Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Fábio Gosi de Aquino

Estudo do envelhecimento de poliuretanos aplicados na indústria de petróleo

Rio de Janeiro

2009

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Fábio Gosi de Aquino

Estudo do envelhecimento de poliuretanos aplicados na indústria de petróleo

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Orientadora: Profª. Drª. Fernanda Margarida Barbosa Coutinho

Rio de Janeiro

2009

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

A657 Aquino, Fábio Gosi de
Estudo do envelhecimento de poliuretanos aplicados na indústria de petróleo. / Fábio Gosi de Aquino. - 2009.
120 f.

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

1. Poliuretano - Teses. 2. Envelhecimento – Teses. 3. Propriedades mecânicas – Teses. I. Coutinho, Fernanda Margarida Barbosa. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 678.664

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

_____ _____

Assinatura Data

Fábio Gosi de Aquino

Estudo do envelhecimento de poliuretanos aplicados na indústria de petróleo

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa da Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Polímeros.

Aprovado em:_____

Banca examinadora:_____

_____

Prof[a]. Dr[a]. Fernanda M. B. Coutinho (Orientadora)
Instituto de Química da UERJ

_____

Dr[a]. Ivana Lourenço de Mello
Instituto de Química da UERJ

_____

Prof[a]. Dr[a]. Elizabeth Roditi Lachter
Instituto de Química da UFRJ

Rio de Janeiro
2009

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado aos meus pais, Rosângela Gosi Silvério de Aquino e Telmo Silvério de Aquino, aos meus irmãos (Fabiano e Juliana), ao meu sobrinho João Vitor e, especialmente, aos meus queridos avós, Ana Aquino e Theodorico Aquino. Pelo apoio e incentivo desde a minha graduação. A todos vocês o meu imenso e sincero Muito Obrigado.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a **Deus** uma vez que sempre me guiou e me concedeu muitas bênçãos em minha vida.

À Professora Fernanda M. B. Coutinho pela amizade, conselhos, orientações, apoio e paciência durante a orientação deste trabalho, que sempre me fez acreditar que tudo iria dar certo.

Aos companheiros de trabalho Fábio Pires e Judimar Clevelario, em nome da Wellstream, pelo incentivo, horas de trabalho e oportunidade em desenvolver este trabalho.

Às amigas Flavia Omena e Lessandra Couto pela ajuda em todas as horas, pela paciência e orientações.

À minha tia Ana Lúcia pela ajuda de sempre.

Ao D.Sc Miguel Souza da Newtech/São Carlos pela caracterização e ensinamentos das análises realizadas neste trabalho.

Aos técnicos, Ricardo e Carlos, da UFSCar pela ajuda na realização deste trabalho.

À UFSCar pelo uso dos laboratórios.

Agradeço ainda aos que direta ou indiretamente contribuíram para o meu sucesso.

“Não tentes ser bem sucedido, tenta antes ser um homem de valor”.

Albert Einstein

TRABALHOS APRESENTADOS EM REUNIÕES CIENTÍFICAS

Parte desta Dissertação foi apresentada nos seguintes eventos:

✓ Rio Oil & Gas Conference 2008 – Rio de Janeiro / RJ, 2008; sob o título: “STUDY OF POLYURETHANES AGEING OFFSHORE”.

✓ 18º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais– Pernambuco / PE, 2008; sob o título: “Study of Accelerated Ageing for Polyurethanes in Offshore Applications”.

RESUMO

AQUINO, Fabio Gosi. *Estudo do envelhecimento de poliuretanos aplicados na indústria de Petróleo*. 2009. 102f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

A indústria do petróleo é um dos setores com maior número de sistemas produtivos empregando alta tecnologia. O Brasil é mundialmente renomado como um líder na extração de petróleo, em águas profundas e ultraprofundas. Dentro da cadeia produtiva, grande parte do petróleo e do gás produzido é escoado através de dutos flexíveis que conectam os poços de produção com as plataformas. Existem dois segmentos dessas linhas que recebem diferentes denominações de acordo com o seu local de aplicação. Quando estão apoiadas sobre o fundo do mar, em condição de serviço estático, são denominados f*lowlines* e quando se elevam do fundo do mar até a plataforma, em condição de serviço dinâmico, são denominados *risers*. Os tubos projetados para aplicações dinâmicas são dotados de b*ends stiffeners*, componentes com formato cônico e, em geral, de base uretânica que têm a função de fornecer uma transição de rigidez suave entre a estrutura dos tubos flexíveis e a extremamente rígida, à plataforma, não permitindo que este componente infrinja seu raio mínimo de operação. A adequada compreensão dos enrijecedores de curvatura e do material empregado em sua fabricação vem se tornando cada vez mais importante na indústria devido à sua crescente utilização, bem como à ocorrência de falhas que vem sendo constatada nos últimos anos. Este trabalho abordou a variação das propriedades mecânicas de poliuretanos pela ação da hidrólise, calor e pela ação dos raios-UV por envelhecimento acelerado, assim como variação de massa, considerando que esses materiais são projetados para uma vida útil superior a vinte anos para trabalhos imersos em meio aquoso.

Palavras-chave: Degradação, Poliuretanos, Propriedades Mecânicas, Variação.

ABSTRACT

The oil industry is one of the sectors with the highest number of production systems employing high technology. Brazil is worldwide renowned as a leader in oil and gas extraction in deep and ultra deep water. Inside the production chain, a great part of the oil and gas produced is conveyed through flexible pipelines that connect the production wells to the platforms. There are two segments of these lines that receive different names according to their application characteristics. When the pipes are laid on the seabed in a static service condition, are called flowlines and when they raise from the seabed to the platform in a dynamic service condition, are called risers. The pipes designed for dynamic applications are equipped with bend stiffeners, components with conical form and in general with urethane basis, which has the function of providing a smooth stiffness transition between the flexible structure of the pipes and an extremely rigid structure, the platform, not allowing that this component infringes their minimum operation bend radius. The proper compression of curvature stiffeners and the material used in its manufacture is becoming increasingly important in industry due to its growing use and the occurrence of failures that have been recorded in recent years. This work discussed the changes in the mechanical properties of polyurethanes due to hydrolysis, heating and UV-rays exposure by accelerated ageing, as well as mass variation, considering that these materials are designed for a service life exceeding twenty years for operation in water.

Keywords: Degradation, Polyurethanes, Mechanical Properties, Variation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aplicação local de risers e flowlines.....20

Figura 2 – Detalhes geométricos do bend stiffener.....21

Figura 3 – Representação esquemática do local de aplicação do bend stiffener…....21

Figura 4 – Aplicação externa do bend stiffener.....22

Figura 5 – Aplicação interna do b*end stiffener*.....22

Figure 6 – Esquema de formação de ligações uretânicas.....24

Figura 7 – Exemplo de poliol-poliéter.....25

Figura 8 – Exemplo de isocianato aromático.....28

Figura 9 – Exemplo de isocianato alifático.....28

Figura 10 – Reação autocatalisada entre álcoois e isocianatos.....29

Figura 11 – Ligações cruzadas biureto no processo de pós-cura de um poliuretano.....31

Figura 12 – Ligações cruzadas alofanato.....31

Figura 13 – Representação esquemática da morfologia de poliuretanos.....32

Figura 14 – Interação entre os segmentos rígidos.....34

Figura 15 – Esquema das estruturas de domínios segregados nos poliuretanos.....36

Figura 16 – Unidade básica de um copolímero em bloco de base uretânica.....38

Figura 17 – Segmentos rígidos e segmentos flexíveis em elastômeros poliuretânicos.....39

Figura 18 – Detalhes da máquina de ensaios utilizada na determinação das propriedades mecânicas.....50

Figura 19 – Detalhes dos corpos de prova Tipo 4 – ASTM D638-03.....50

Figura 20 – Detalhes do durômetro Shore.....51

Figura 21 – Escalas Shore.....51

Figura 22 – Detalhes do aparato utilizado para a realização dos ensaios de compressão permanente.....52

Figura 23 – Detalhes do dispositivo para realização da resistência à abrasão.....53

Figura 24 – Detalhes do corpo de prova utilizado no teste de resistência ao rasgamento.....55

Figura 25 – Disposição dos corpos de prova para o teste de estabilidade hidrolítica.....56

Figura 26 – Disposição dos corpos de prova para o teste de estabilidade hidrolítica após selagem.....57

Figura 27 – Disposição dos corpos de prova para o teste de envelhecimento por calor.....58

Figura 28 – Disposição das placas no interior da estufa para exposição à radiação UV.....59

Figura 29 – Resultados médios de alongamento na ruptura.....63

Figura 30 – Resultados médios de tensão na ruptura.....64

Figura 31 – Resultados médios de compressão permanente em termos de deformação (%).....66

Figura 32 – Resultados médios de resistência à compressão na deformação de 20 (%).....68

Figura 33 – Resultados médios de resistência ao rasgamento.....70

Figura 34 – Resultados médios de alongamento na ruptura a 50°C – Hidrólise.....72

Figura 35 – Resultados médios de alongamento na ruptura a 60°C – Hidrólise.....73

Figura 36 – Resultados médios de alongamento na ruptura a 70°C – Hidrólise.....73

Figura 37 – Resultados médios de alongamento na ruptura para o PU–1- Hidrólise..74

Figura 38 – Resultados médios de alongamento na ruptura para o PU– 2-Hidrólise..74

Figura 39 – Resultados médios de tensão na ruptura a 50°C – Hidrólise.....76

Figura 40 – Resultados médios de tensão na ruptura a 60°C – Hidrólise.....76

Figura 41 – Resultados médios de tensão na ruptura a 70°C – Hidrólise.....77

Figura 42 – Resultados médios de tensão na ruptura para o PU – 1 – Hidrólise.....78

Figura 43 – Resultados médios de tensão na ruptura para o PU - 2 – Hidrólise.....78

Figura 44 – Resultados médios de variação de massa para o PU – 1 – Hidrólise.....79

Figura 45 – Resultados médios de alongamento na ruptura a 50°C – Calor.....80

Figura 46 – Resultados médios de alongamento na ruptura a 60°C – Calor.....81

Figura 47 – Resultados médios de alongamento na ruptura a 70°C – Calor.....81

Figura 48 – Resultados médios de alongamento na ruptura para o PU – 1 – Calor...82

Figura 49 – Resultados médios de alongamento na ruptura para o PU – 2 – Calor...83

Figura 50 – Resultados médios de tensão na ruptura a 50°C – Calor.....84

Figura 51 – Resultados médios de tensão na ruptura a 60°C – Calor.....84

Figura 52 – Resultados médios de tensão na ruptura a 70°C – Calor.....85

Figura 53 – Resultados médios de alongamento na ruptura para o PU – 1– Calor....86

Figura 54 – Resultados médios de alongamento na ruptura para o PU – 2 – Calor...86

Figura 55 – Resultados médios de variação de massa para o PU – 1– Calor.....87

Figura 56 – Resultados médios de alongamento na ruptura após a ação da radiação UV.....89

Figura 57 – Resultados médios de tensão na ruptura após a ação da radiação UV.....89

Figura 58 – Resultados médios de variação de massa para o PU – 1 – UV.....90

Figura 59 – Resultados médios de alongamento na ruptura – Água do mar.....92

Figura 60 – Resultados médios de tensão na ruptura – Água do mar.....92

Figura 61 – Resultados médios de variação de massa para o PU – 1 para o PU – 2 – Água do mar.....93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diisocianatos aromáticos.....37

Tabela 2 – Resultados médios das propriedades mecânicas.....65

Tabela 3 – Resultados médios de dureza Shore D.....65

Tabela 4 – Resultados médios de compressão permanente.....67

Tabela 5 – Resultados médios de resistência à compressão.....68

Tabela 6 – Resultados médios de resistência à abrasão.....69

Tabela 7 – Resultados médios de resistência ao rasgamento.....70

Tabela 8 – Resultados de densidade.....71

Tabela 9 – Variação de massa a 20°C – Água do mar.....94

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ASTM – American Society for Testing and Materials
- DIN - Deutsches Institut für Normung
- DMTA – Análise termodinâmico-mecânica
- DSC – Calorimetria diferencial de varredura
- FTIR - Espectroscopia na região do infravermelho
- HDI - Diisocianato de hexametileno
- IPDI - Diisocianato de isoforona
- ISO – International Organization for Standardization
- MDI - Diisocianato de 4,4’-difenilmetano
- MOCA - Dicloro 4,4’-diamino difenilmetano
- PO - Óxido de propileno
- PPG - Poli(propileno glicol)
- PTMEG - Poli(tetrametileno glicol)
- PVC – Poli(cloreto de vinila)
- RIM - Moldagem por injeção reativa
- SEC - Cromatografia de exclusão por tamanho
- TDI - Diisocianato de tolileno
- Tg - Temperatura de transição vítrea
- THF - Tetra-hidrofurano
- TPU – Poliuretano termoplástico
- UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 20

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 23

1.1. **Poliuretanos** 23

1.2. **Componentes monoméricos** 25

1.2.1. Polióis 25

1.2.1.1. Poliéteres 25

1.2.1.2. Poliésteres 26

1.2.2. Isocianatos 27

1.2.2.1. Isocianatos aromáticos 27

1.2.2.2. Isocianatos alifáticos 28

1.2.3. Outros aditivos 29

1.2.3.1. Efeito catalítico 29

1.2.3.2. Extensores de cadeia 30

1.2.4. Ligações cruzadas 30

1.3. Estrutura molecular de poliuretanos 32

1.3.1. Segmentos flexíveis 35

1.3.2. Razão de segregação de fases

1.3.3. Morfologia básica dos elastômeros de poliuretanos 37

1.4. Propriedades mecânicas dos poliuretanos 40

1.5. Aplicações dos poliuretanos 42

1.5.1. TPU´s para aplicações marinhas 43

2. CONSIDERAÇÕES RELEVANTES 47

3. MATERIAIS E MÉTODOS 48

3.1. Materiais 48

3.2. Equipamentos 48

3.3. Ensaios realizados 49

3.1.1. Propriedades mecânicas 49

3.1.1.1. Resistência à tração 49

3.1.1.2. Dureza Shore D 51

3.1.1.3. Compressão permanente 52

3.1.1.4. Resistência à compressão 52

3.1.1.5. Resistência à abrasão 53

3.1.1.6. Densidade 54

3.1.1.7. Resistência ao rasgamento 54

3.1.2. Propriedades de envelhecimento 55

3.1.2.1. Estabilidade hidrolítica 55

3.1.2.2. Envelhecimento por calor 57

3.1.2.3. Exposição a raios UV 58

3.1.2.4. Absorção de água do mar 59

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 62

4.1. Propriedades avaliadas 62

4.1.1. Resistência à tração 62

4.1.2. Dureza Shore D 65

4.1.3. Compressão permanente 66

4.1.4. Resistência à compressão 67

4.1.5. Resistência à abrasão 68

4.1.6. Resistência ao rasgamento 68

4.1.7. Densidade 71

4.2. Propriedades de envelhecimento 71

4.2.1. Estabilidade hidrolítica 71

4.2.1.1. Variação de massa para o PU – 1 – Estabilidade hidrolítica 79

4.2.2. Envelhecimento por calor 79

4.2.2.1. Variação de massa para o PU – 1 – Envelhecimento por calor 87

4.2.3. Exposição a raios UV 87

4.2.3.1. Variação de massa para o PU – 1 – Exposição a raios UV 90

4.2.4. Absorção de água do mar 90

4.2.4.1. Variação de massa – Absorção de água do mar 93

5. CONCLUSÕES 95

6. SUGESTÕES 97

REFERÊNCIAS 98

INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo é um dos setores com maior número de sistemas produtivos empregando alta tecnologia. O Brasil tem destaque mundial no que tange à extração de petróleo, sobretudo em águas profundas e ultraprofundas. Muitos dos esforços atuais são despendidos na manutenção destes sistemas e no desenvolvimento de tecnologias.

Dentro da cadeia produtiva, grande parte do petróleo e do gás produzidos é escoada através de dutos flexíveis que interligam os poços de extração com as plataformas ou navios. Uma das grandes vantagens da utilização dessas tubulações flexíveis na extração do petróleo em águas profundas é a facilidade de seu lançamento e acomodação no leito marinho. Atualmente, linhas flexíveis são instaladas em profundidades que atingem 2250 metros, algumas delas com comprimento superior a 10 quilômetros.

Existem dois segmentos dessas linhas que recebem diferentes denominações de acordo com o seu local de aplicação, conforme ilustra a Figura 1. Quando estão apoiadas no fundo do mar são chamadas de f*lowlines* e quando se elevam do fundo do mar até a plataforma ou navio são denominadas de *risers*.

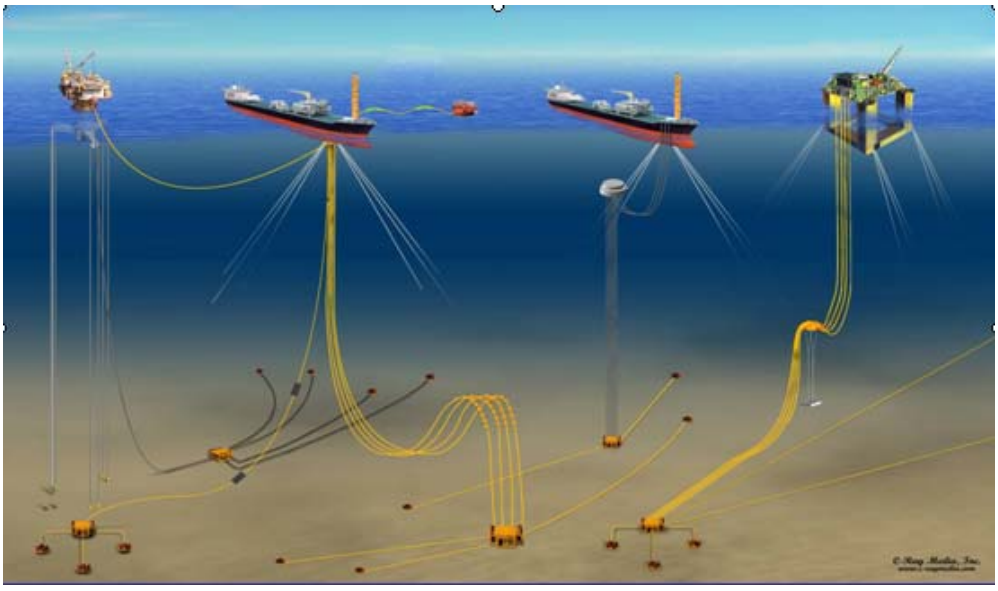

Figura 1 - Aplicação local de r*isers* e f*lowlines*

Risers sofrem desgaste mais acentuado que os *flowlines*, uma vez que são submetidos a carregamentos dinâmicos externos sofridos pela linha que levam a uma movimentação relativa do duto entre a plataforma ou navio e o fundo do mar. Assim, a camada externa da linha fica mais sujeita ao desgaste nas conexões da plataforma devido a essas movimentações. Revestimentos à base de poliuretanos vêm sendo utilizados como capas externas de sacrifício devido às suas boas propriedades mecânicas, sendo esse material denominado *bend stiffener* na indústria de petróleo, conforme ilustrado nas figuras 2 a 6.

Figura 2 – Detalhes geométricos do b*end stiffener*

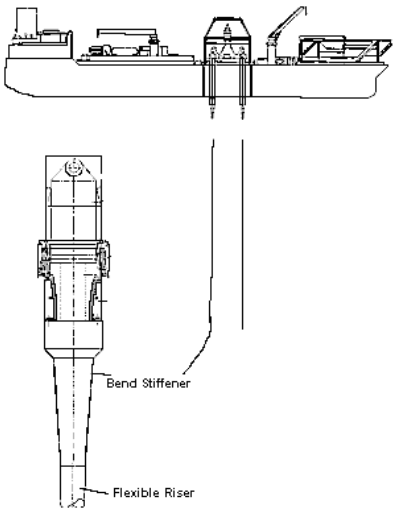

Figura 3 – Representação esquemática do local de aplicação do b*end stiffener*

Figura 4 - Aplicação externa do b*end stiffener*

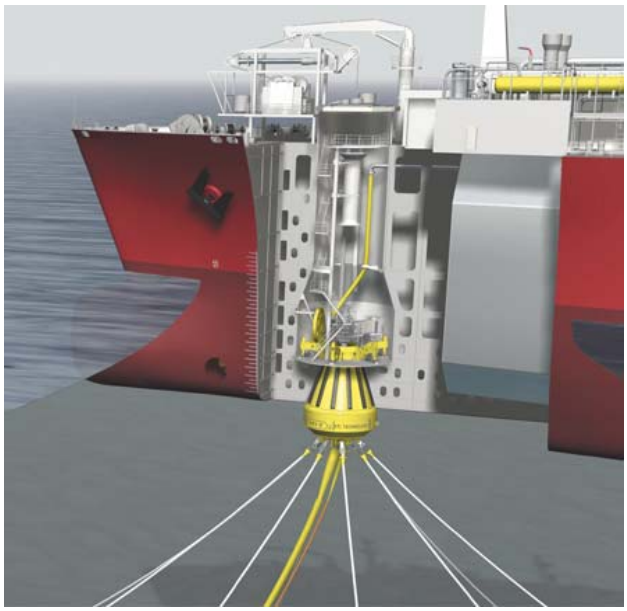

Figura 5 - Aplicação interna do b*end stiffener*

Outros fatores que merecem atenção nesse contexto, uma vez que os b*end stiffeners* são projetados para uma vida útil de vinte anos, é a hidrólise, a exposição ao calor, a exposição aos raios ultravioleta, a estabilidade hidrolítica e até mesmo a degradação por ação de microorganismos.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Poliuretanos

A evolução e as necessidades da vida moderna levam o homem a buscar novas fontes para a pesquisa e, até pouco tempo atrás, era importante descobrir materiais cada vez mais duráveis para a utilização diária e, dentre esses estavam os polímeros, com grande variedade de aplicações, devido às suas propriedades, versatilidade e preço. (COUTO, L.O. (2008)). Dentre as classes e tipos de polímeros estudados, destacam-se os poliuretanos, desenvolvidos por Otto Bayer, em 1937, na Alemanha (CAIRE, M. (2005)). Inicialmente, essa classe de polímeros, destinou-se a concorrer com a poliamida (Náilon) descoberta por Carothers da Du Pont, EUA. (HEPBURN, (1992)). Saunders, et al. (1987) no final da década de 1930, na Alemanha, iniciou a comercialização dos poliuretanos para a fabricação de adesivos, tintas, cerdas, fibras e espumas rígidas.

