyol Voranol 2120, Disponível em: <<http://www.dow.com>>. Acesso em 01/03/2006.

GRASSIE, N.; SCOTT, G. **Polymer degradation & stabilization**. Cambridge University Press. London, 1985. p.41.

HARJUNALANEN, T.; LAHTINEN, M. The effects of altered conditions on the properties of anionic poly(urethane-urea) dispersions and films cast from the dispersions. **European Polymer Journal**, n. 39, p.817-824, 2003.

HEPBURN, C.. **Polyurethane elastômeros**. 2nd edition. Elsevier Science Publishers Ltd. London, 1991.

JANG, J. Y.; JHON, Y. K.; CHEONG, I. W.; KIM, J. H. Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. **Physicochemical and Engineering Aspects**, n. 196, p.135–143, 2002.

JHON, Y. K.; CHEONG, I. W.; KIM, J. H. Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions. **Colloids and Surfaces**. n. 179, p.71-78, 2001.

KIM B. K. & LEE J. C. Polyurethane ionomer dispersions from poly(neopentylene phthalate) glycol and isophorone diisocyanate. **Polymer**, v. 37, n. 3, p.469-475, 1996.

KIM, B. K.; LEE, S. Y.; LEE, J. S.; BAEK, S. H.; CHOI, Y. J.; LEE, J. O. & XU, M. Polyurethane ionomer having shape memory effects. **Polymer**, v. 39, n. 13, p.2803-2808, 1998.

LEE, K.R.; TENG, M.Y.; HSU, T.N. & LAI, J.Y. A study on pervaporation aqueous ethanol solution by modified polyurethane membrane, **Journal of Membrane Science**, v. 162, n.1, p.173-180, 1999.

LEONARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C., "GREEN CHEMISTRY". Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química. Nova*, v. 26, n. 1, p.123-129, 2003.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros, determinação de massa molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 366 p.

MA, ERIC C. **Thermoplastic polyurethane elastômeros** In: Handbook of thermoplastic elastomers. 2nd Edition. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1988. cap. 7. p. 224-255.

MALVERN – ZETASIZER. Manual do analisador de espalhamento de luz laser. USA, 2005

PAVLOVA, M.; DRAGANOVA, M. & NOVAKOV, P. Hydrolytic stability and protective properties of polyurethane oligomers based on polyester/ether/polyols. **Polymer**, v. 26, p.1901-1905, nov. 1985.

PETROFLEX INDÚSTRIA E COMÉRCIO S.A. Método de laboratórios. **Determinação do Número de Hidroxilas Método da Ftalação**. Rio de Janeiro. 2005 A.

PETROFLEX INDÚSTRIA E COMÉRCIO S.A. Método de laboratórios. **Determinação Propriedades de Tensão de Elastômeros Flexíveis e Termoplásticos**. Rio de Janeiro. 2005 B.

PETROFLEX INDÚSTRIA E COMÉRCIO S.A. Método de laboratórios. **Método de Análise Por Espectroscopia De Infravermelho**. Rio de Janeiro. 2005 C.

PETROFLEX INDÚSTRIA E COMÉRCIO S.A. Método de laboratórios. **Método de Análise Por Cromatografia de Exclusão Por Tamanho**. Rio de Janeiro 2005 D.

OERTEL, G. Chemistry - Raw Materials – Processing – Applications. **Polyurethane Handbook**, Munich, 1985.

OLIVEIRA, L.F.C. (2001), Espectroscopia Molecular, **Cadernos Temáticos de Química Nova**, n. 4, mai. 2001.

SANDERSON, R. D.; CLOETE, V.; SEBOA, S.; KARMIS, A. Green technology, preparation of moisture proof polymer coatings that leave paper recyclable. **5th Annual**

UNESCO School and IUPAC Conference on Macromolecules & Materials Science. Stellenbosch. South Africa. p.23-28, Mar. 2002

SARTOMER COMPANY, INC., **Technical Data Sheet: Poly bd® R-45HTLO**, Disponível em: <http://www.sartomer.com/wpapers/2250.pdf>. Acesso em: 01/04/2006.

SAW, L. K.; BROOKS, B. W.; CARPENTER, K. J. & KEIGHT, D.V. Different dispersion regions during the phase inversion of an ionomeric polymer-water system, **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 257, p.163-172, 2003.

SAW, L. K.; BROOKS, B. W.; CARPENTER, K. J. & KEIGHT, D. V. (2004), Catastrophic phase inversion in region II of an ionomeric polymer-water system. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 259, n. 1, p.235-243, 2004.

SCHOLLENBERGER & CHARLES S. Thermoplastic polyurethane elastômeros. **Handbook of elastômeros new developments and technology**. New York: Marcel Dekker, INC., 1988. cap. 11. p.375-406.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSELER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Brasil: Editora Guanabara Dois S. A., 1979.

THE INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 37**. Rubber vulcanized – Determination of tensile stress-strain properties, 1977.

VERLEYE, G. A. L.; ROEGES, N. P. G.; MOOR, M. O. Easy identification of plastics and rubbers. **Rapra Technology LTD.**, United Kingdom, 2001. 174 p.

VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Rio de Janeiro: Vilar Poliuretanos Ltda., 2005.

WANG, Z. F.; WANG, B.; DING, X. M.; ZANG, M.; LIU, L. M.; QI, N. & HU. J. L. Effect of temperature and structure on the free volume and water vapor permeability in hydrophilic polyurethanes. **Journal of Membrane Science**, n. 241, p.355-361, 2004.

WOODS, G., **The ICI Polyurethane Book**. New York: John Wiley & Sons, 1987.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)