No decorrer da década de 1940, apareceram na Inglaterra e na Alemanha os elastômeros de poliuretanos. Em meados da década de 1950, ocorreu um avanço comercial com o desenvolvimento da espuma flexível. Na década de 1960, o uso do clorofluorcarbono, CFC, utilizado como agente de expansão na produção de espuma rígida, resultou em uma extensa aplicação deste material em isolamentos térmicos. Na década de 1970, foi desenvolvido em outro produto poliuretânico, a espuma semi-rígida, revestida com material termoplástico destinada à indústria automobilística. Na década de 1980, surgiu a moldagem por injeção reativa (RIM), com grande crescimento comercial. Na década de 1990, agravou-se o problema com o meio ambiente, que levou ao desenvolvimento da pesquisa voltada para a substituição do CFC, considerado danoso à camada de ozônio. Na atualidade, o maior destaque nessa área é a moldagem por injeção reativa e a pesquisa relacionando a estrutura molecular e às propriedades dos poliuretanos. A tecnologia dos poliuretanos tornou-se assim, uma fantástica história de sucesso e um negócio de muitos bilhões de dólares. (VILAR, W. (1999)).

Os poliuretanos são uma classe notável de polímeros que exibem uma grande faixa de propriedades mecânicas. Os poliuretanos são matérias versáteis e dependendo do catalisador e dos monômeros utilizados, podem gerar uma grande variedade de materiais, com estrutura maciça ou celular.

Poliuretanos podem ser produzidos em três formas: termoplásticos, termorrígidos e elastoméricos. Dentre as propriedades específicas dos poliuretanos, a boa resistência à abrasão e o fácil processamento são destaques para esse material. (CAIRE, M. (2005)).

As ligações uretânicas resultam da reação de poliadição entre grupos isocianato e grupos hidroxila em presença ou não de um catalisador, conforme ilustrado na Figura 6.

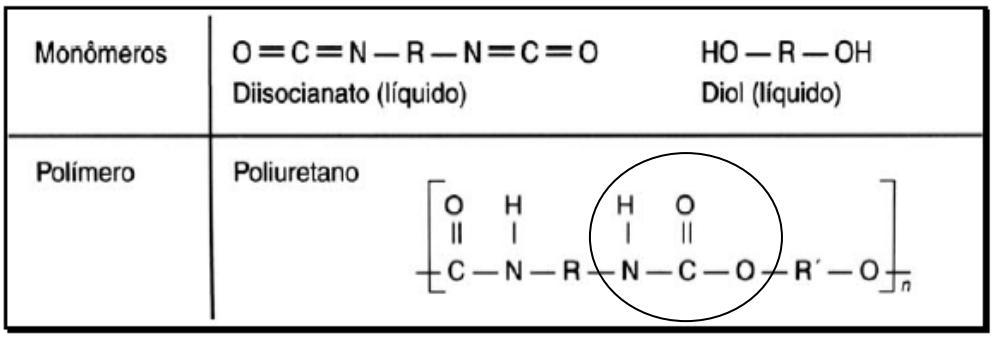

Figure 6 - Esquema de formação de ligações uretânicas

A alta reatividade de isocianatos em relação a diferentes grupos funcionais resulta na ocorrência de reações secundárias, que podem provocar o aumento de ligações cruzadas, que atuam sobre algumas propriedades básicas dos poliuretanos. Extensores de cadeia (diol ou diamina de baixo peso molecular) e agentes que promovem a formação de ligações cruzadas (com funcionalidade maior do que 2) podem ser utilizados para mudar as propriedades dos poliuretanos. Durante as operações de moldagem do polímero, muitos constituintes podem ser facilmente adicionados ao sistema, simplificando o seu processamento e conferindo assim menor gasto de energia durante sua fabricação.

1.2. Componentes monoméricos

1.2.1. Polióis

Tipicamente, esses oligômeros são derivados de muitas classes de materiais contendo o grupo hidroxila. Os polióis podem ser poliéteres, poliésteres, ou possuir estrutura hidrocarbônica. A natureza química bem como a funcionalidade dos reagentes deve ser escolhida de acordo com as propriedades finais desejadas. (CAIRE, M. (2005)).

1.2.1.1. Poliéteres

Poliol-poliéteres são tipicamente preparados pela polimerização de óxidos de etileno ou propileno sob catálise alcalina. São assim produzidos com uma faixa de massa molar entre 600 e 6000, conforme ilustrado na Figura 7.

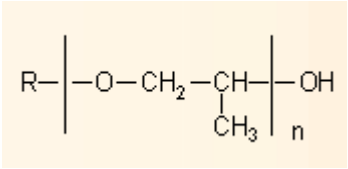

Figura 7 - Exemplo de poliol-poliéter

Polióis-poliéteres são usados na fabricação de espumas poliuretânicas flexíveis. Esses materiais apresentam boa resiliência e estabilidade hidrolítica, porém baixa estabilidade térmica (máximo de 70ºC). Podemos citar, por exemplo, dois tipos de poliéteres para a obtenção de poliuretanos: poli(propileno glicol) (PPG) e poli(tetrametileno glicol) (PTMEG). O PPG é obtido principalmente através da polimerização aniônica do óxido de propileno (PO) e também, em alguns casos, pela copolimerização em bloco dos óxidos de propileno e etileno. A primeira etapa do processo de obtenção do PPG consiste na reação de um composto hidroxilado com uma base forte, que usualmente é o hidróxido de potássio, formando o alcoolato correspondente e iniciando a reação de polimerização. A funcionalidade do composto hidroxilado utilizado corresponde à funcionalidade do poliéter resultante. O

PTMEG, por outro lado, é fabricado pela polimerização catiônica do tetra-hidrofurano (THF).

1.2.1.2. Poliésteres

Polióis-poliésteres são produzidos pelo processo convencional de produção dos poliésteres, por exemplo, reação em meio ácido entre 1,4 butanodiol e um diácido carboxílico ou lactona. O diol é usado em excesso para assegurar que o oligômero resultante tenha grupo hidroxilas nas extremidades. A massa molar dos poliol-poliésteres também fica em uma faixa entre 600 e 6000. Os poliésteres podem ser preparados pela reação da €-caprolactona com um diol de baixo peso molecular, por exemplo, glicol etilênico ou propilênico ou um triol como o glicerol. Poliol-poliésteres fornecem boas propriedades mecânicas e estabilidade térmica para o poliuretano resultante, porém essas propriedades são inferiores as dos poliéteres no que se refere à estabilidade hidrolítica. Poliésteres são usados em larga escala em solados de calçados, em algumas espumas flexíveis e em muitas formulações de elastômeros.

Polióis, com funcionalidade igual ou maior do que 2 (dois), são produzidos a partir de um grande número de fontes, por exemplo, reação de óxido de propileno com glicerol ou açúcares, entre outros. Polióis baseados em açucares são usados para produzir materiais com alta rigidez para espumas com baixa densidade. Contudo, polióis-polietéres com mais alta massa molar devem ser incluídos em uma mistura de polióis para reduzir a fragilidade do material.

Segundo Gorni (2000), dentre as duas classes principais de poliuretanos termoplásticos, os poliésteres são caracteristicamente mais tenazes, porém são mais susceptíveis a sofrer hidrólise. Os éteres são menos tenazes e podem sofrer ataque químico, porém são muito menos sujeitos à biodegradação e à hidrólise.

1.2.2. Isocianatos

A escolha dos isocianatos é mais limitada. Compostos contendo grupos isocianato são encontrados em duas formas distintas, os diisocianatos aromáticos e os diisocianatos alifáticos.

1.2.2.1. Isocianatos aromáticos

Dos isocianatos aromáticos, o diisocianato de tolileno (TDI) e o diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) são os mais utilizados.

TDI é obtido por meio da nitração do tolueno, formando dinitro derivados, que são hidrogenados a diaminas e estas são transformadas em diisocianatos por meio de reação com fosgênio. Tipicamente, é utilizada a mistura 80:20 dos isômeros 2,4 e 2,6 com purezas variadas. MDI é produzido pela fosgenação do diamino-difenilmetano, sendo este formado pela condensação da anilina com formaldeído. MDI puro é um sólido instável com ponto de fusão de 42 ºC. MDI polimérico ou cru são frações destiladas com funcionalidade 2 e 3. MDI's são comercialmente chamados de puros, porém são misturas eutéticas do MDI puro e produtos derivados da reação em excesso do MDI puro com um diol, por exemplo, 1,4 butanodiol. Esses produtos possuem ponto de fusão entre 10 e 20ºC e funcionalidade igual a 2. Isocianatos aromáticos são relativamente caros e os poliuretanos que contêm anéis aromáticos em suas cadeias são particularmente pouco resistentes à radiação ultravioleta (Raios UV). Esse problema pode ser reduzido, inserindo na cadeia estabilizantes que diminuem a fragilidade e a descoloração do material.

A Figura 8 ilustra esquematicamente a estrutura do 2,4-diisocianato de tolileno (TDI).

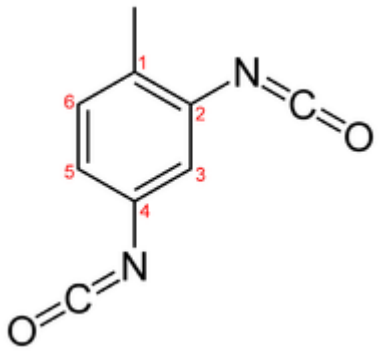

Figura 8 - Exemplo de isocianato aromático

1.2.2.2. Isocianatos alifáticos

Isocianatos alifáticos e alicíclicos são mais resistentes à radiação UV. Entre esses estão o diisocianato de hexametileno (HDI) e o diisocianato de isoforona (IPDI), utilizados em aplicações de uso externo. Contudo, quando comparados aos aromáticos, são cinco vezes mais caros. Isocianatos são considerados como um potencial risco à saúde e por isso devem ser tomadas precauções para diminuir esses riscos. A Figura 9 ilustra esquematicamente a estrutura do diisocianato de isoforona (IDPI).

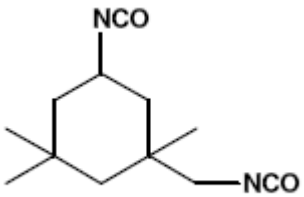

Figura 9 - Exemplo de isocianato alifático

1.2.3. Outros aditivos

1.2.3.1. Efeito catalítico

Compostos contendo funções isocianato na molécula são fundamentais à formação de poliuretanos. O efeito estérico e indutivo do álcool utilizado são fatores determinantes da cinética de reação segundo Rodrigues (2005).

Dessa forma, a estrutura dos componentes hidroxilados, da mesma forma que nos isocianatos, tem influencia sobre a reatividade. Nos álcoois, a ordem de reatividade da hidroxila é: $OH_{prim} > OH_{sec} > OH_{terc}$. Esta ordem de reatividade se deve ao efeito estérico dos grupamentos hidroxila.

Segundo Ozaki (1972) os estudos cinéticos da reação entre polióis-poliéteres e diisocianato de tolileno indicam que a reatividade do álcool independe do comprimento da cadeia e do número de grupos funcionais OH presentes na estrutura, obedecendo, porém à seqüência de reatividade já mencionada.

A reação entre álcoois e isocianatos apresenta velocidade relativamente moderada a 30°C segundo Vilar (1999), sendo moderadamente catalisada por bases, principalmente as aminas terciárias e por organometálicos. O mecanismo de reação autocatalisada entre isocianatos e álcoois é apresentado na Figura 10.

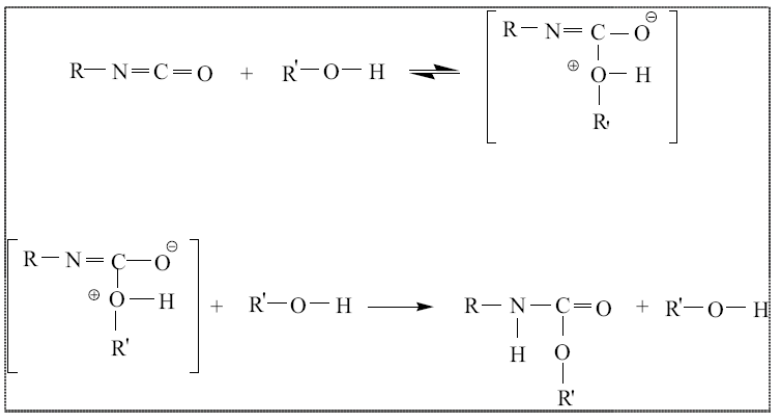

Figura 10 – Reação autocatalisada entre álcoois e isocianatos

1.2.3.2. Extensores de cadeia

Extensores de cadeia são normalmente dióis ou diaminas de baixa massa molar responsáveis pela rigidez conferida à cadeia do poliuretano. Di-trietileno glicóis, mono-dipropileno glicóis e 1,4 butanodiol são os extensores de cadeia mais comumente utilizados. Agentes de reticulação incluem polióis e aminas de funcionalidade igual a 4 (f=4). 3,3` Dicloro 4,4'-diamino difenilmetano (MOCA) é empregado para a produção de poliuretanos com boas propriedades. Contudo, esse composto é considerado cancerígeno. Outros materiais podem ser utilizados, entre esses estão os derivados do óxido de etileno, aminas primárias, etc.

1.2.4. Ligações cruzadas

Segundo Hepburn (1992) as modificações importantes nas propriedades mecânicas dos poliuretanos podem ser introduzidas através de ligações cruzadas. Essas ligações são formadas pela reação dos grupos isocianato residuais com grupamentos uréia e uretana, formando ligações cruzadas biureto e alofanato. Ligações cruzadas também são formadas através da utilização de compostos hidroxilados ou amínicos, tri ou polifuncionais. As ligações cruzadas alofanato e biureto ocorrem secundariamente sob altas temperaturas e são importantes na pós-cura do poliuretano, pois elas aumentam a dureza, a resistência à tração e o módulo de elasticidade dos poliuretanos segundo Hepburn (1992).

Ligações cruzadas tipo biureto ocorrem com os grupos isocianato remanescentes e temperatura acima de 80°C conforme ilustrado na Figura 11.

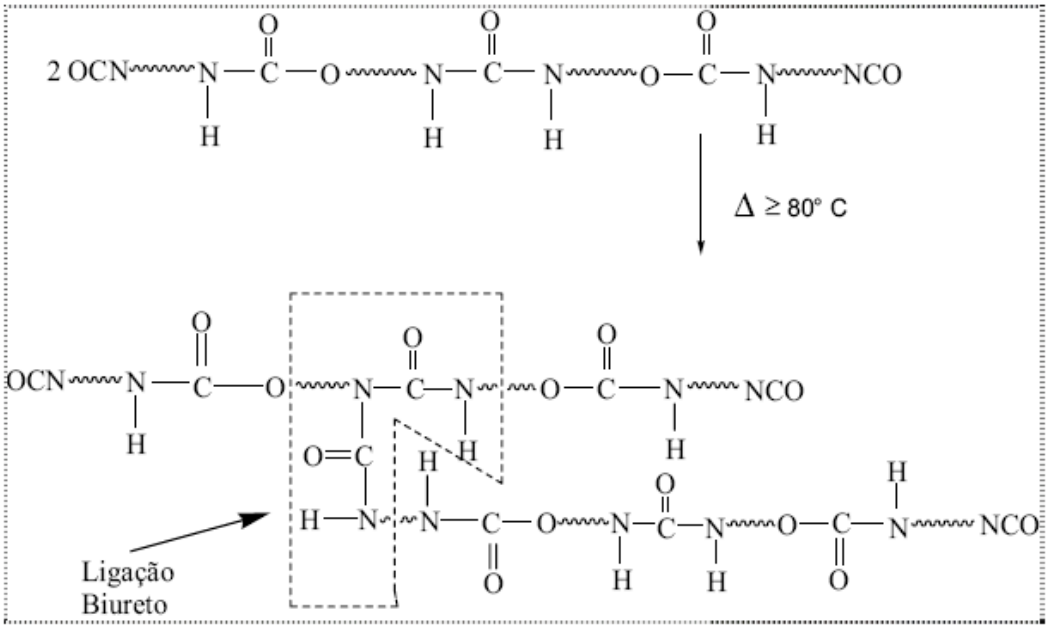

Figura 11 – Ligações cruzadas biureto no processo de pós-cura de um poliuretano

Para temperaturas acima de 100°C, os grupos uretano podem reagir com o grupo isocianato para formar a ligação alofanato conforme ilustrado na Figura 12.

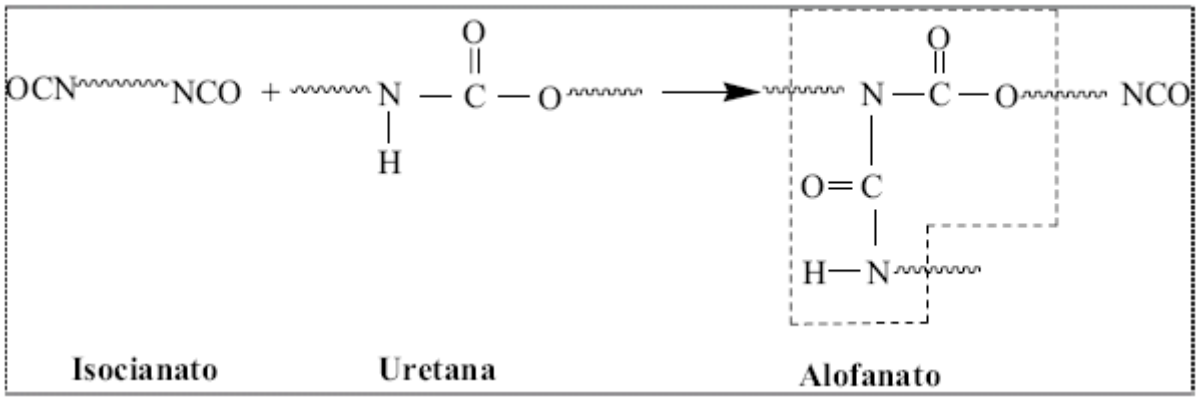

Figura 12 – Ligações cruzadas alofanato

1.3. Estrutura molecular de poliuretanos

Um poliisocianato e um poliol são componentes básicos que reagem para a formação de um poliuretano. Polióis de baixa massa molar ou dióis extensores de cadeia, por exemplo, glicol dipropilênico, glicerina, 1,4 butanodiol, etc. tenderão a formar um poliuretano com elevada rigidez. Polióis de elevada massa molar, por exemplo, maior que 1000, tenderão a formar poliuretanos menos rígidos. Na prática, os isocianatos utilizados nas reações de síntese de poliuretanos podem ser variados no que se refere ao balanço estequiométrico, ou seja, baixas proporções de isocianato (NCO/OH <1) tenderão a produzir poliuretanos com alta flexibilidade e elevados níveis de isocianato (NCO/OH >1) tenderão a poliuretanos mais rígidos.

O parâmetro da proporção dos segmentos rígido/flexível na cadeia foi desenvolvido para explicar as variações das propriedades mecânicas dos poliuretanos. À medida que a massa molar de um poliol aumenta, o módulo do poliuretano resultante diminui. A Figura 13 ilustra o comportamento da estrutura de um poliuretano no estado relaxado e no estado tensionado.

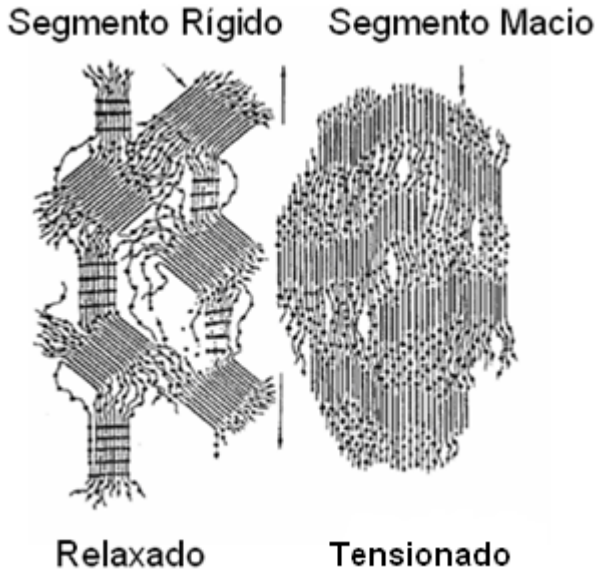

Figura 13 - Representação esquemática da morfologia de poliuretanos

À medida que a quantidade de extensor de cadeia de baixo peso molecular é aumentada na formulação do poliuretano, a razão segmentos rígido / segmentos flexível aumenta, resultando no aumento do módulo do poliuretano. Em outras palavras, extensores de cadeia são moléculas rígidas, que precisam de isocianato em excesso para se tornarem reativas na estrutura do polímero. O módulo do poliuretano também está relacionado com o teor de reticulações do polímero. O módulo do poliuretano tende aumentar à medida que o teor de reticulações aumenta.

As propriedades mecânicas dos elastômeros termoplásticos derivam da incompatibilidade termodinâmica entre os segmentos flexíveis e os domínios rígidos das cadeias. (KOBERSTEIN, J. T. et al. (1992);MILLER, J. A. et al. (1985)). Segundo Thompson et al. (2006), os segmentos flexíveis derivam das seqüências de poliol, e os segmentos rígidos são resultantes das ligações uretânicas na cadeia do poliuretano. A separação de fases de segmentos rígidos em domínios grandes acarreta no aumento do módulo e da resistência do elastômero devido à formação de uma rede de ligações cruzadas termicamente reversível. A presença de domínios rígidos também aumenta o módulo agindo como um segmento rígido. Desde que os segmentos rígidos das cadeias vizinhas não estejam quimicamente ligados, esses materiais são termoplásticos acima da temperatura de transição vítrea (Tg) dos domínios rígidos.

A morfologia do poliuretano depende da natureza e do tamanho dos segmentos rígidos, os quais formam zonas tridimensionais, arranjadas espacialmente e predominantemente paracristalinas.

No caso de resfriamento muito lento e de comprimento suficiente dos segmentos rígidos, são formados microcristalitos, conforme ilustrado na Figura 14.

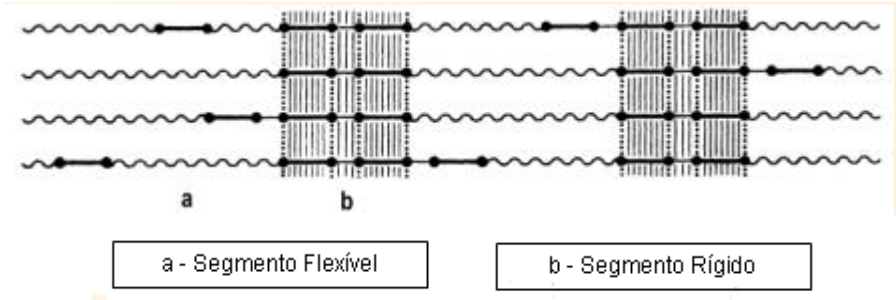

Figura 14 – Interação entre os segmentos rígidos

Investigações recentes sobre a cinética de separação de fases usando DSC (Diferential Scanning Calorimetry) foram desenvolvidas para monitorar a diminuição da Tg dos segmentos flexíveis. (KWEI, T.K. (2006); CAMBERLIN, Y. et al. (1984); CHEE, K.K. et al. (1984)). Esses estudos mostraram que a separação de fases de poliuretanos segmentados segue um processo em duas etapas. Camberlin et al. (1984) verificaram que o grau de separação de fases no equilíbrio está linearmente relacionado com as interações Flory-Huggins entre os segmentos rígidos e flexíveis. Contudo, a cinética de separação de fases está baseada na mobilidade da cadeia termodinamicamente compatível. Chee et al. (1984) verificaram que a separação de fases obedece a uma cinética de primeira ordem e consiste de duas etapas elementares, caracterizadas pelos dois tempos de relaxação.

O primeiro estudo publicado por Wilhelm et al. (1997) concentrou-se na foto oxidação do 4,4` diisocianato de difenilmetano e de um poliéster-uretano alifático. A degradação foi verificada em ambas as ligações, tanto as uretânicas como as do tipo éster. O estudo de Wilhelm et al. (1998) observou a degradação de um poliuretano alifático, polieter-uretano. A observação feita no primeiro estudo, de que ligações flexíveis em poliuretanos são mais susceptíveis a foto-degradação, foi experimentalmente confirmada no estudo do polieter-uretano. Cadeias de poliuretanos terminadas em radicais hidroxila formam radicais hidroperóxido com relativa facilidade, que reagem com o próprio polímero. Esses grupos são catastroficamente destruídos durante a foto-degradação, reagindo e assim formando

produtos de foto-reação, que reagem levando à diminuição do peso molecular do polímero. Contudo, a degradação das ligações uretânicas ocorrem em menor proporção quando comparadas às ligações do tipo polieter-uretano. O terceiro estudo dessa série de Wilhelm et al. (1998) focalizou a degradação de poliuretanos aromáticos. A degradação das ligações aromático-uretânicas foram verificadas pela oxidação das mesmas com a formação de produtos com grupos cromóforos.

1.3.1. Segmentos flexíveis

Os segmentos flexíveis apresentam-se normalmente enovelados e têm mobilidade que depende grandemente da sua natureza química e tamanho das cadeias. As propriedades de flexibilidade a baixas temperaturas e o comportamento químico do poliuretano podem ser controlados por esses segmentos. Para obter boas propriedades elastoméricas, especialmente resistência ao impacto, o segmento flexível deve ser amorfo e ter uma temperatura de transição vítrea suficientemente baixa segundo Rodrigues (2005).

A mobilidade do segmento flexível é bastante reduzida nos produtos contendo altos teores de segmento rígido (>50%). A tensão de ruptura, o módulo de elasticidade a 300% de alongamento e a resistência ao rasgo são bastante afetados pelo ponto de fusão do segmento flexível. O aumento do comprimento das cadeias dos segmentos flexíveis e o decréscimo do teor de segmentos rígidos, bem como a linearidade das cadeias do poliuretano, favorecem a cristalização da fase flexível.

1.3.2. Razão de segregação de fases

Mais especificamente, a segregação de fases pode ser analisada morfologicamente como resultante dos seguintes fatores:

1. Uma região que apresenta a temperatura de transição vítrea baixa;

2. Uma região que apresenta temperatura de transição vítrea alta, pois existe uma forte ligação de hidrogênio, que é uma regra;

3. Uma região de interface, onde as espécies são numerosas.

Os poliuretanos termoplásticos apresentam segmentos flexíveis e apolares, os quais são geralmente incompatíveis com os segmentos rígidos e polares conforme mostrado na Figura 15.

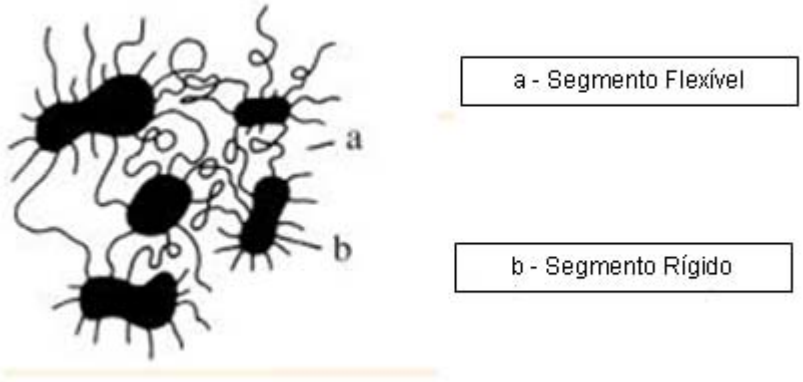

Figura 15 – Esquema das estruturas de domínios segregados nos poliuretanos

A incompatibilidade dos segmentos polares deve-se a diferença da energia coesiva de seus constituintes (Tabela 1). Em função da incompatibilidade tem-se como conseqüência a segregação de fases.

Tabela 1 – Diisocianatos aromáticos

Grupo	Energia coesiva (Kcal/mol)
CH_2 (hidrocarboneto)	0,68
-O (éter)	1,00
-COO (éster)	2,90
-C_6H_4- (fenileno)	3,90
-CONH- (amida)	8,50
-OCONH- (uretana)	8,74

Dessa forma, a segregação de fases será tanto maior quanto menor for a polaridade dos segmentos flexíveis. Assim, a segregação de fases será maior nos poliuretanos de hidrocarbonetos, seguida pelos de poliéter e menor ainda nos de poliéster.

1.3.3. Morfologia básica dos elastômeros de poliuretanos

Um elastômero de poliuretano pode ser considerado como um copolímero em bloco linear conforme ilustrado na Figura 16. Esse polímero de estrutura segmentada pode variar suas propriedades em torno de uma faixa de dureza e resistência por meio de modificações em seus três componentes básicos: o poliol, o diisocianato e o extensor de cadeia (agente de cura).

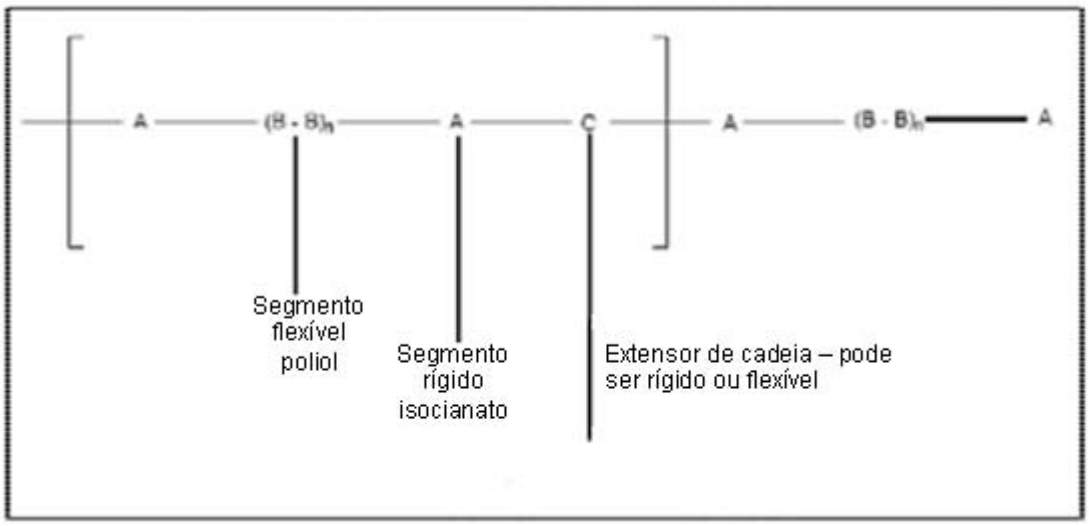

Figura 16 – Unidade básica de um copolímero em bloco de base uretânica

A estrutura segmentada relaciona-se com as propriedades de flexibilidade (representada pelo segmento flexível do poliol), entrelaçamento de cadeias, forças de interação intermoleculares entre as cadeias e ligações cruzadas.

Hepburn (1992) diz que quando esses polímeros são submetidos a uma deformação, eles comportam-se como compostos com longos segmentos flexíveis, na faixa de 1000-2000nm, e segmentos rígidos muito menores, de aproximadamente 150nm, sendo que os últimos são mantidos unidos tanto quimicamente como por ligações do tipo hidrogênio, conforme ilustrado na Figura 17.

Essa segregação é verificada pelas seguintes técnicas: difração de Raios X, análises térmicas (DMTA e DSC) e pela determinação das propriedades mecânicas.

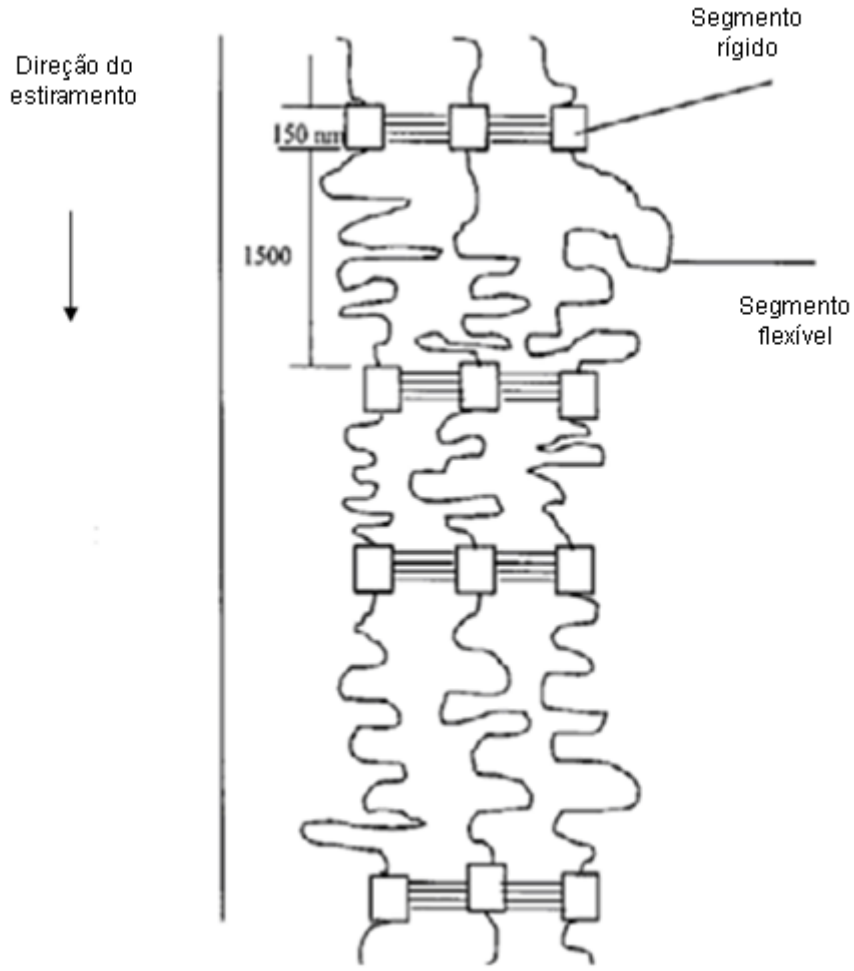

Figura 17 – Segmentos rígidos e segmentos flexíveis em elastômeros poliuretânicos

1.4. Propriedades mecânicas dos poliuretanos

Quando tensões externas são aplicadas em algum material, forças internas são produzidas. O comportamento elástico desses materiais pode ser explicado da seguinte forma: removida a tensão que causou uma determinada deformação no material, as forças interatômicas induzem o material à sua configuração original. Já os fluidos apresentam baixa atração entre suas moléculas. Quando retirada a tensão aplicada, não há força intermolecular suficiente para causar o retorno à configuração original, caracterizando uma deformação permanente. O comportamento viscoelástico de materiais poliméricos envolve as duas características descritas acima.

Esse fato é explicado pela sua estrutura macromolecular. A estrutura molecular dos poliuretanos pode variar desde polímeros rígidos reticulados, até elastoméricos de cadeias lineares e flexíveis. As espumas flexíveis e os elastômeros têm estruturas segmentadas constituídas de longas cadeias flexíveis (provenientes dos polióis) unidas por segmentos aromáticos rígidos de poliuretano e poliuréia. Os poliuretanos rígidos, por outro lado, têm um alto teor de ligações cruzadas, resultantes dos reagentes polifuncionais utilizados, e não apresentam estruturas segmentadas, presentes nos flexíveis.

O projeto de uma peça com poliuretano deve considerar todos os possíveis modos de falha da mesma, em condições de serviço, e isso exige um conhecimento preciso do comportamento mecânico do material empregado. Devem ser levados em consideração os seguintes aspectos: resistência mecânica, comportamento à fluência, ao impacto, à fadiga e à abrasão, dentre outros.

Alguns poliuretanos específicos apresentam a propriedade única de combinar alta resistência, com alta dureza e alto módulo de elasticidade, quando comparados com outros poliuretanos. Nenhum outro plástico ou borracha consegue aliar todas essas propriedades. Os poliuretanos são plásticos que apresentam excelente resistência à abrasão. A dureza desses materiais pode ser alterada com a seleção de reagentes que alterem o número de ligações cruzadas, permitindo uma grande

abrangência para o projeto. Com o aumento da dureza, a resistência à tração e ao rasgo aumentam.

A resistência à tração e o alongamento na ruptura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero. Materiais com alto teor de ligações cruzadas, como os utilizados nas espumas rígidas, são fortes e duros, porém quebradiços, e os elastômeros e as espumas flexíveis têm alongamento na ruptura muito maior. A parte inicial (reta) que alguns poliuretanos apresentam na curva tensão x deformação, onde o material exibe perfeita elasticidade, representa o desenovelamento e alinhamento das cadeias macromoleculares longas e flexíveis.

Extensão posterior do polímero acarreta no deslizamento das macromoléculas com o rompimento de ligações secundárias entre cadeias adjacentes, podendo resultar em deformações permanentes. Pela atuação de forças externas, as macromoléculas tendem a escoar e quando removida a tensão retornam parcialmente à situação primitiva. Se o material é muito cristalino, é também rígido e resiste mais à deformação; no entanto, sempre há uma variação de dimensão quando se ultrapassa o limite elástico de cada material (deformação permanente). Quando o polímero é pouco cristalino, ou está acima da sua temperatura de transição vítrea, há maior fluência (creep) e as peças sofrem deformações mais pronunciadas, até mesmo por escoamento sob a ação de seu próprio peso em alguns casos. (CAIRE, M. (2005)).

1.5. Aplicações dos poliuretanos

O maior uso dos poliuretanos é como espumas flexíveis para estofados, colchões e assentos de veículos. O tipo semi-flexivel é usado como material de enchimento interno para isolamento térmico, por exemplo, como plastificante de PVC utilizado no painel dos veículos como material de absorção de energia.

Espumas para almofadas são produzidas pela técnica de moldagem em larga escala, denominada moldagem por injeção reativa (RIM). Em larga escala de produção, o processo descontínuo é utilizado. Por exemplo, poliol, isocianato, catalisador, agente de expansão e surfactantes são separadamente medidos e bombeados para um misturador mecânico, onde os ingredientes são rapidamente misturados e injetados em um molde. Os ingredientes reagem e se expandem, enchendo o molde. A espuma estará completamente expandida e a interface da espuma seca em menos de 10 minutos.

Resinas rígidas de poliuretano podem ser prontamente transformadas em espumas de baixa densidade, que oferecem uma excelente camada de isolamento térmico e na aplicação de enchimentos para muitos produtos, por exemplo, enchimento de parede para refrigeradores. O problema para esse tipo de material é a baixa resistência ao fogo. Por essa razão, o uso de compostos retardantes de chama (fósforo-halogenados) vêm sendo cada vez mais aplicados.

Em comparação com outros tipos de poliuretanos já citados neste trabalho, os termoplásticos (TPU) são de disponibilidade limitada. Contudo, o primeiro TPU foi desenvolvido em 1940, para competir com as fibras de poliamida. Novamente, foi explorada sua resistência à abrasão e dureza entre 50 e 80 Shore A. Moldagens por injeção e extrusão podem ser utilizadas no processamento do TPU, porém os grãos do polímero devem ser secos antes da fusão do material para evitar a ocorrência de processos de degradação. O uso dos TPU’s incluem bastões de proteção individual (cacetetes), cabos subterrâneos de telefonia, aplicações marinhas, etc.

TPU’s podem ser misturados com PVC plastificado e com formulações de elastômeros para melhorar a característica de enchimento e módulo, sem a perda de suas propriedades em baixas temperaturas, por exemplo, solado de calçados. Recentemente, uma variedade de TPU’s à base de isocianato alicíclico/poliéster vem sendo desenvolvida para trabalhos de proteção contra raios UV, materiais de segurança, e revestimento de superfícies, uma vez que apresentam resistência à abrasão superior a do policarbonato, material comumente utilizado para essa aplicação.

1.5.1. TPU´s para aplicações marinhas

Os poliuretanos estão correntemente sendo aplicados em serviços marinhos. Na indústria de petróleo essas aplicações incluem camadas para proteção de linhas em águas profundas. Na indústria de pesca outros tipos de poliuretanos vêem sendo propostos, assim como aplicações oceanográficas como camadas de proteção para veículos sub-aquáticos. (LOAEC, H. et al. (2006)). Esses materiais se destacam pelo alto tempo de vida útil em campo, continuamente e intermitentemente. O material selecionado deve manter suas propriedades mecânicas durante a aplicação, com a exposição às condições ambientais.

Há estudos sobre a durabilidade dos poliuretanos quando expostos às condições de aplicações marinhas. Por exemplo, os procedimentos apresentados em um simpósio da ASTM sobre materiais para aplicações em águas profundas, realizado em 1969. Nesse evento foram incluídos alguns dados sobre o comportamento de polímeros comuns. (ASTM ASP 445, (1969)). Bowditch (1996) descreveu vários mecanismos que contribuem para a durabilidade de polímeros adesivos em presença de água. (BOWDITCH, M.R. (1996)). Esses incluem plastificação, inchamento, hidrólise, etc. Compósitos com fibras reforçadoras têm sido amplamente usados em estruturas marinhas. Uma revisão recente sobre a durabilidade de lâminas marinhas indicam uma extensão para materiais termorrígidos. (SEARLE, T.J. et al. (1997)).

Dados obtidos com amostras retiradas de estruturas marinhas, imersas no mar por 20 anos, foram correlacionados com resultados de ensaios acelerados em laboratório. (GUTTIERREZ, J. et al. (1992)). Parâmetros de perda vêm sendo utilizados para avaliar a influência da água do mar no que se refere ao envelhecimento de polímeros em seus compósitos. (DAVIES, P. et al. (2001)). Curvas mestres com base em tempo-temperatura estão sendo utilizados para avaliar a variação das propriedades de compósitos em água do mar. (KASAMORI, M. et al. (1996)).

Outros estudos incluem o envelhecimento e tempo de vida de elastômeros, assim como seus efeitos. (SAMAY, G. et al (1992)). Muitos desses estudos se referem ao envelhecimento ao ar, onde a foto-degradação é o principal foco. Porém, poucos autores têm publicado resultados sobre o envelhecimento em água do mar. Burns et al. (1990) seguiram o modelo de envelhecimento para borracha natural, neopreno e poliuretano, utilizando água do mar artificial por 2 anos. (BURNS, J. et al. (1990)). As propriedades de rigidez do poliuretano foram estáveis até o final dos testes. Murata et al. (1998) discutiram a resistência à hidrólise de poliuretanos. Os autores mostraram a importância dos grupos hidroxíla na estabilidade da massa molar em água. (MURATA, S. et al. (1998)). Rutkowaska et al. (2002) examinaram a degradação de poliuretano à base de poliéster e polieter em água do mar por um período de 12 meses. Os autores mostraram a maior resistência do último. (RUTKOWASKA, M. et al. (2002)). Uma recente revisão sobre elastômeros usados na indústria de petróleo descreve diferentes modelos de degradação, incluindo degradação mecânica, química e quebras de ligações devido ao ataque por ação de raios UV. (CAMPION, R.P. et al. (2005)).

Polímeros quando submetidos à exposição de raios UV estão sujeitos à degradação. Ranby et al. (1975) apresentaram um estudo sobre a foto-degradação de poliuretanos via formação de hidroperóxidos em presença de oxigênio, sendo que esse processo é acelerado em água. (RANBY, B. et al. (1975)).

A técnica mais comum para acelerar o envelhecimento de materiais aplica testes com temperatura elevada. A expressão de Arrhenius é usada para avaliar o material em baixas temperaturas ou longos tempos. Esse procedimento está descrito

na norma ASTM 11346 (ISO 11346 (1997). Entretanto, há uma discussão considerável sobre a validade dessa técnica. O uso do teste para temperaturas elevadas é baseado na suposição de que apenas as cinéticas dos mecanismos de envelhecimento são modificadas na faixa de temperatura empregada, não apenas nos mecanismos. Celina et al. (2005) examinaram a análise de Arrhenius para uma série de materiais expostos ao envelhecimento térmico. (CELINA, M. et al. (2005)). Os autores reforçaram a necessidade de estabelecer uma extrapolação linear válida e mostraram que determinados mecanismos podem resultar em um comportamento anti-Arrhenius. Outro estudo usando policloropreno envelhecido por 24 horas em serviço também mostrou evidências de que a curva de extrapolação linear de Arrhenius não é válida. (GILLEN, K.T. et al. (2005)).

Em caso de envelhecimento térmico o consumo de oxigênio deve ser usado para conferir a validade do tempo de vida esperado do material. (WISE, J. (1995)). Entretanto, esse procedimento não pode ser aplicado para envelhecimento marinho.

Segundo Kamal et at. (1967) existem três tipos de degradação provocada pela água quando o poliuretano está em contato com a mesma. A primeira é a degradação causada pela hidrólise da ligação éster ou amida. A segunda seria o efeito físico, ou seja, perda de aditivos presentes no poliuretano, por exemplo, pigmentos. A terceira seria causada pelo efeito foto químico devido à geração de radicais hidroxíla ou outras espécies químicas. (YANG, X.F. et al. (2002)).

A influência do envelhecimento está relacionada com as propriedades mecânicas do material. Essas propriedades são facilmente monitoradas. Os testes de compressão, tração, dureza, fadiga e resistência de selagem podem ser aplicados. (GILLEN, K.T. et al. (2003)). Outros métodos podem ser utilizados em paralelo com testes mecânicos como espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), variação de massa e valores de permeabilidade, assim como cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) e ressonância magnética nuclear (NMR).

FTIR é uma técnica bastante empregada para determinação de variações na estrutura química de poliuretanos. Mudanças significativas vêem sendo observadas em ligações químicas para acompanhar diferenças de separação de fases. Lee at al.

(1987/1988/1989) monitoraram a separação de fases de um polieter-uretano modelo usando FTIR e DSC, pelo monitoramento das intensidades relativas às bandas de carbonilas livres nas cadeias.

2. Considerações relevantes

Devido ao fato das linhas flexíveis estarem inseridas em um ambiente aquático marinho, há a possibilidade de que materiais de base uretânica venham a sofrer algum dano estrutural devido à presença de água como agente de hidrólise, exposição aos raios UV, principalmente associado ao trabalho envolvendo temperatura externa e até mesmo a temperatura interna do fluido por gradiente de temperatura. Assim, a hidrólise, fenômeno de despolimerização, resultante da reação química entre a água no estado líquido ou gasoso (vapor) e as cadeias do polímero, a formação de foto produtos, a alteração da massa molar do poliuretano, entre outros, podem levar esses materiais poliméricos à falha estrutural.

O objetivo desta Dissertação foi estudar a variação das propriedades mecânicas de poliuretanos aplicados na indústria de petróleo quando submetidos a condições de hidrólise, à ação de calor, à radiação ultravioleta por envelhecimento acelerado e absorção de água do mar. Foram ainda avaliadas propriedades como: resistência à abrasão, densidade, dureza, entre outras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, equipamentos e ensaios utilizados neste trabalho. A origem dos poliuretanos utilizados nesta Dissertação são procedentes de duas empresas distintas denominadas Empresa A e Empresa B, respectivamente.

3.1. Materiais

Os materiais utilizados nesta Dissertação estão descritos a seguir:

- Poliuretano (PTMEG/TDI) denominado PU – 1 – Procedência: Empresa A. Os detalhes da formulação do poliuretano utilizado nesta dissertação são sigilosos.
- Poliuretano (PTMEG/TDI) denominado PU – 2 – Procedência: Empresa B. Os detalhes da formulação do poliuretano utilizado nesta dissertação são sigilosos.

3.2. Equipamentos

Os principais equipamentos utilizados na caracterização dos poliuretanos foram:

- Durômetro *Shore-Durometer Hardness Type*" D2/A2".
- Picnômetro SilberBrand (50mL).
- Máquina de ensaios univesal INSTRON, modelo 5569.
- Equipamento para ensaio de abrasão, conforme norma ASTM G 65.
- Estufa marca - Fabbe com circulação forçada de ar.
- Estufa marca - Fanem - Modelo - Retilínea 160.
- Estufa marca - Fanem Modelo - Retilínea 270.
- Balança digital analítica Metler - Toledo 210 com sensibilidade de 0,0001g.
- Termômetro digital - LUFFT -150 mm (padrão de calibração)
- Equipamento para envelhecimento acelerado pela ação de Raios UV - Weather- Ometer Atlas, modelo - CI 35.

- Molde para confecção dos corpos de prova, conforme norma ASTM D 638 – Tipo 4.

3.3. Ensaios realizados

3.1.1. Propriedades mecânicas

3.1.1.1. Resistência à tração

A resistência à tração foi avaliada de acordo com o método ASTM D638-09. Foram feitas medidas contínuas de resistência desenvolvida pelo material polimérico quando este sofria alongamento sob razão constante de deformação.

As propriedades tênseis foram medidas em máquina de ensaios universal – Instron, modelo 5569 com célula de carga de 2 KN. Os ensaios foram realizados a 10, 20, 50 e 70°C para se acompanhar o comportamento dos poliuretanos com a variação de temperatura de aplicação em campo. Foram ensaiados 10 corpos de prova por nível de temperatura, sendo os corpos de prova obtidos segundo método ASTMD638 – 03 – Tipo 4. As análises foram conduzidas com velocidade de estiramento de 50 mm/min. A Figura 18 ilustra detalhes da máquina de ensaio universal – Instron, modelo 5569 e a Figura 19 ilustra detalhes dos corpos de prova. Os corpos de prova foram acondicionados na câmara acoplada ao equipamento de ensaio, sendo o teste iniciado após 50 min de estabilização na temperatura de realização do ensaio.

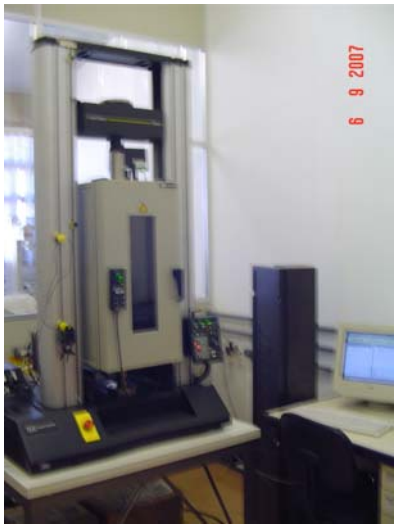

Figura 18 - Detalhes da máquina de ensaios utilizada na determinação das propriedades mecânicas

Figura 19 – Detalhes dos corpos de prova Tipo 4 – ASTM D638-03

3.1.1.2. Dureza Shore D

A medida de resistência à penetração ou risco foi realizada de acordo com a norma ASTM D2240, no durômetro *Shore-Durometer Hardness Type* “D-2 conforme ilustrado na Figura 20, cuja força de aplicação é feita por mola calibrada por meio de indentores padronizados para o durômetro. Foi utilizado um corpo de prova para cada tipo de poliuretano, com espessura de 6 mm. O teste foi realizado à temperatura ambiente e foi utilizada a média de cinco determinações em uma escala de 0 – 100 Shore D.

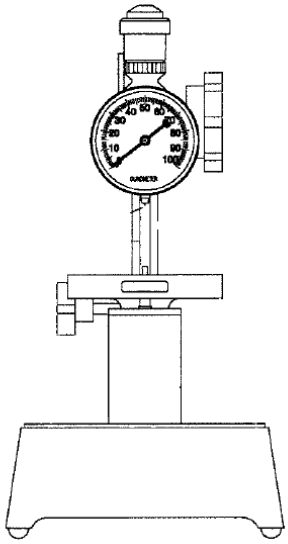

Figura 20 – Detalhes do durômetro Shore

Em geral a escala tipo A é usada para plásticos moles e borrachas, e a tipo D para os plásticos mais duros. Cada escala Shore é, então, dividida em escalas menores, que vão de 0 (materiais moles) à 100 (materiais duros), sendo que há uma equivalência entre as escalas conforme mostra a Figura 21.

Figura 21 – Escalas Shore

3.1.1.3. Compressão permanente

As propriedades de compressão permanente dos poliuretanos foram determinadas com base na norma ASTM D395 - 03 pelo método A, de forma a se avaliar o comportamento dos b*end stiffeners* quando submetidos a serviços compressivos e estáticos em campo. Os ensaios foram realizados a 10, 20, 50 e 70°C. Para a realização desses ensaios, foram utilizados 10 corpos de prova (por nível de temperatura) de forma circular, sendo estes obtidos segundo norma ASTM D395 – 03 – Tipo 1A. Os corpos de prova foram submetidos a carga compressiva por 48 horas. A Figura 22 ilustra detalhes do aparato utilizado para o teste de compressão permanente. Para os ensaios de compressão permanente utilizados neste trabalho, a distância entre as barras do aparato utilizado foi de 9.5 mm e as medidas de espessura dos corpos de prova ao final dos ensaios foram obtidas após 30 min de resfriamento.

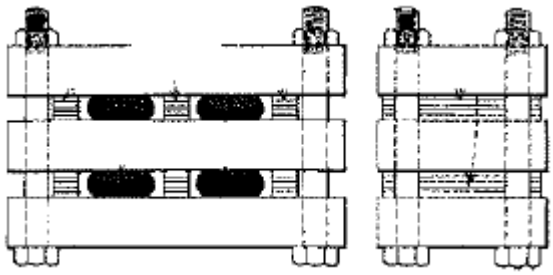

Figura 22 – Detalhes do aparato utilizado para a realização dos ensaios de compressão permanente

3.1.1.4. Resistência à compressão

As propriedades de resistência à compressão dos poliuretanos foram obtidas com base na norma ASTM D695 - 02, de forma a se avaliar o comportamento dos b*end stiffeners* quando submetidos a serviços compressivos e dinâmicos em campo. Os ensaios foram realizados a 10, 20, 50 e 70°C. Para a realização desses ensaios, foram utilizados 10 corpos de prova (por nível de temperatura) de forma circular, sendo estes obtidos segundo norma ASTM D695 – 02, em forma cilíndrica, onde a

altura do corpo de prova correspondia ao dobro do diâmetro. O equipamento utilizado para o teste de resistência à compressão foi a máquina de ensaios univesal – Instron, modelo 5569 sob velocidade de deformação de 1.3 mm/min para deformações até 5.5 % e 5.0 mm/min para deformações até 32 %.

Os corpos de prova foram acondicionados na câmara acoplada ao equipamento de ensaio. O teste foi iniciado após 50 min de estabilização na temperatura de realização do ensaio.

3.1.1.5. Resistência à abrasão

Testes de resistência à abrasão foram realizados em equipamento que segue as especificações da norma DIN 4946. Os ensaios foram realizados a temperatura de 23°C, utilizando 3 corpos de prova por tipo de poliuretano. O objetivo do teste foi avaliar as propriedades de perda de massa dos corpos de prova de base uretânica.

O aparato de teste consiste de um cilindro móvel com propriedades abrasivas em contato com o corpo de prova fixo e em contato com o cilindro submetido a uma carga vertical de 10 N. O cilindro deve ter diâmetro de 150 mm e comprimento de aproximadamente 500 mm. A velocidade de rotação do cilindro durante os testes foi de 40 rpm. A superfície abrasiva do cilindro utilizado nesta Dissertação foi à base de óxido de alumínio com granulometria controlada. A Figura 23 ilustra esquematicamente detalhes do aparato utilizado para determinação das propriedades de desgaste dos poliuretanos.

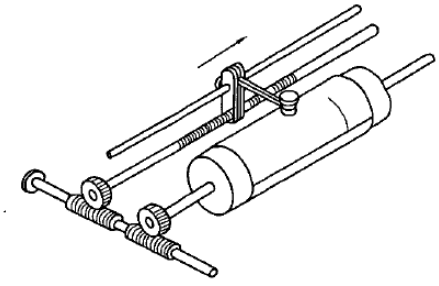

Figura 23 – Detalhes do dispositivo para realização da resistência à abrasão

3.1.1.6. Densidade

Foram realizados testes de densidade utilizando Picnômetro de vidro, modelo Silberbrand, seguindo as especificações da norma ASTM D792. Os ensaios foram realizados a 23°C e umidade relativa controlada de 50 +/- 5 %. Foi utilizado 1 corpo de prova por tipo de poliuretano. O acondicionamento das amostras foi, de pelo menos, 40h antes do início dos ensaios e a massa de cada corpo de prova foi pesada antes dos testes. Os corpos de prova utilizados nesta Dissertação apresentaram massa variando entre 1 e 5 g.

3.1.1.7. Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento foi avaliada de acordo com a norma ASTM D624. Foram feitas medidas contínuas de resistência ao rasgamento no material poliuretânico quando submetido à deformação localizada.

As propriedades de rasgamento foram medidas em máquina de ensaios universal – Instron, modelo 5569. Os ensaios foram realizados a 10, 20, 50 e 70°C para se acompanhar o comportamento dos poliuretanos com a variação de temperatura de aplicação em campo. Foram ensaiados 10 corpos de prova por nível de temperatura. As análises foram conduzidas com velocidade de estiramento de 500 +/- 50 mm/min. A Figura 24 ilustra detalhes do corpo de prova utilizado no teste. Os corpos de prova foram acondicionados na câmara acoplada ao equipamento de ensaio, sendo o teste iniciado após 50 min de estabilização da temperatura de ensaio.

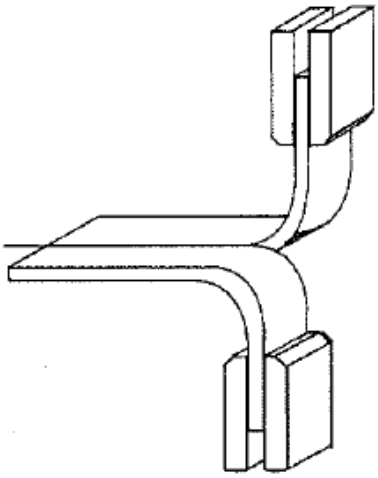

Figura 24 – Detalhes do corpo de prova utilizado no teste de resistência ao rasgamento

3.1.2. Propriedades de envelhecimento

3.1.2.1. Estabilidade hidrolítica

Foi realizado teste de estabilidade hidrolítica em amostras de poliuretanos de acordo com a norma ASTM D3137. Os corpos de prova foram imersos em água destilada em diferentes condições de temperatura: 50, 60 e 70°C. Para as temperaturas de 50, 60 e 70°C, foi utilizada estufa da marca Fanem, modelo Ret 270. Foram utilizados durante os ensaios 10 corpos de prova para cada tipo de poliuretano. O objetivo do teste foi verificar a variação das propriedades mecânicas dos poliuretanos devido à ação da água (hidrólise) por envelhecimento acelerado.

Os corpos de prova tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas em máquina de ensaios universal – Instron, modelo 5569, após cada período de exposição como destacado a seguir. Os testes foram realizados a temperatura ambiente. Cada corpo de prova teve sua massa verificada antes e após cada período de exposição.

- 10 corpos de prova após 250h de exposição
- 10 corpos de prova após 500h de exposição
- 10 corpos de prova após 1000h de exposição
- 10 corpos de prova após 2000h de exposição
- 10 corpos de prova após 3000h de exposição
- 10 corpos de prova após 4000h de exposição
- 10 corpos de prova após 5000h de exposição

Os testes de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638-09, para avaliar o comportamento mecânico dos poliuretanos antes e após cada período de exposição. As propriedades mecânicas dos poliuretanos foram determinadas com a aplicação de uma taxa de deformação de 50 mm/min. Os corpos de prova foram moldados de acordo com a norma ASTM D638-03 - Tipo 4.

As Figuras 25 e 26 mostram detalhes da arrumação dos corpos de prova para a realização dos testes antes da imersão dos mesmos em água.

Figura 25 – Disposição dos corpos de prova para o teste de estabilidade hidrolítica

Figura 26 – Disposição dos corpos de prova para o teste de estabilidade hidrolítica após selagem

3.1.2.2. Envelhecimento por calor

As propriedades degradativas pela ação do calor foram realizadas em amostras de poliuretanos de acordo com a norma ASTM D573. Os corpos de prova foram acondicionados em estufa da marca Fabbe e em diferentes condições de temperatura: 50, 60 e 70°C. Foram utilizados durante os ensaios 10 corpos de prova para cada tipo de poliuretano. O objetivo do teste foi verificar a variação nas propriedades mecânicas dos poliuretanos devido à ação do calor por envelhecimento acelerado.

Os corpos de prova tiveram suas propriedades mecânicas medidas em máquina de ensaios universal – Instron, modelo 5569 após cada período de exposição como destacado a seguir. Os testes foram realizados a temperatura ambiente. Cada corpo de prova teve sua massa verificada antes e após cada período de exposição.

- 10 corpos de prova após 250h de exposição
- 10 corpos de prova após 500h de exposição
- 10 corpos de prova após 1000h de exposição
- 10 corpos de prova após 2000h de exposição
- 10 corpos de prova após 3000h de exposição
- 10 corpos de prova após 4000h de exposição
- 10 corpos de prova após 5000h de exposição

Os testes de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638-09, para avaliar o comportamento mecânico dos poliuretanos antes e após cada período de exposição. As propriedades mecânicas dos poliuretanos foram determinadas por meio da aplicação de uma taxa de deformação de 50 mm/min. Os corpos de prova foram moldados de acordo com a norma ASTM D638-03 - Tipo 4.

A Figura 27 destaca detalhes da arrumação dos corpos de prova para a realização dos testes de envelhecimento acelerado devido à ação do calor.

Figura 27 – Disposição dos corpos de prova para o teste de envelhecimento por calor

3.1.2.3. Exposição a raios UV

A exposição aos raios UV foi realizada de acordo com a norma ISO 37, para avaliar qualquer tendência à degradação pela ação da radiação UV em amostras de poliuretanos. Três folhas de cada poliuretano, com 4,0 mm de espessura, foram dispostas em estufa, para avaliar o efeito da irradiação direta, assim como o efeito da radiação nas camadas inferiores dos poliuretanos, conforme ilustrado na Figura 28.

As placas de poliuretanos foram expostas utilizando equipamento específico marca Weather-Ometer Atlas, Modelo CI 35 com lâmpada de 6500 w.

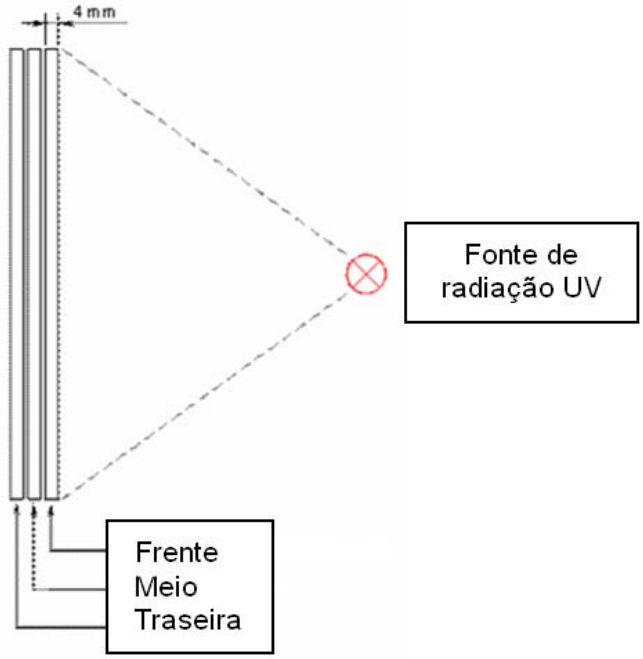

Figura 28 – Disposição das placas no interior da estufa para exposição à radiação UV

Os corpos de prova foram obtidos de cada placa (procedente da estufa) e tiveram suas propriedades mecânicas medidas em máquina de ensaios universal – Instron, modelo 5569 após cada período de exposição, como destacado a seguir. Os testes foram realizados a temperatura ambiente.

- 10 corpos de prova após 250h de exposição
- 10 corpos de prova após 500h de exposição
- 10 corpos de prova após 1000h de exposição
- 10 corpos de prova após 2000h de exposição
- 10 corpos de prova após 3000h de exposição
- 10 corpos de prova após 4000h de exposição
- 10 corpos de prova após 5000h de exposição

Os testes de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638-09, para avaliar o comportamento mecânico dos poliuretanos antes e após cada período de exposição. As propriedades mecânicas dos poliuretanos foram determinadas por meio da aplicação de uma taxa de deformação de 50 mm/min. Os corpos de prova foram moldados após cada período de exposição, de acordo com a norma ASTM D638-03 - Tipo 4.

3.1.2.4. Absorção de água do mar

A exposição dos poliuretanos à água do mar foi realizada, a fim de avaliar a tendência de absorção e variação de propriedades mecânicas devido à aplicação dos *bend stiffeners* em ambiente aquático. A avaliação da característica de absorção de água pelos poliuretanos foi verificada segundo a variação de massa dos corpos de prova.

Para a avaliação do ganho de massa / estabilidade geométrica, os corpos de prova foram individualmente identificados, pesados e medidos antes da imersão em água do mar. Após o período de imersão, cada corpo de prova foi pesado e medido de forma a avaliar os efeitos de longos tempos de imersão em água do mar. A geometria dos corpos foi estabelecida conforme as seguintes dimensões: diâmetro = 2 polegadas e espessura = 1/8 de polegada, de acordo com a norma ASTM D 570.

Os corpos de prova tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas em máquina de ensaios universal – Instron, modelo 5569 após cada período de exposição como destacado a seguir. Os testes foram realizados a temperatura ambiente. Cada corpo de prova teve sua massa verificada antes e após cada período de exposição.

- 10 corpos de prova após 250h de exposição
- 10 corpos de prova após 500h de exposição
- 10 corpos de prova após 1000h de exposição
- 10 corpos de prova após 2000h de exposição
- 10 corpos de prova após 3000h de exposição
- 10 corpos de prova após 4000h de exposição
- 10 corpos de prova após 5000h de exposição

Os testes de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D638-09, para avaliar o comportamento mecânico dos poliuretanos antes e após cada período de exposição. As propriedades mecânicas dos poliuretanos foram determinadas por meio da aplicação de uma taxa de deformação de 50mm/min. Os corpos de prova foram moldados de acordo com a norma ASTM D638-03 - Tipo 4.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os poliuretanos identificados como PU – 1 e PU – 2 foram avaliados quanto às suas propriedades mecânicas e propriedades após envelhecimento acelerado.

4.1. Propriedades avaliadas

As propriedades mecânicas avaliadas nesta Dissertação foram: resistência à tração, dureza Shore D, compressão permanente, resistência à compressão, resistência à abrasão e resistência ao rasgamento. Foi avaliada também a densidade.

4.1.1. Resistência à tração

As propriedades de resistência à tração dos poliuretanos foram avaliadas conforme descrito no item 3.1.1.1. Os testes foram realizados a 10, 20, 50 e 70°C, de modo a se verificar o comportamento dos materiais com a variação de temperatura. As Figuras 29 e 30 apresentam os resultados de alongamento médio na ruptura e tensão média na ruptura obtidos durante os testes, conforme mostrado a seguir.

A análise do comportamento mecânico de um material polimérico se baseia no estudo das deformações causadas pela aplicação de forças externas. A aplicabilidade final de um material polimérico é, principalmente, ditada por suas propriedades mecânicas. Essas propriedades, por sua vez, são fortemente dependentes do nível de homogeneidade, compatibilidade e de adesão entre os componentes do sistema. (ASHIDA, K. (1991)).

A resistência à tração na ruptura e o alongamento na ruptura podem ser correlacionados quantitativamente com a estrutura do polímero. Materiais com alto teor de ligações cruzadas, como os utilizados nas espumas rígidas, são fortes e duros, porém quebradiços, e os elastômeros e as espumas flexíveis apresentam

alongamento na ruptura muito maior. Uma outra maneira de estudar o comportamento mecânico dos poliuretanos está relacionado com a síntese do polímero, uma vez que o aumento de segmentos rígidos na polimerização, ou seja, o aumento do teor de isocianato na formulação do material, leva ao aumento do módulo e diminuição do alongamento na ruptura do mesmo. (RODRIGUES, J.M.E. (2005)).

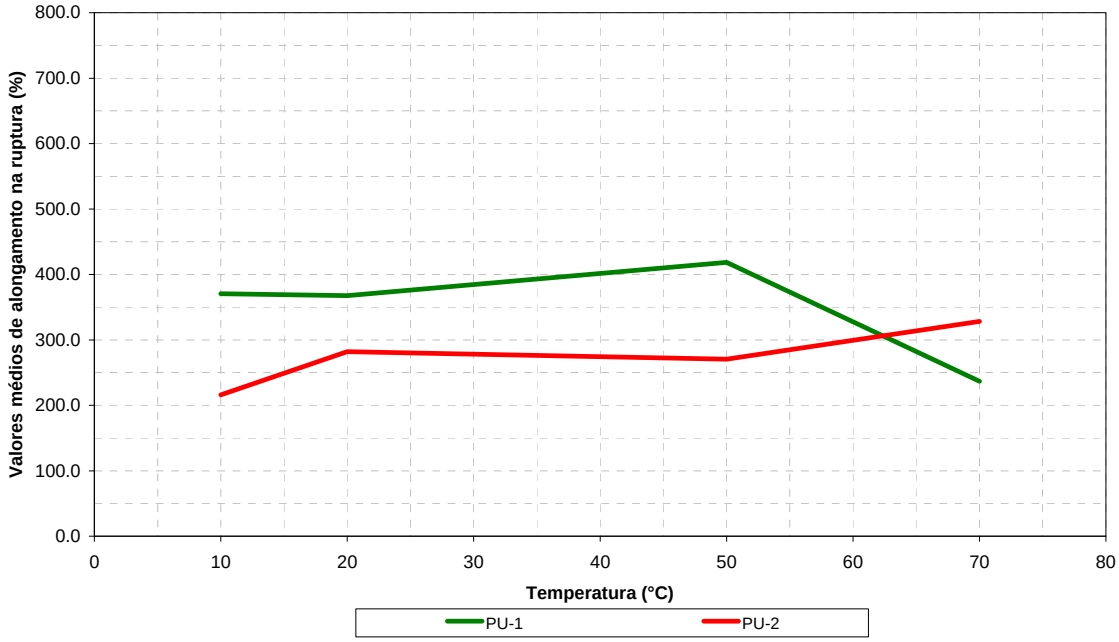

Figura 29 – Resultados médios de alongamento na ruptura

De um modo geral, o poliuretano identificado como PU – 1 apresentou tendência na estabilização dos resultados de alongamento até a temperatura de 50°C. O mesmo apresentou queda de aproximadamente 134 % nos resultados com a elevação da temperatura de teste para 70°C. O polímero identificado como PU – 2 mostrou uma tendência de elevação dos resultados com o aumento da temperatura de teste, de um modo em geral, assim como uma maior estabilidade nas propriedades de alongamento quando comparado ao PU –1. Os valores superiores de alongamento na ruptura para o PU – 1, quando comparados aos do PU – 2, podem estar correlacionados com o teor mais baixo de segmentos rígidos na estrutura desse poliuretano. Esse comportamento é confirmado pelos resultados de

tensão na ruptura nos ensaios realizados a 20, 50 e 70°C, pois os valores de tensão na ruptura maiores foram encontrados para o PU - 2.

O teor de ligações cruzadas também é outro fator que pode explicar o comportamento mecânico dos poliuretanos, uma vez que quanto maior o número de ligações cruzadas na estrutura do polímero, maior será o módulo de tração na ruptura do mesmo.

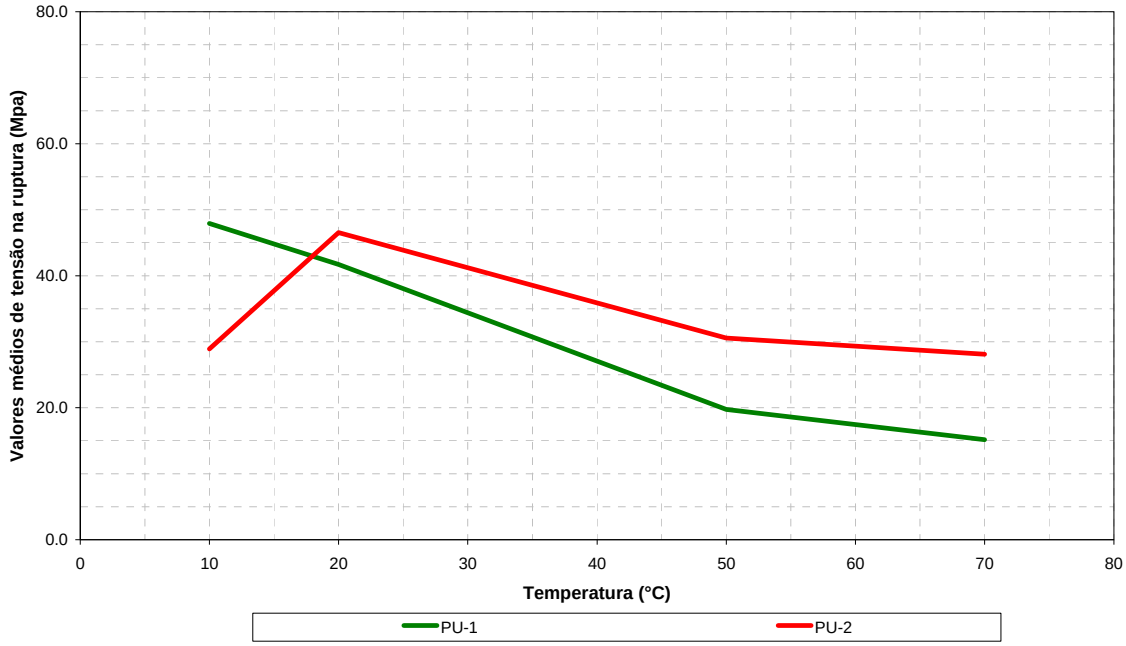

Figura 30 – Resultados médios de tensão na ruptura

Com relação aos resultados médios de tensão na ruptura, o poliuretano identificado como PU – 1 mostrou acentuada tendência para decréscimo com o aumento da temperatura de teste. Com relação ao PU – 2, foi verificada a elevação dos resultados a 20°C, seguida de acentuada redução dos valores de tensão de ruptura com a elevação da temperatura de teste. Comparando os resultados a 10°C e 70°C para o PU – 2, foi evidenciado uma similaridade entre os mesmos, verificou-se uma maior estabilidade para o PU - 2 com a variação da temperatura. Com relação ao PU – 1, houve redução nas propriedades tênseis com o aumento de temperatura, demonstrando uma maior limitação desse material em aplicações sob temperatura elevada.

Os resultados médios de alongamento na ruptura e tensão na ruptura estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados médios das propriedades mecânicas

Tração na ruptura				
	PU-1		PU-2	
Temperatura °C	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento (%)
10	47.9	370.6	28.9	215.9
20	41.7	367.7	46.5	282.0
50	19.7	418.4	30.6	270.6
70	15.2	236.8	28.1	328.2

4.1.2. Dureza Shore D

A medida de resistência à penetração ou risco dos poliuretanos PU – 1 e PU – 2 foi realizada conforme descrito no item 4.1.1.2. Os resultados médios obtidos de dureza Shore D estão listados na Tabela 3. De um modo em geral, o resultado médio de dureza para o PU – 2 foi ligeiramente superior ao resultado médio apresentado para o PU – 1. Esse ligeiro aumento no valor de dureza para o PU – 2 pode estar relacionado com a maior número de ligações cruzadas na estrutura do polímero.

Tabela 3 – Resultados médios de dureza Shore D

Dureza Shore D	
PU - 1	PU - 2
53,0	58,0

O aumento da dureza dos poliuretanos pode ser alterada com a seleção de reagentes que aumentem o número de ligações cruzadas na estrutura do polímero. Com o aumento da dureza, a resistência à tração e ao rasgo também aumentam.

4.1.3. Compressão permanente

A compressão permanente dos poliuretanos foi determinada com base no item 3.1.1.3, de forma a se avaliar a deformação dos poliuretanos quando submetidos à carga compressiva e estática. Os ensaios foram realizados a 10, 20, 50 e 70°C. A Figura 31 ilustra os resultados médios de deformação obtidos para o PU – 1 e para o PU – 2.

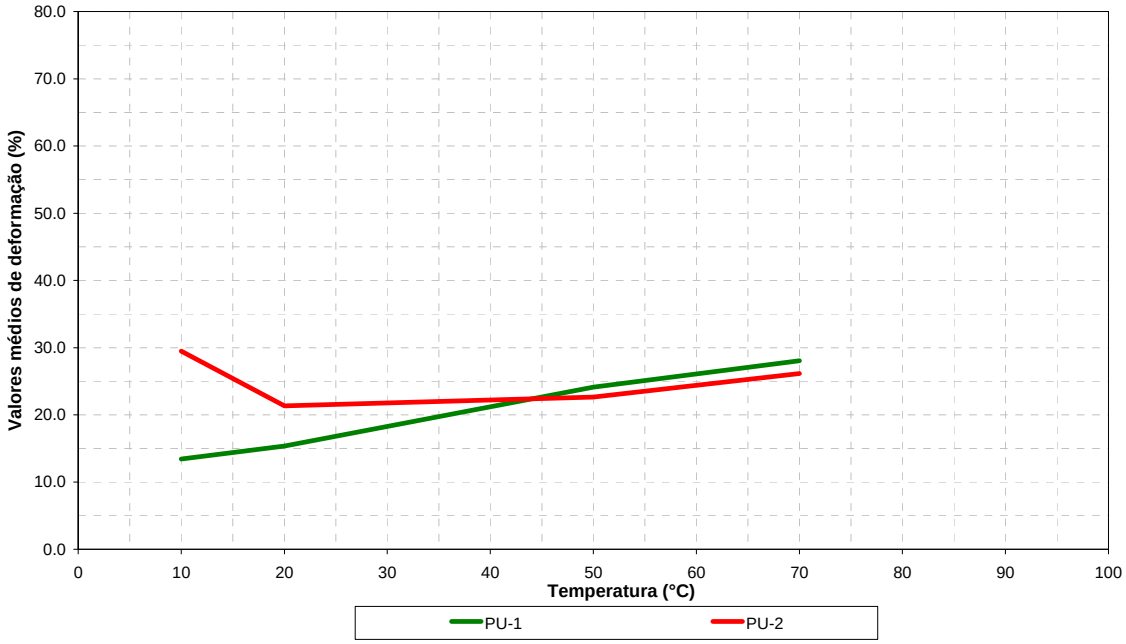

Figura 31 – Resultados médios de compressão permanente em termos de deformação (%)

De acordo com os resultados obtidos é possível observar o aumento da deformação dos poliuretanos com o aumento da temperatura, caracterizando assim o aumento da flexibilidade dos poliuretanos com o aumento de temperatura de teste.

A maior diferença entre os resultados do PU – 1 e do PU – 2 foi no teste de compressão permanente realizado a 10°C. A Tabela 4 mostra os valores médios encontrados para a compressão permanente dos poliuretanos em termos de deformação. O nível de deformação médio dos poliuretanos PU – 1 e PU – 2 para os

testes realizados a 20°C foi de 15.4 % e 21.3 % respectivamente e nos testes realizados a 70°C foi de 28.0 % e 26.1 % respectivamente. Baseado nos resultados é possível observar que o PU – 2 é mais resistente à compressão permanente com o aumento da temperatura, isso pode ser relacionando com a maior rigidez desse material.

Tabela 4 – Resultados médios de compressão permanente

Compressão Permanente (%)		
Temperatura °C	PU-1	PU-2
10	13,4	29,5
20	15,4	21,3
50	24,1	22,6
70	28,0	26,1

4.1.4. Resistência à compressão

As propriedades de resistência à compressão dos poliuretanos foram determinadas conforme descrito no item 3.1.1.4, de forma a se avaliar a deformação dos poliuretanos quando submetidos a uma carga compressiva dinâmica. Os ensaios foram realizados a 10, 20, 50 e 70°C. A Figura 32 ilustra os resultados médios de compressão obtidos para o PU – 1 e para o PU – 2 sob uma taxa de deformação fixa de 20 %. Esse é um dado relevante para o projeto de um *bend stiffener*.

Baseado nos resultados obtidos é possível observar que não houve variação significativa dos resultados médios de resistência a compressão do poliuretano PU – 01 com o aumento da temperatura do teste conforme demonstrado abaixo. Com relação ao poliuretano PU – 2 houve um ligeiro decréscimo nos resultados médio de resistência à compressão com o aumento da temperatura de teste, partindo de 19.2 MPa a 10°C para 11.0 MPa a 70°C.

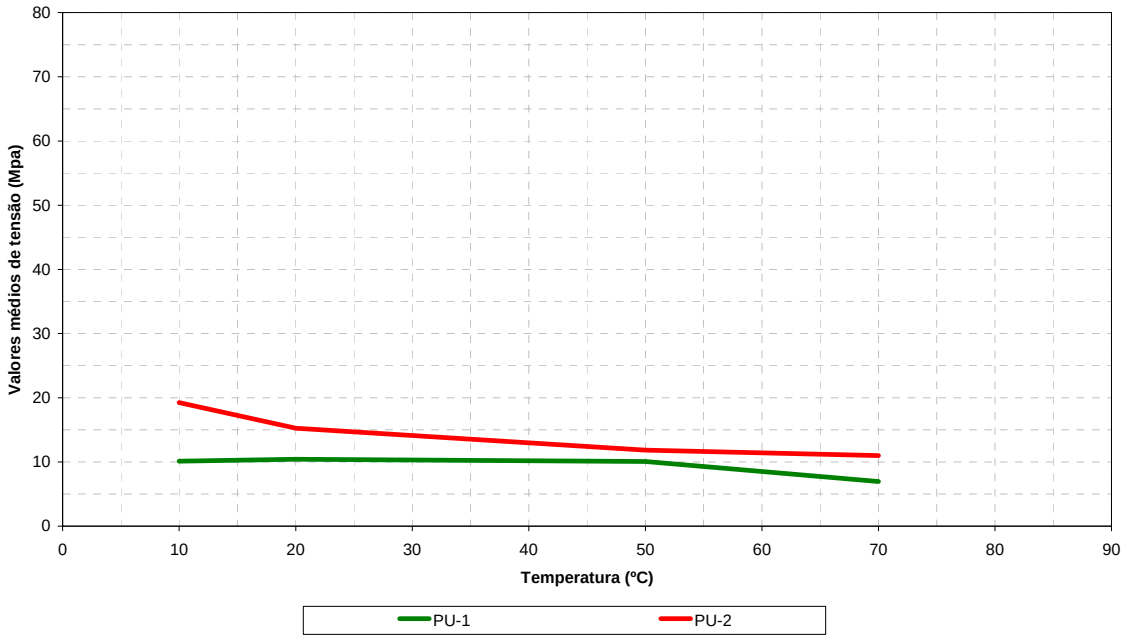

Figura 32 – Resultados médios de resistência à compressão na deformação de 20(%)

A Tabela 5 mostra os resultados médios de tensão obtidos durante os ensaio de resistência à compressão. Ambos os poliuretanos apresentaram boas características quanto ao comportamento compressivo em trabalhos envolvendo variação de temperatura para a deformação de 20 %, uma vez que apresentaram reduzida variação da tensão durante os testes. O poliuretano PU – 2 apresentou resultados de tensão ligeiramente superiores quando comparados ao poliuretano PU – 01 a 20 % de deformação, o que confirma a maior rigidez do mesmo. A maior rigidez do PU – 02 pode estar relacionada com o maior teor de ligações cruzadas na estrutura do polímero, assim como a presença de segmentos rígidos em maior proporção quando comparado ao PU – 01.

Tabela 5 – Resultados médios de resistência à compressão

Compressão / Tensão (MPa) - 20% de deformação		
Temperatura °C	PU-1	PU-2
10	10,1	19,2
20	10,4	15,2
50	10,1	11,8
70	6,9	11,0

4.1.5. Resistência à abrasão

Os testes de resistência à abrasão foram realizados conforme descrito no item 3.1.1.5 desta Dissertação. Os ensaios foram realizados a 23°C, utilizando 3 corpos de prova por tipo de poliuretano. O objetivo do teste foi avaliar as propriedades de perda de massa dos poliuretanos PU – 1 e PU - 2. A Tabela 6 apresenta os resultados médios de resistência à abrasão desses poliuretanos. De acordo com os resultados encontrados é possível observar que o PU – 1 apresentou maior perda de massa quando comparado ao PU – 2. A menor perda de massa apresentada pelo PU – 2 pode estar relacionada com o maior número de ligações cruzadas presentes na estrutura do polímero, tornando-o assim mais rígido.

Tabela 6 – Resultados médios de resistência à abrasão

Resistência à abrasão (mm3)	
PU - 1	PU - 2
62,0	56,0

4.1.6. Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento foi avaliada de acordo com o item 3.1.1.7. Foram feitas medidas contínuas de resistência ao rasgamento a 10, 20, 50 e 70°C para se entender melhor o comportamento dos poliuretanos com a variação de temperatura. A Figura 33 mostra os resultados de resistência ao rasgamento na forma gráfica. De um modo em geral, a resistência ao rasgamento dos poliuretanos diminuiu com o aumento da temperatura.

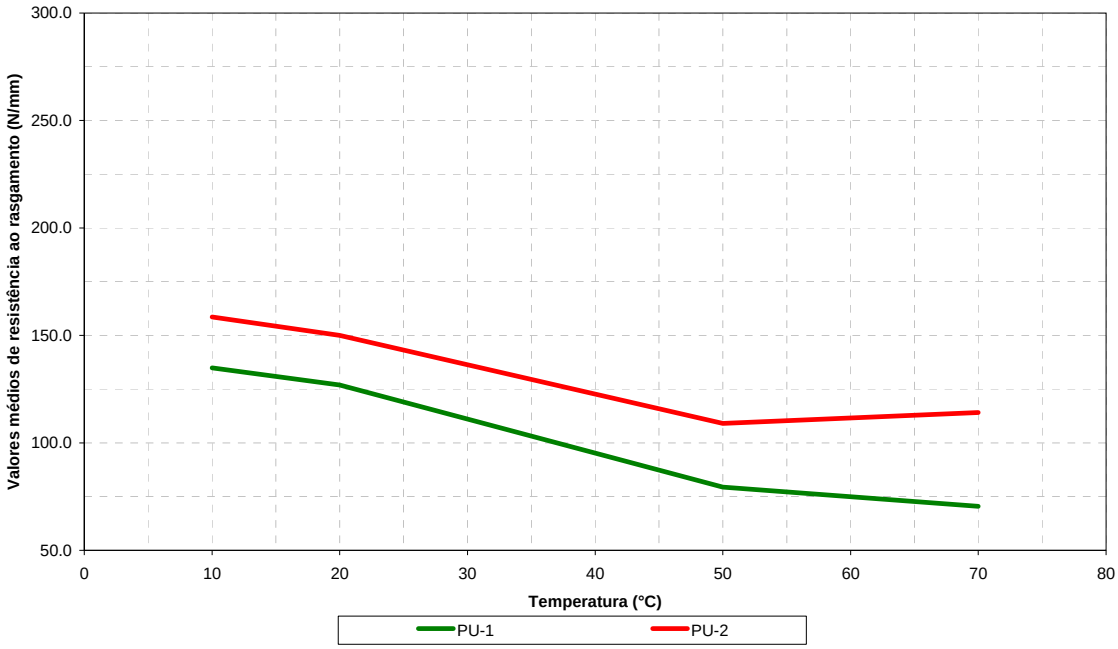

Figura 33 – Resultados médios de resistência ao rasgamento

A Tabela 7 apresenta os valores médios de resistência ao rasgamento encontrados durante os ensaios. Fica evidente que os valores de resistência ao rasgamento foram mais elevados para o PU – 2, quando comparados ao PU – 1. As propriedades de resistência ao rasgo podem ser associadas ao comportamento mecânico dos poliuretanos, conforme descrito no item 4.1.1. O teor de ligações cruzadas e a presença de segmentos rígidos são fatores que podem explicar o aumento da resistência ao rasgo desses materiais, pois quanto maior é o teor de ligações cruzadas e / ou segmentos rígidos na estrutura do polímero, maior será o força exercida para o rasgo do material.

Tabela 7 – Resultados médios de resistência ao rasgamento

Rasgamento (N/mm)		
Temperatura °C	PU-1	PU-2
10	134,9	158,6
20	126,9	150,1
50	79,3	109,1
70	70,5	114,1

4.1.7. Densidade

Os testes de densidade foram realizados conforme descrito no item 3.1.1.6 desta Dissertação. Os ensaios foram realizados a 23°C e 1 corpo de prova por tipo de poliuretano foi utilizado. A Tabela 8 apresenta os resultados de densidade obtidos para os poliuretanos PU – 1 e PU – 2. A densidade do PU – 2 é ligeiramente superior a densidade apresentada pelo poliuretano PU – 1. A maior densidade apresentada pelo PU – 2 pode estar relacionada com o maior teor de reticulações de suas cadeias ocasionada.

Tabela 8 – Resultados de densidade

Densidade (g/cm3)	
PU - 1	PU - 2
1,149	1,164

4.2. Propriedades de envelhecimento

As propriedades de envelhecimento avaliadas nesta Dissertação foram: estabilidade hidrolítica, envelhecimento por calor, exposição a radiação UV e absorção à água do mar.

4.2.1. Estabilidade hidrolítica

Os testes de estabilidade hidrolítica foram realizados nas amostras dos poliuretanos conforme detalhado no item 3.1.2.1. Os corpos de prova foram imersos em água destilada a 50, 60 e 70°C.

Os corpos de prova tiveram suas propriedades mecânicas medidas após cada período de exposição. Sendo o resultado utilizado como referência para o início dos testes de envelhecimento, o valor de resistência à tração realizado no item 4.1.1 a 20°C.

As Figuras 34 a 36 apresentam os resultados médios de alongamento na ruptura para os corpos de prova envelhecidos até 5.000h. De um modo em geral, os resultados de alongamento na ruptura para o PU – 1 foram maiores que os resultados encontrados para o PU – 2 em todos os patamares de temperatura. Esse comportamento já era esperado uma vez que a mesma tendência foi observada nos testes de tração realizados antes do teste de envelhecimento, conforme destacado no item 4.1.1. O teor de ligações cruzadas e a presença de segmentos rígidos são fatores que podem explicar o comportamento desses materiais.

Para o PU – 1, os resultados de alongamento na ruptura apresentaram tendência de crescimento até 4000h de exposição, seguida de redução após 5000h para os ensaios realizados a 50°C e 60°C. Nos testes realizados a 70°C, os resultados apresentam elevação até 3000h de exposição, seguida de redução significativa após 4000h e 5000h de exposição. O PU – 2 apresentou tendência de estabilidade nos resultados para todos os patamares de temperatura. Esse material mostrou-se ser mais estável em aplicações marinhas do ponto de vista da hidrólise.

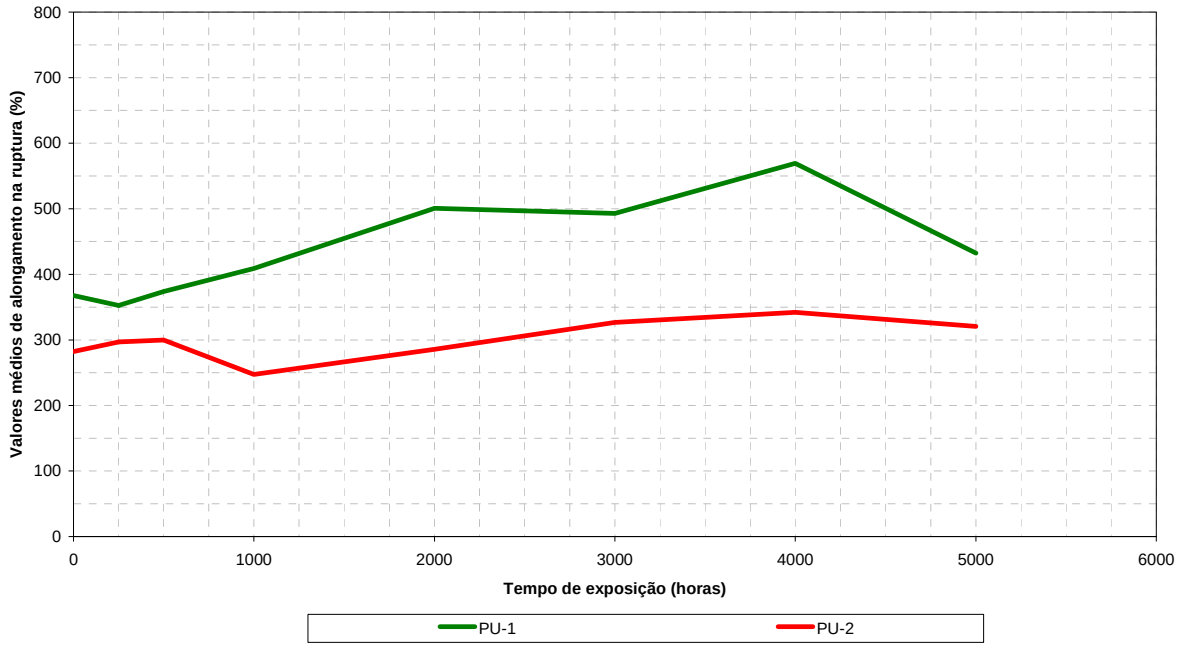

Figura 34 – Resultados médios de alongamento na ruptura a 50°C –Hidrólise

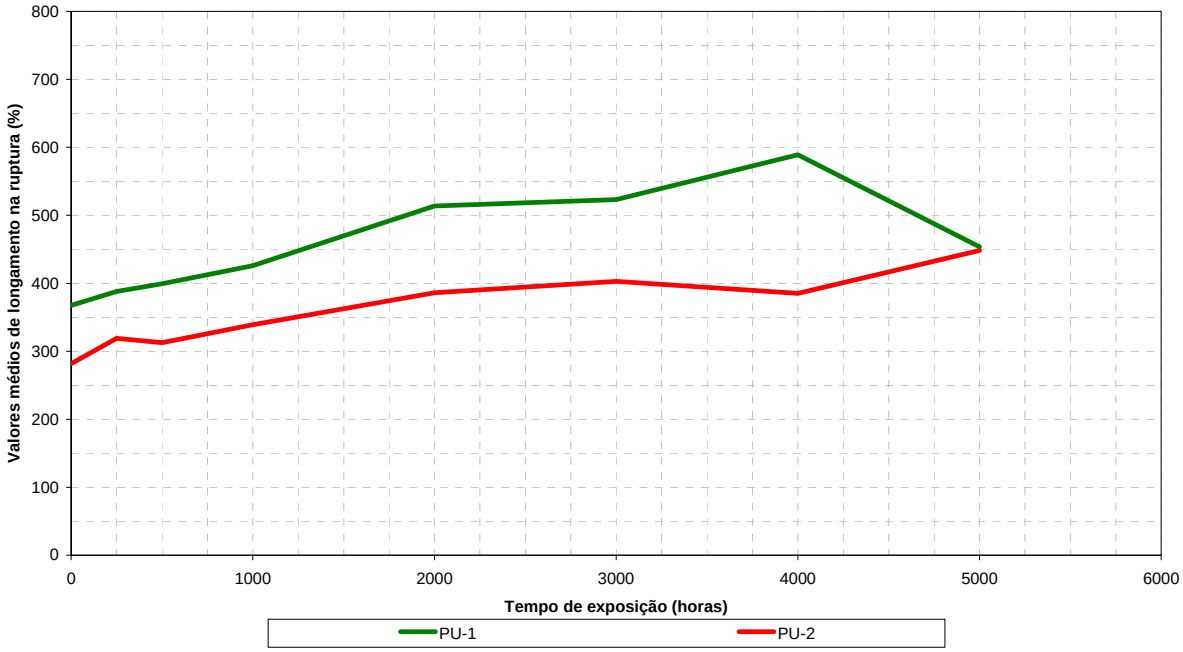

Figura 35 – Resultados médios de alongamento na ruptura a 60°C –Hidrólise

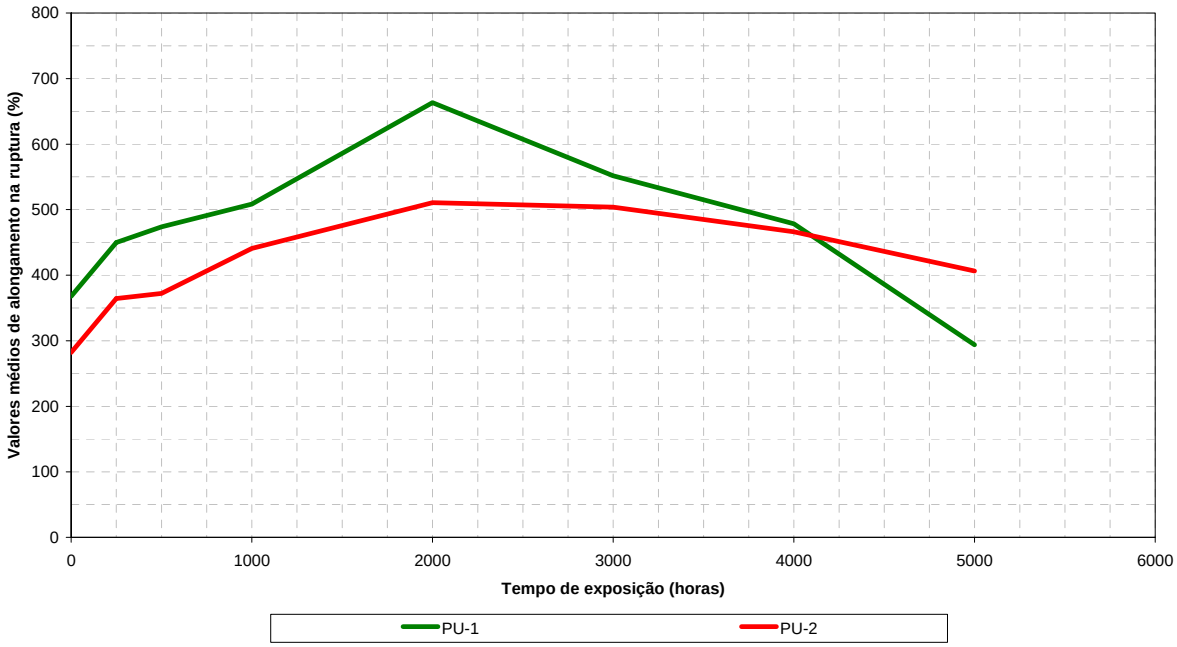

Figura 36 – Resultados médios de alongamento na ruptura a 70°C – Hidrólise

As Figuras 37 e 38 apresentam separadamente a variação das propriedades de alongamento na ruptura com o tempo de exposição para o PU – 1 e PU – 2. É possível observar a maior estabilidade das propriedades de alongamento para o PU – 2, quando comparado ao PU – 1.

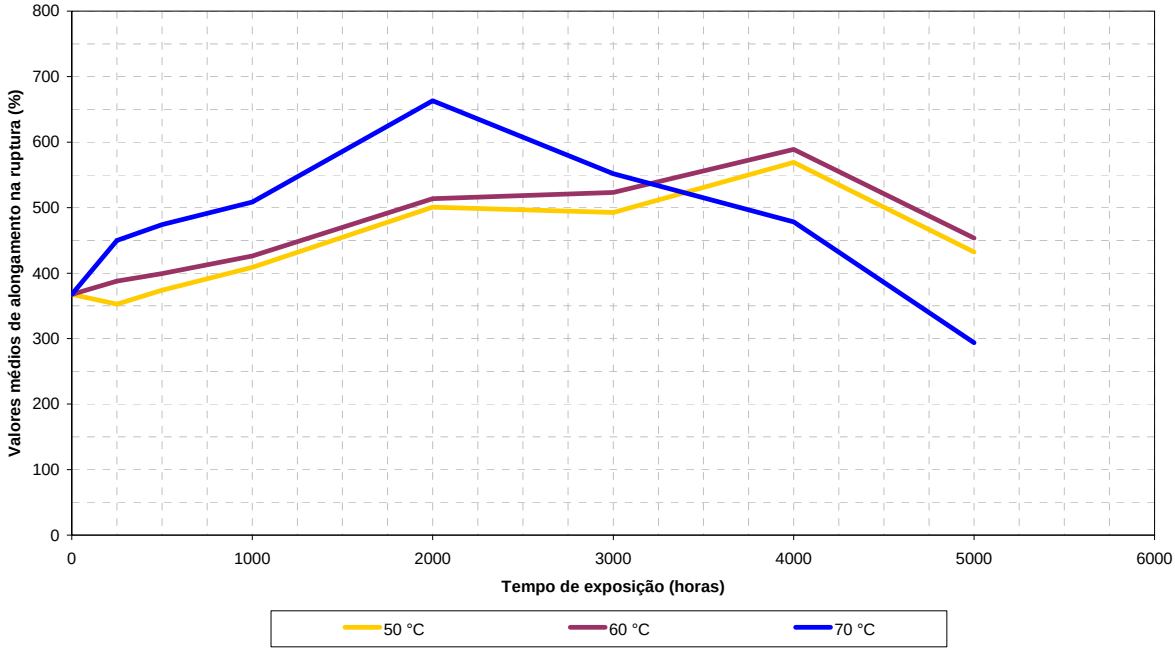

Figura 37 – Resultados médios de alongamento na ruptura para o PU - 1 - Hidrólise

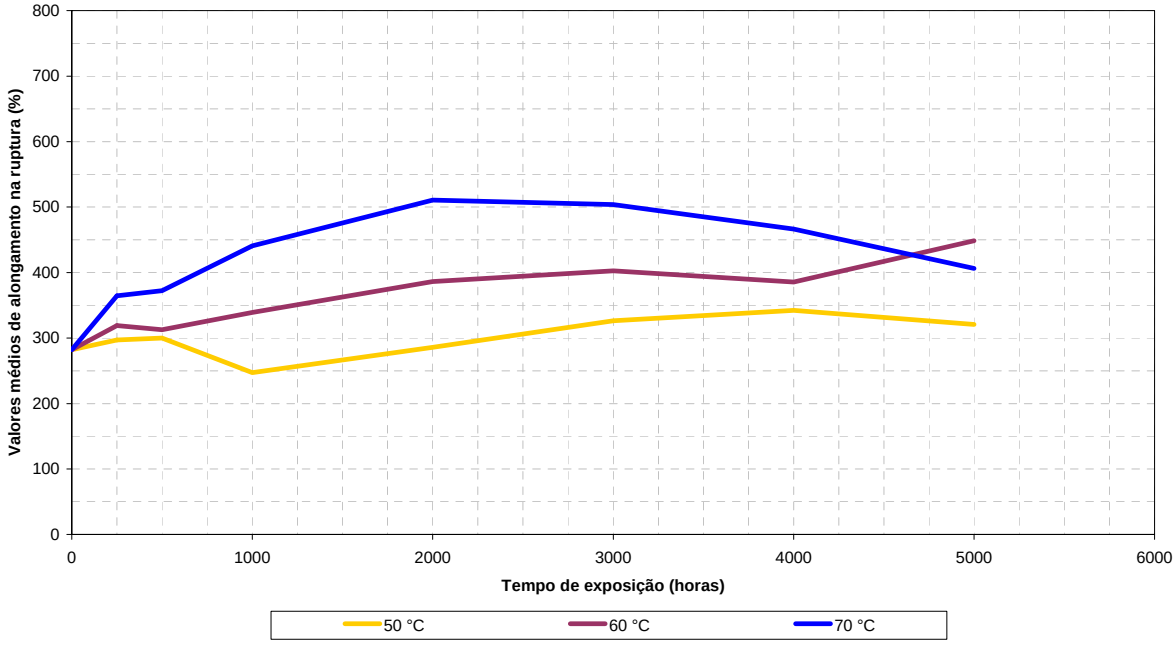

Figura 38 – Resultados médios de alongamento na ruptura para o PU - 2 - Hidrólise

As Figuras 39 a 41 apresentam os resultados médios de tensão na ruptura para os corpos de prova envelhecidos até 5.000h. De um modo em geral, os resultados de tensão na ruptura para o PU – 1 foram inferiores aos resultados encontrados para o PU – 2 em todos os patamares de temperatura. Esse comportamento também já era esperado conforme destacado acima.

Tanto o PU – 1, quanto o PU – 2 apresentaram decréscimo nos resultados médios de tensão na ruptura após 250h de exposição em todos as temperaturas do teste. A diminuição dos resultados médios de tensão após 250h de teste pode estar associado com a aborção de água pelos corpos de prova, como destacado no item 4.2.1.1. Os corpos de prova para o PU – 1 tiveram suas massas determinadas antes e após cada período de envelhecimento. Segundo Davies, et al (2007) a água pode atuar como plastificante na estrutura do poliuretano, reduzindo assim o módulo de tensão.

Os resultados de envelhecimento por hidrólise obtidos a 50°C e 60°C apresentaram tendência de estabilidade, de um modo em geral, porém os resultados médios de tensão na ruptura realizados a 70°C mostraram um acentuado decréscimo, evidenciando assim a ação da hidrólise na redução das propriedades tênseis dos poliuretanos e conseqüente restrição de aplicação dos *bend stiffeners* neste patamar de temperatura.

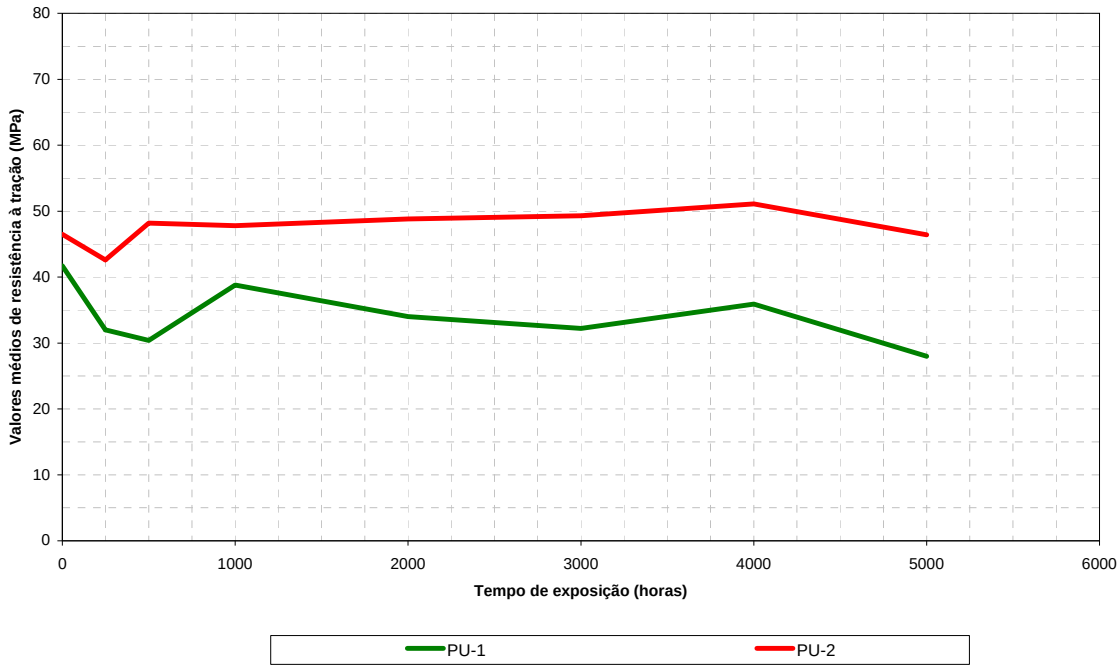

Figura 39 – Resultados médios de tensão na ruptura a 50°C – Hidrólise

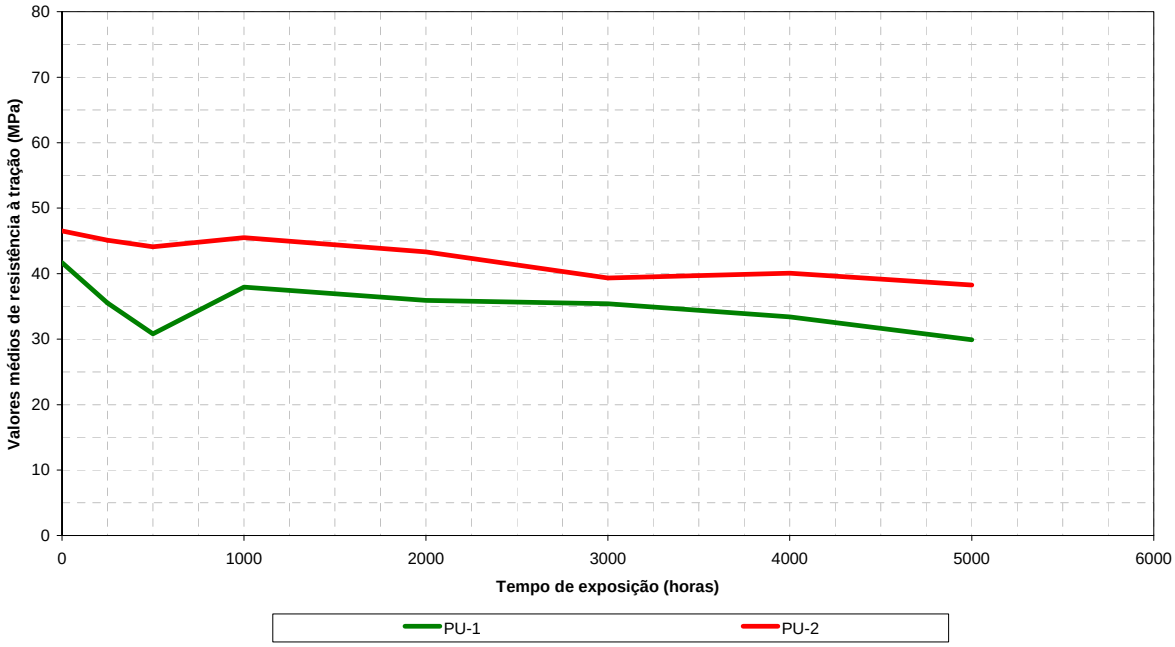

Figura 40 – Resultados médios de tensão na ruptura a 60°C – Hidrólise

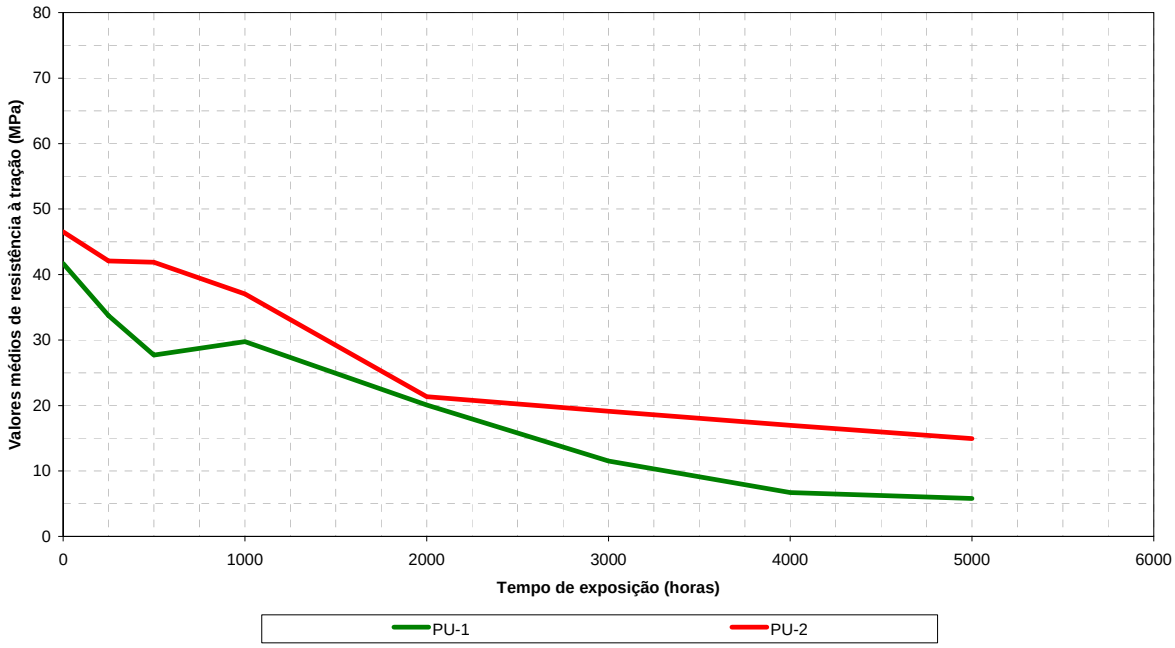

Figura 41 – Resultados médios de tensão na ruptura a 70°C – Hidrólise

As Figuras 42 e 43 apresentam separadamente a variação das propriedades de tensão na ruptura com o tempo de exposição para o PU – 1 e PU – 2. É possível observar a maior estabilidade das propriedades de tensão na ruptura para o PU – 1 e para o PU – 2 nos ensaios realizados a 50°C e 60°C, assim como a redução das propriedades devido à hidrólise na temperatura de 70°C.

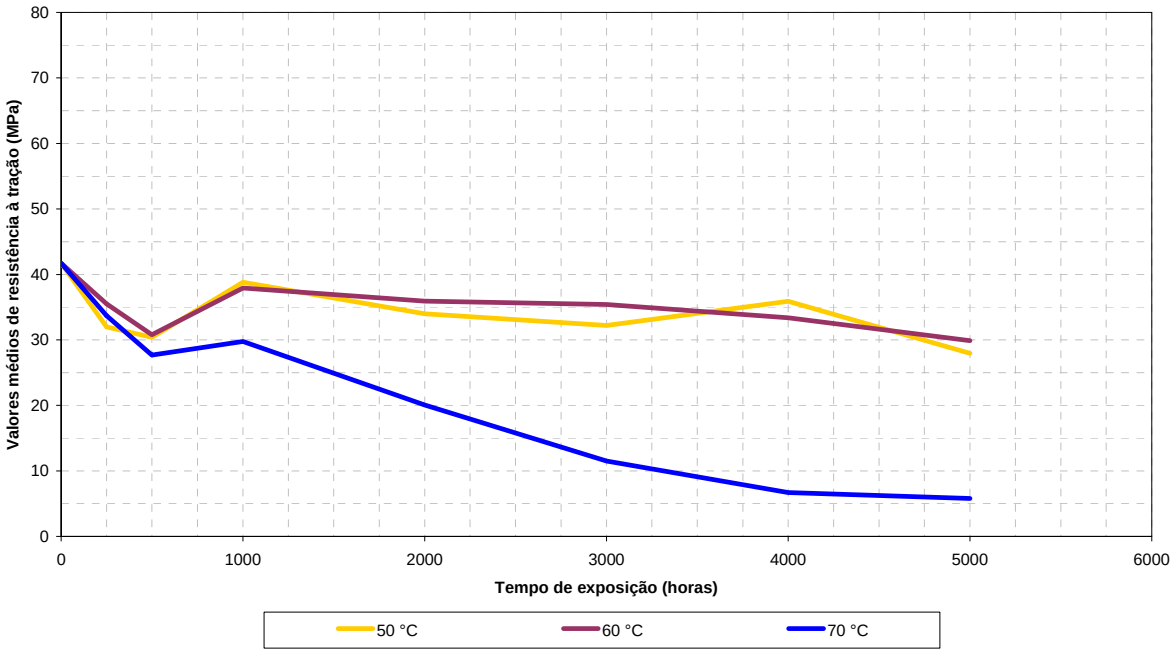

Figura 42 – Resultados médios de tensão na ruptura para o PU – 1 - Hidrólise

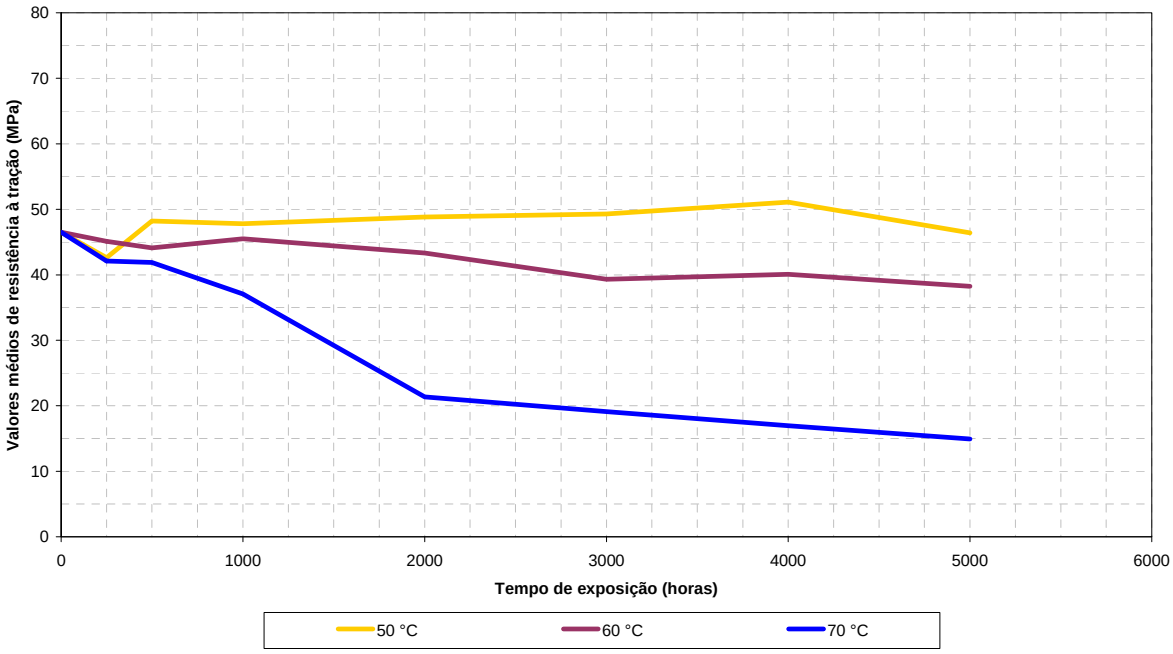

Figura 43 – Resultados médios de tensão na ruptura para o PU – 2 - Hidrólise

4.2.1.1. Variação de massa para o PU – 1 – Estabilidade hidrolítica

A Figura 44 ilustra os resultados médios de variação de massa encontrados para o PU – 1. Com base nos resultados, é possível observar que de um modo em geral houve um aumento de aproximadamente 1.5 % na massa dos corpos de prova em cada temperatura de teste. O aumento da massa ocorreu com 250h de exposição, mostrando tendência de estabilização até o final do tempo de exposição.

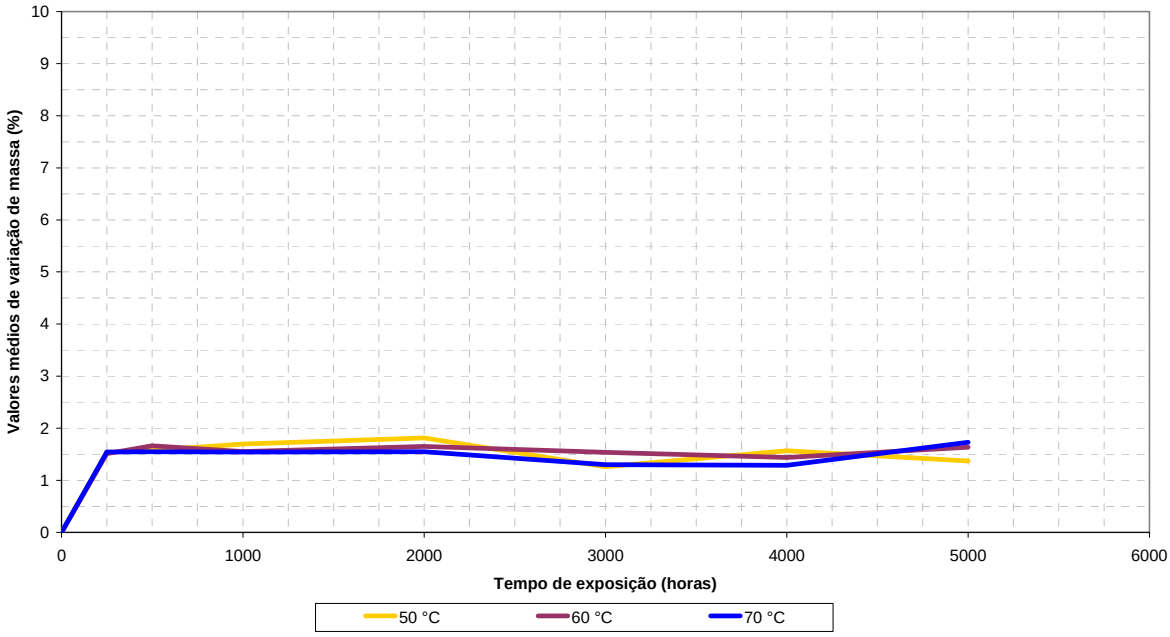

Figura 44 – Resultados médios de variação de massa para o PU – 1 – Hidrólise

4.2.2. Envelhecimento por calor

Os testes de envelhecimento pela ação do calor foram realizados nas amostras dos poliuretanos conforme detalhado no item 3.1.2.2. Os corpos de prova foram expostos em estufa nas temperaturas de 50, 60 e 70°C.

Os corpos de prova tiveram suas propriedades mecânicas medidas após cada período de exposição, sendo o resultado utilizado como referência para o início dos testes de envelhecimento, o resultado de tração realizado no item 4.1.1 a 20°C.

As Figuras 45 a 47 apresentam os resultados médios de alongamento na ruptura para os corpos de prova envelhecidos até 5.000h. De um modo em geral, os resultados de alongamento na ruptura para o PU – 1 foram maiores que os resultados encontrados para o PU – 2, em todos os patamares de temperatura. Esse comportamento já era esperado uma vez que a mesma tendência foi observada nos testes de tração realizados antes do teste de envelhecimento, conforme destacado no item 4.2.2.1. O teor de ligações cruzadas e a presença de segmentos rígidos são fatores que podem explicar o comportamento desses materiais.

De um modo em geral, os poliuretanos apresentaram tendência de estabilidade para os resultados médios de alongamento na ruptura em todos os patamares de temperatura, mostrando ser mais estável em aplicações envolvendo temperaturas de até 70°C.

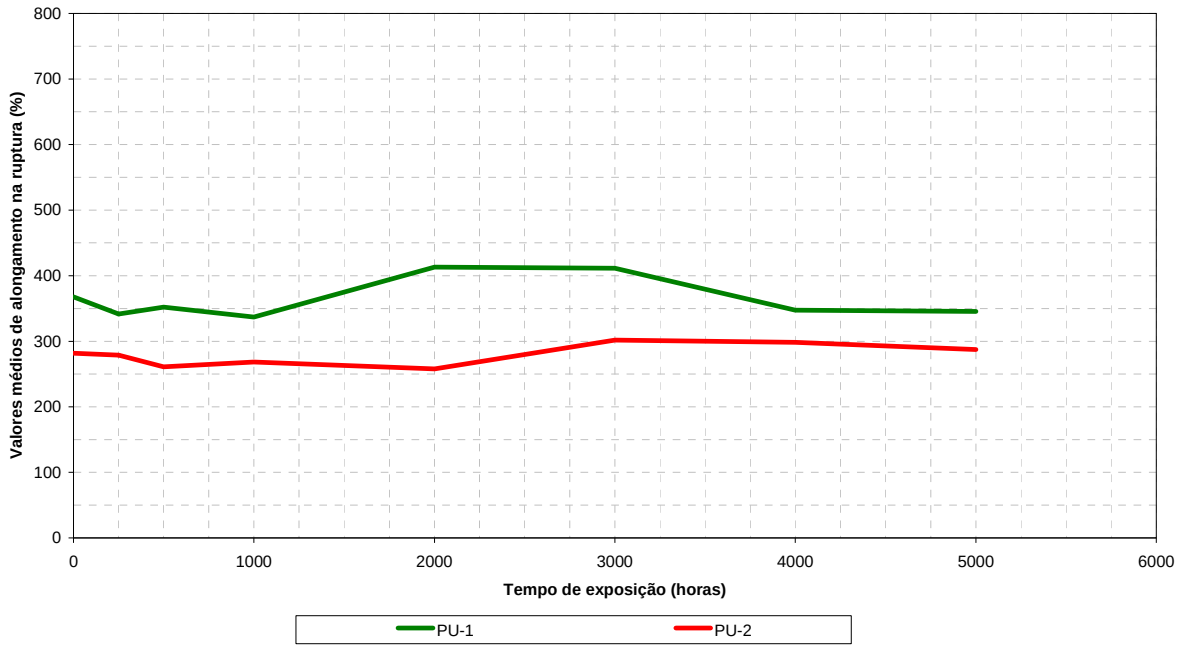

Figura 45 – Resultados médios de alongamento na ruptura a 50°C – Calor

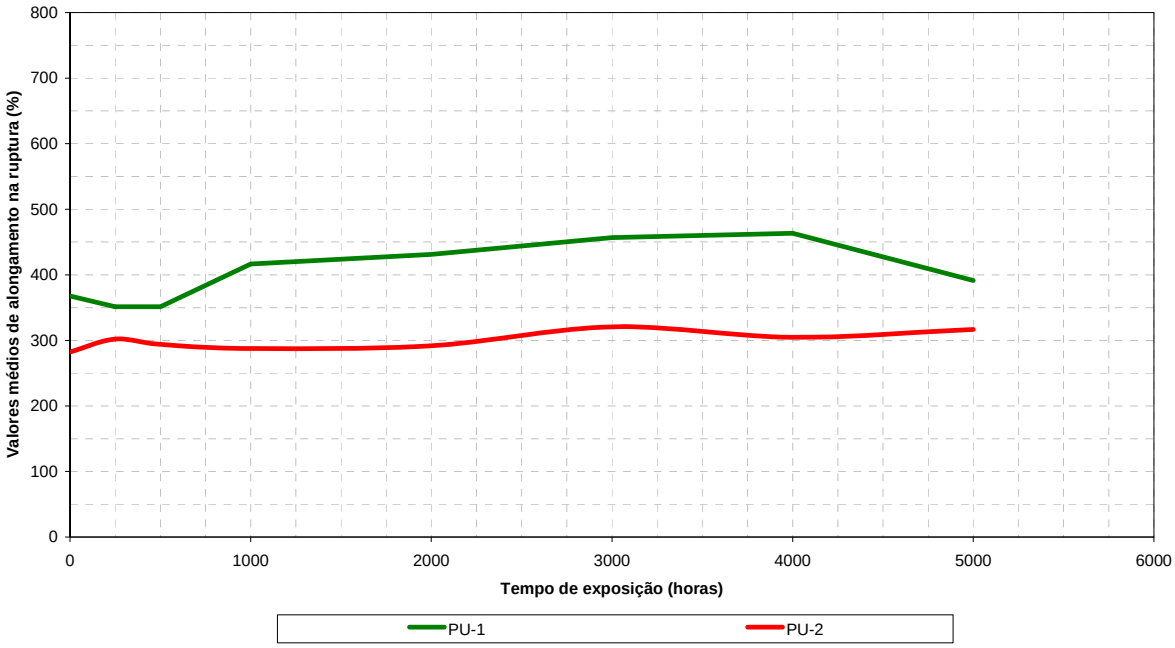

Figura 46 – Resultados médios de alongamento na ruptura a 60°C – Calor

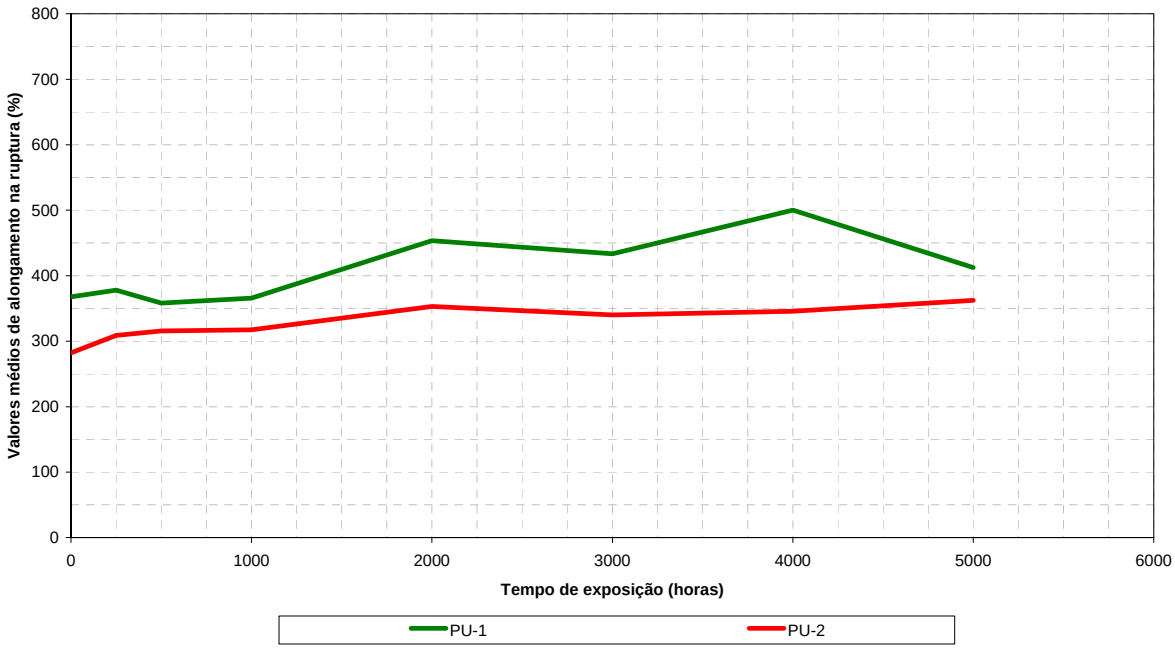

Figura 47 – Resultados médios de alongamento na ruptura a 70°C – Calor

As Figuras 48 e 49 apresentam, separadamente, a variação das propriedades de alongamento na ruptura com o tempo de exposição para o PU – 1 e PU – 2. É possível observar a maior estabilidade das propriedades de alongamento para o PU – 2, quando comparado ao PU – 1.

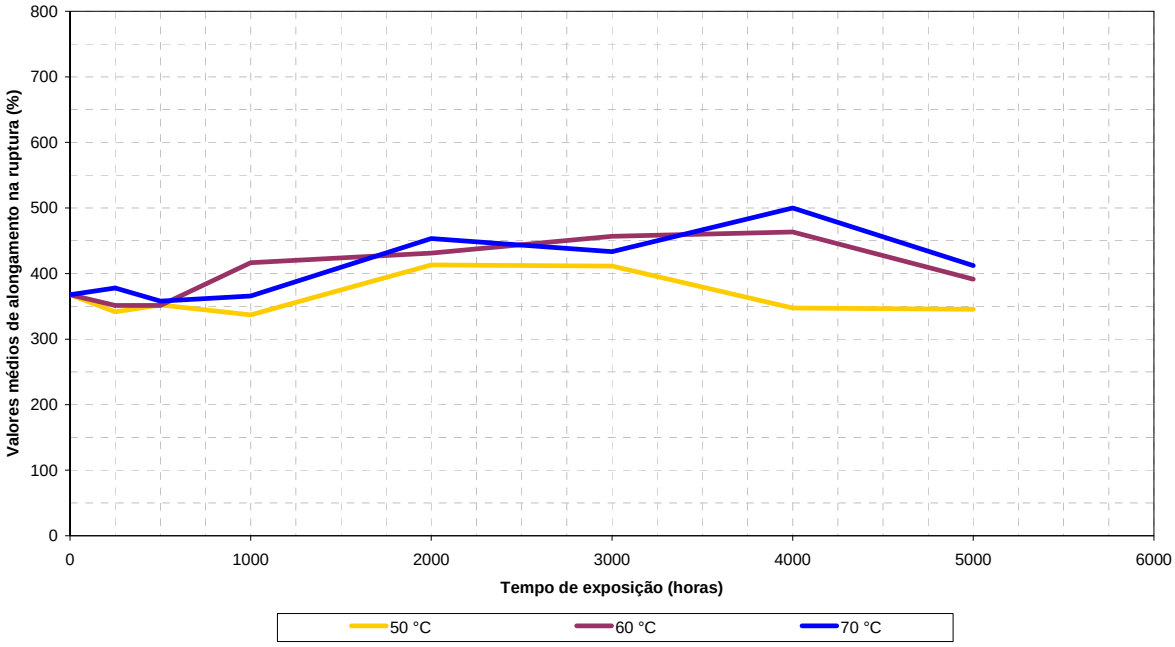

Figura 48 – Resultados médios de alongamento na ruptura para o PU – 1 - Calor

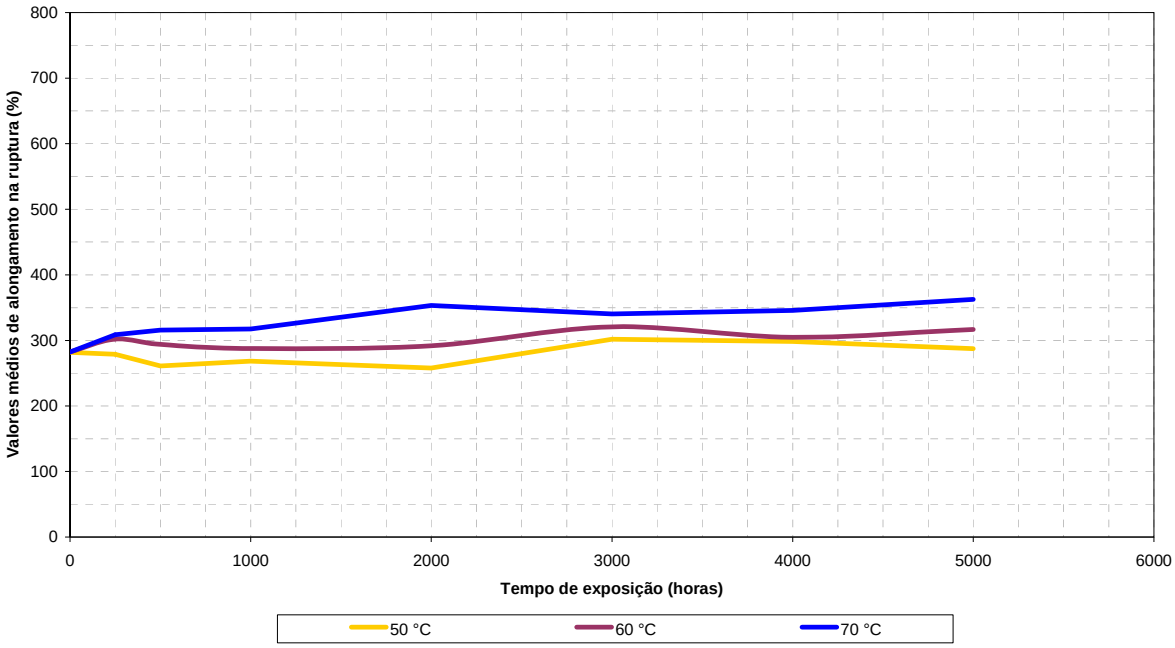

Figura 49 – Resultados médios de alongamento na ruptura para o PU – 2 - calor

As Figuras 50 a 52 apresentam os resultados médios de tensão na ruptura para os corpos de prova envelhecidos até 5.000h. De um modo em geral, os resultados médios de tensão na ruptura para o PU – 1 e para o PU – 2 mostraram tendência de estabilidade em todos os patamares de temperatura. Os resultados médios de tensão na ruptura para o PU – 1 mostraram-se ligeiramente superiores ao resultados médios apresentados para o PU – 2 até 3000h de exposição e em todos os patamares de temperatura.

Baseados nos gráficos, apresentados a seguir, é possível verificar que o PU – 1 apresentou aumento nos resultados médios de tensão na ruptura após 250h de exposição em todos as temperaturas de teste. O aumento dos resultados médios de tensão após 250h de teste pode estar associado com a perda de água pelos corpos de prova como destacado no item 4.2.2.1. Os corpos de prova do PU – 1 tiveram suas massas determinadas antes e após cada período de envelhecimento. Segundo Davies, et al (2007) a água atua como plastificante na estrutura do poliuretano, reduzindo assim o módulo de tensão.

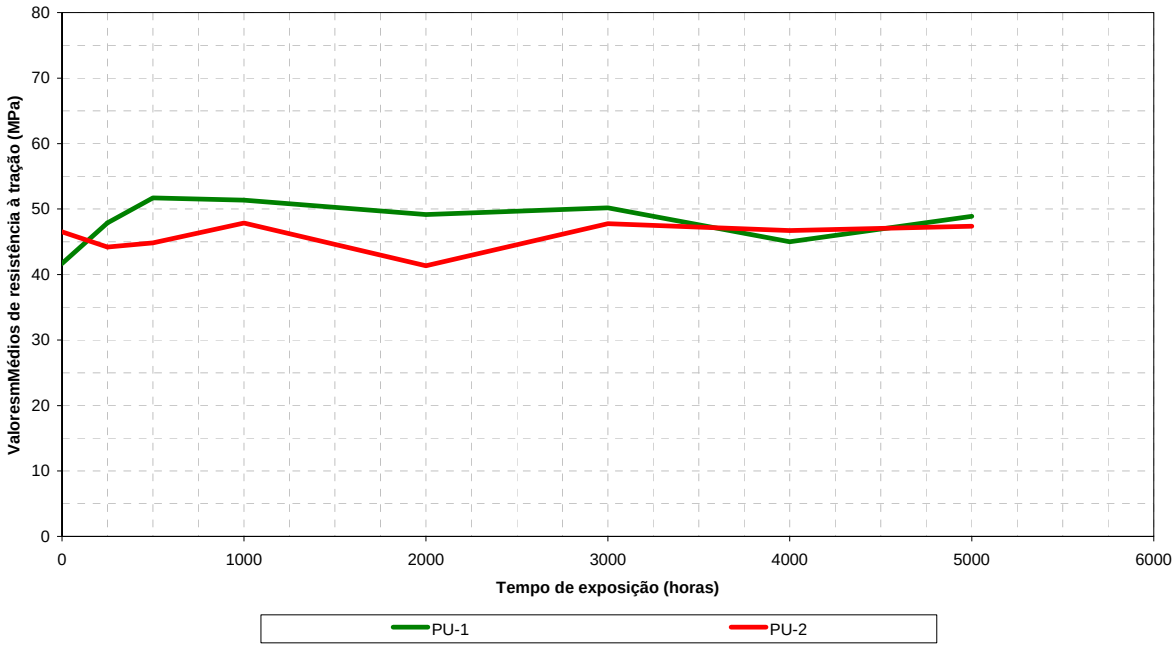

Figura 50 – Resultados médios de tensão na ruptura a 50°C – Calor

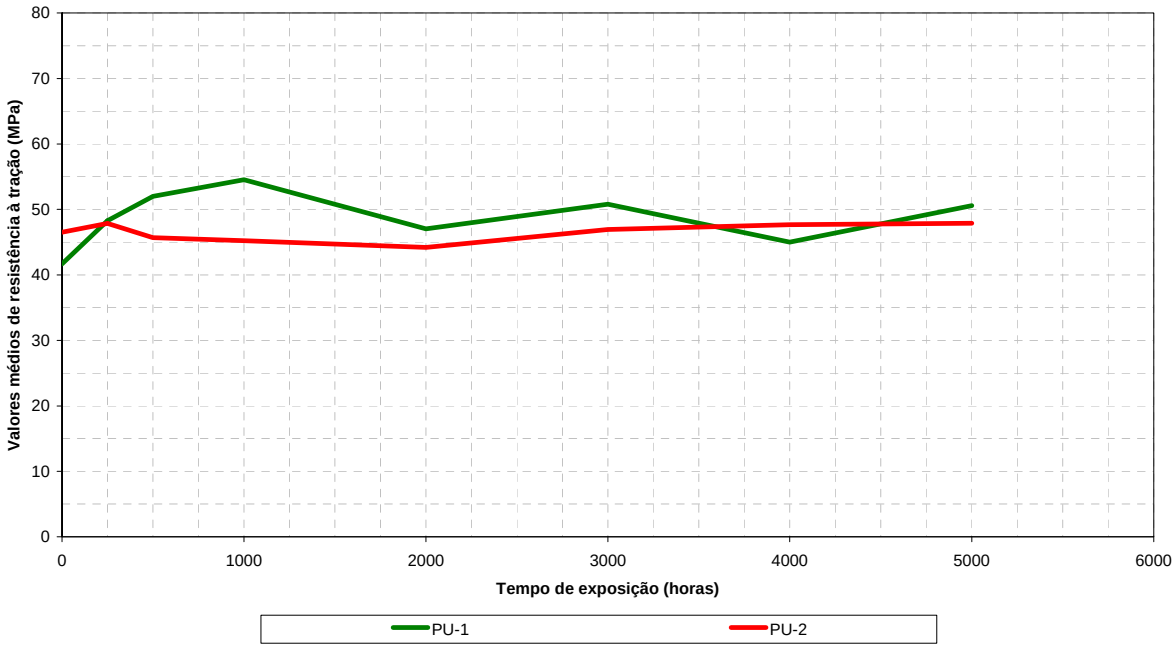

Figura 51 – Resultados médios de tensão na ruptura a 60°C – Calor

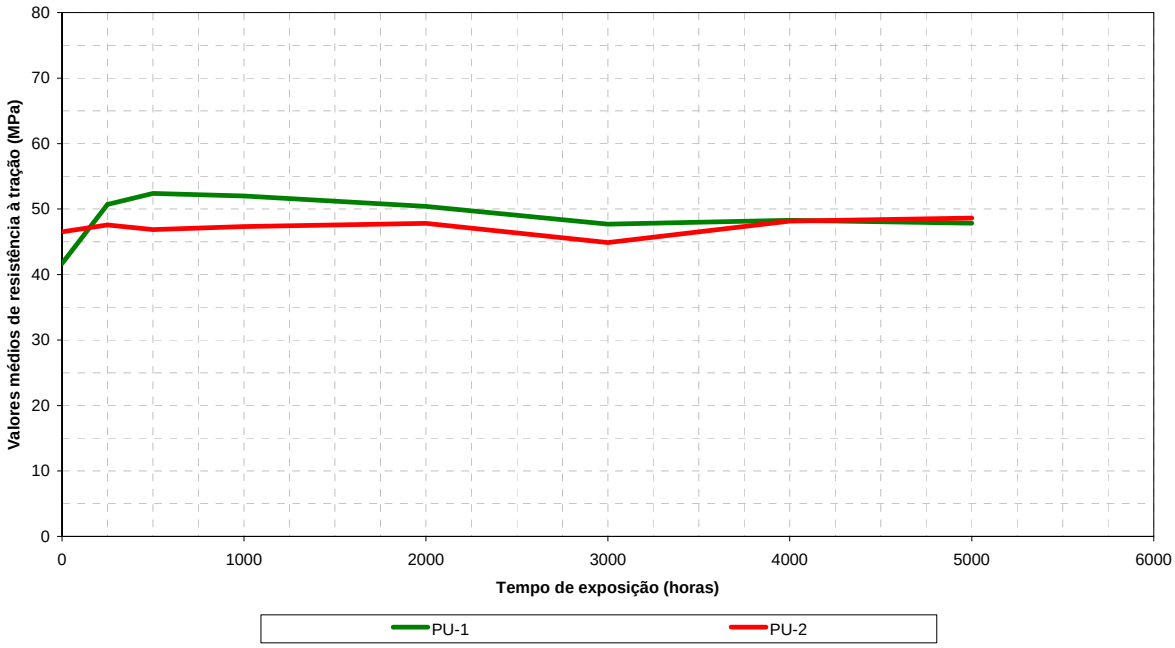

Figura 52 – Resultados médios de tensão na ruptura a 70°C – Calor

As Figuras 53 e 54 apresentam separadamente a variação das propriedades de tensão na ruptura com o tempo de exposição para o PU – 1 e PU – 2. É possível observar a maior estabilidade das propriedades de tensão na ruptura para o PU – 2. Houve aumento nos resultados médios de tensão na ruptura após 250h de exposição em todas as temperaturas de teste para o PU - 1.

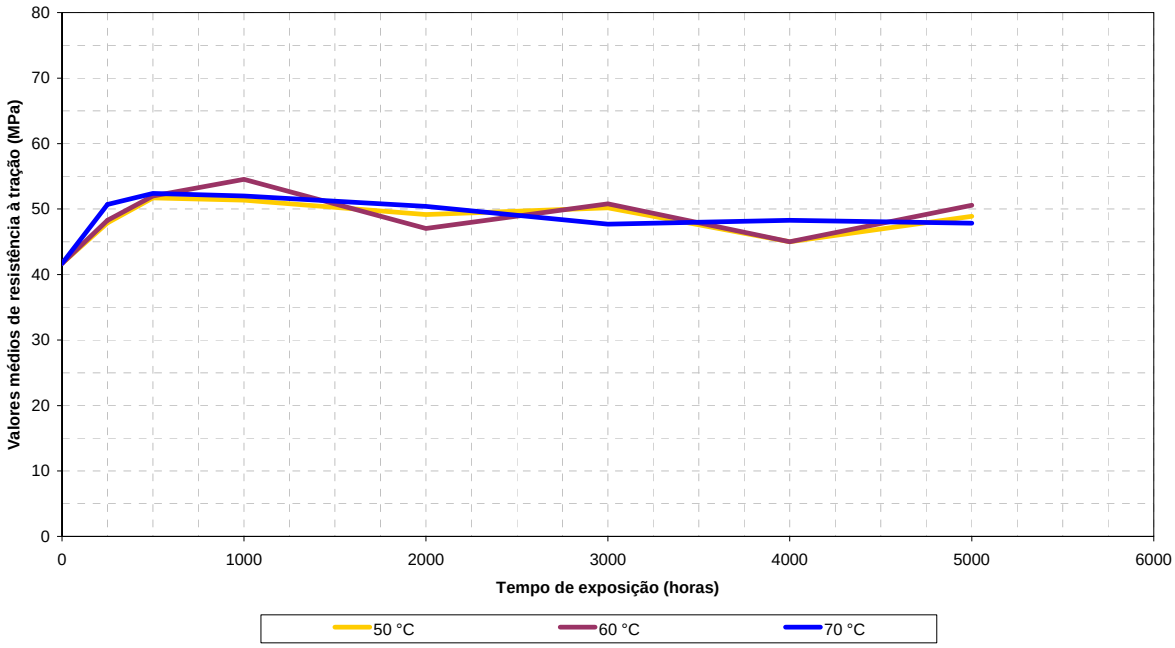

Figura 53 – Resultados médios de alongamento na ruptura para o PU – 1 - Calor

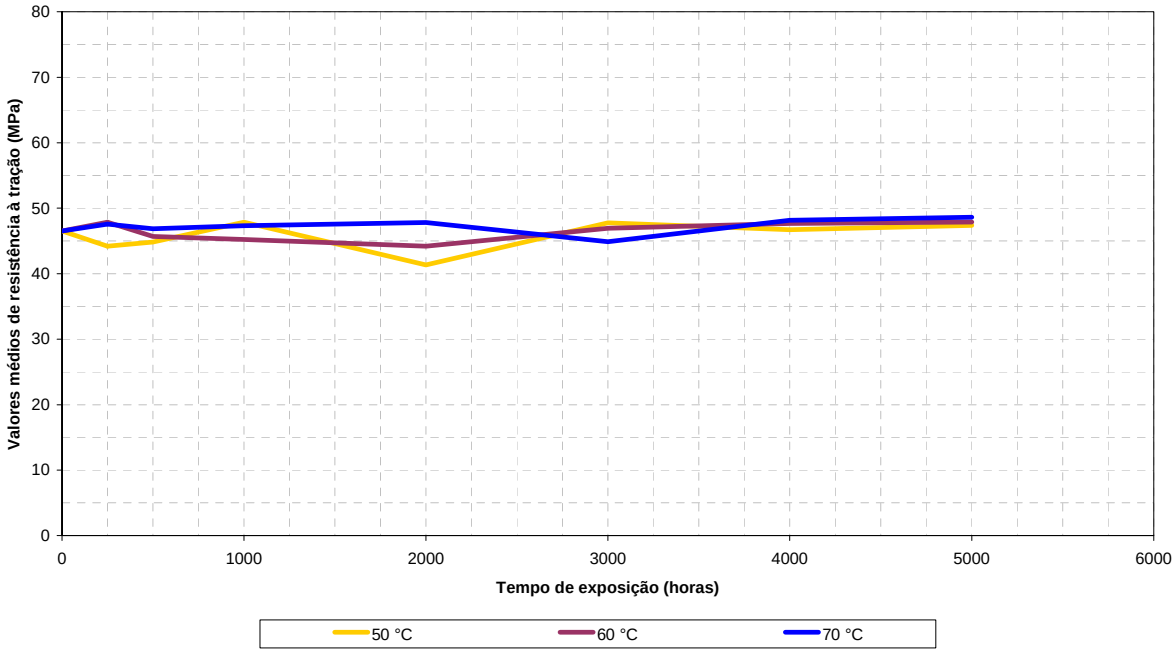

Figura 54 – Resultados médios de alongamento na ruptura para o PU – 2 - Calor

4.2.2.1. Variação de massa para o PU – 1 – Envelhecimento por calor

A Figura 55 ilustra os resultados médios de variação de massa encontrados para o PU – 1. Baseado nesses resultados é possível observar que houve redução de aproximadamente 0.5 % na massa dos corpos de prova em cada temperatura de teste, de um modo em geral. A redução na massa ocorreu com 250h de exposição, mostrando tendência de estabilização até o final do período de exposição.

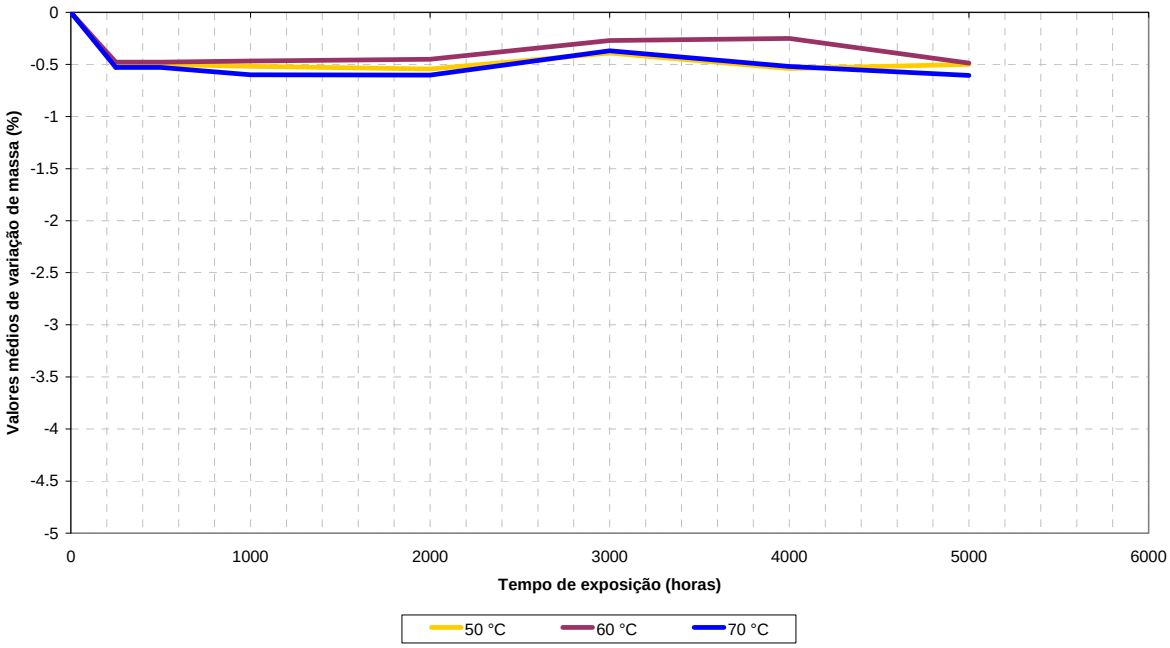

Figura 55 – Resultados médios de variação de massa para o PU – 1 - Calor

4.2.3. Exposição a raios UV

Os testes de exposição aos raios UV foram realizados nas amostras dos poliuretanos conforme detalhado no item 3.1.2.3. Os corpos de prova foram expostos em estufa por um período de até 5000h.

Os corpos de prova tiveram suas propriedades mecânicas avaliadas após cada período de exposição. O resultado utilizado como referência para o início dos testes de envelhecimento, foi resultado de tração realizado no item 4.1.1 a 20°C.

As Figuras 56 e 57 apresentam os resultados médios de alongamento na ruptura e tensão na ruptura para os poliuretanos PU – 1 e PU – 2 respectivamente. Vale destacar que os resultados levam em consideração o arranjo das placas dentro da estufa, conforme detalhado no item 3.1.2.3. De um modo em geral, os resultados de alongamento na ruptura para o PU – 1 foram maiores que os resultados encontrados para o PU – 2 durante o período de exposição. Para os resultados médios de tensão na ruptura, os valores encontrados para o PU 1 – tornaram-se superiores aos valores observados para o PU – 2 após 250h de exposição, permanecendo assim até o final dos ensaios.

De um modo em geral, o PU - 1 apresentou tendência de estabilidade para os resultados médios de alongamento na ruptura, demonstrando maior estabilidade dessa propriedade quando expostos, em serviço, a radiação UV. O mesmo pode ser observado para o PU – 2, uma vez que os valores médios de alongamento na ruptura apresentam ligeira tendência de estabilidade para todas as placas.

Com relação aos dados médios de tensão na ruptura, o PU – 2 apresentou uma tendência considerável na redução dessa propriedade. Isso pode ser melhor avaliado com o aumento do tempo de exposição. Os resultados de tensão na ruptura para o PU – 1 apresentaram maior tendência de estabilidade quando comparados aos resultados do PU – 2. Essa redução nas propriedades tênseis do PU – 2 pode estar associada à degradação dos poliuretanos via formação de hidroperóxidos em presença de oxigênio, sendo que esse processo é acelerado em água. (RANBY, B. et al. (1975)). Outro ponto de destaque é que as três placas do PU – 2 sofreram redução das propriedades de tensão na ruptura. Esse comportamento pode estar associado à degradação superficial, assim como nas camadas mais internas desse poliuretano. Tanto o PU – 1, quanto o PU – 2 sofreram maior tendência de redução nas propriedades de tênseis para as placas que estiveram expostas diretamente à radiação UV, conforme ilustrado na Figura 57.

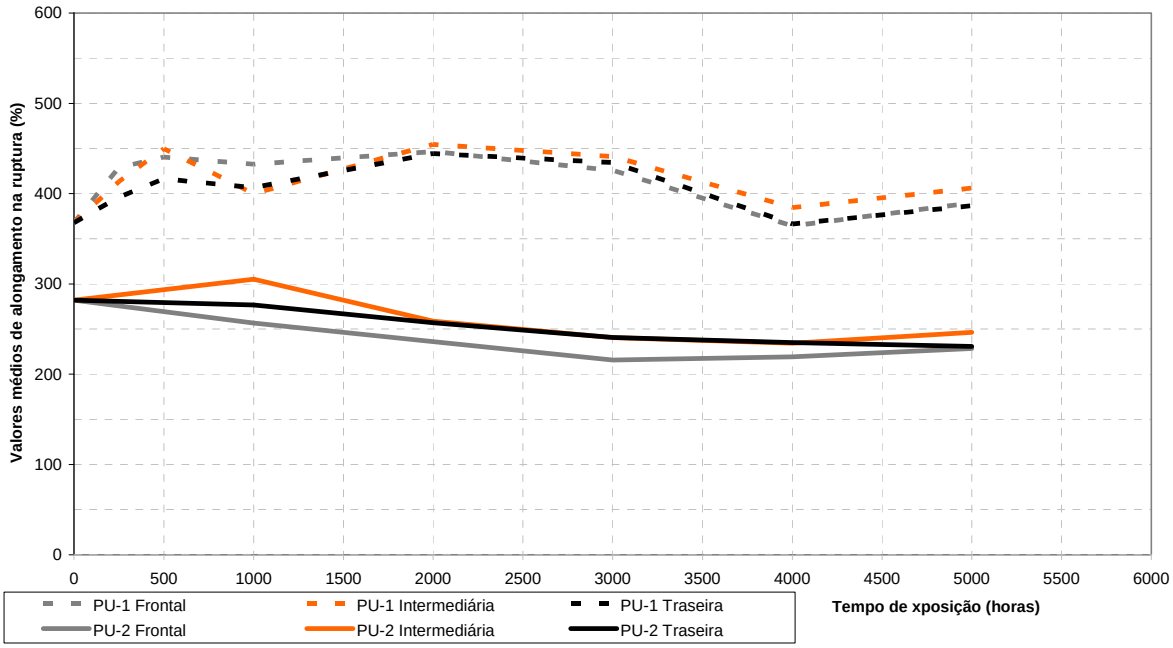

Figura 56 – Resultados médios de alongamento na ruptura após a ação da radiação UV

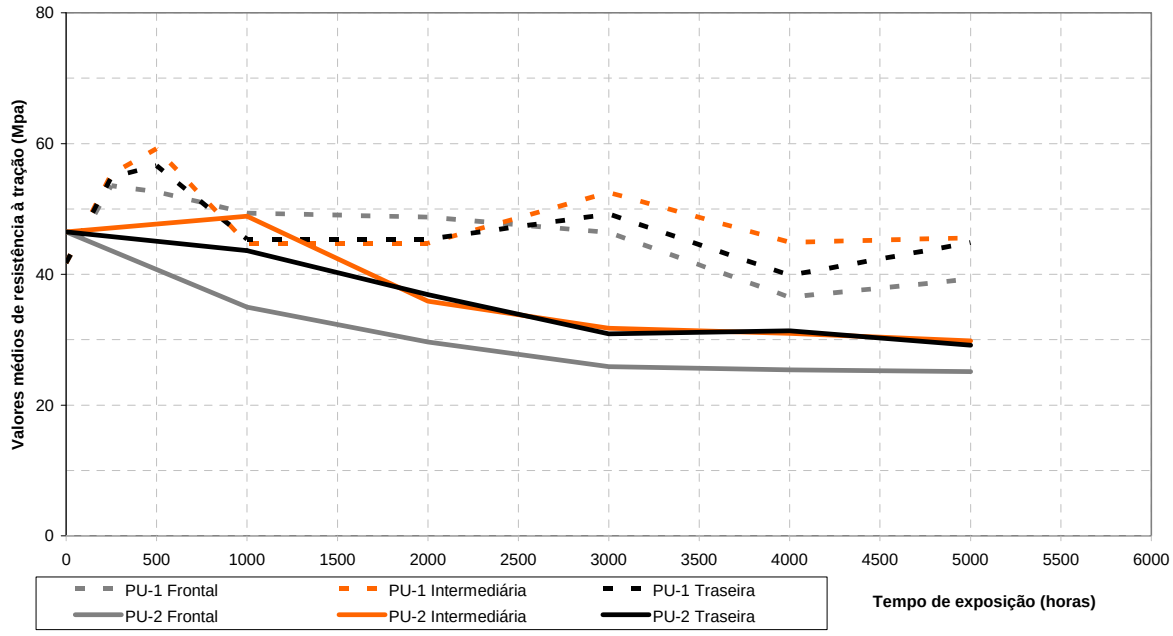

Figura 57 – Resultados médios de tensão na ruptura após a ação da radiação UV

4.2.3.1. Variação de massa para o PU – 1 – Exposição a raios UV

A Figura 58 mostra os resultados médios de variação de massa encontrados para o PU – 1. Pode-se observar que não houve variação significativa na massa do poliuretano após o tempo total de exposição do ensaio.

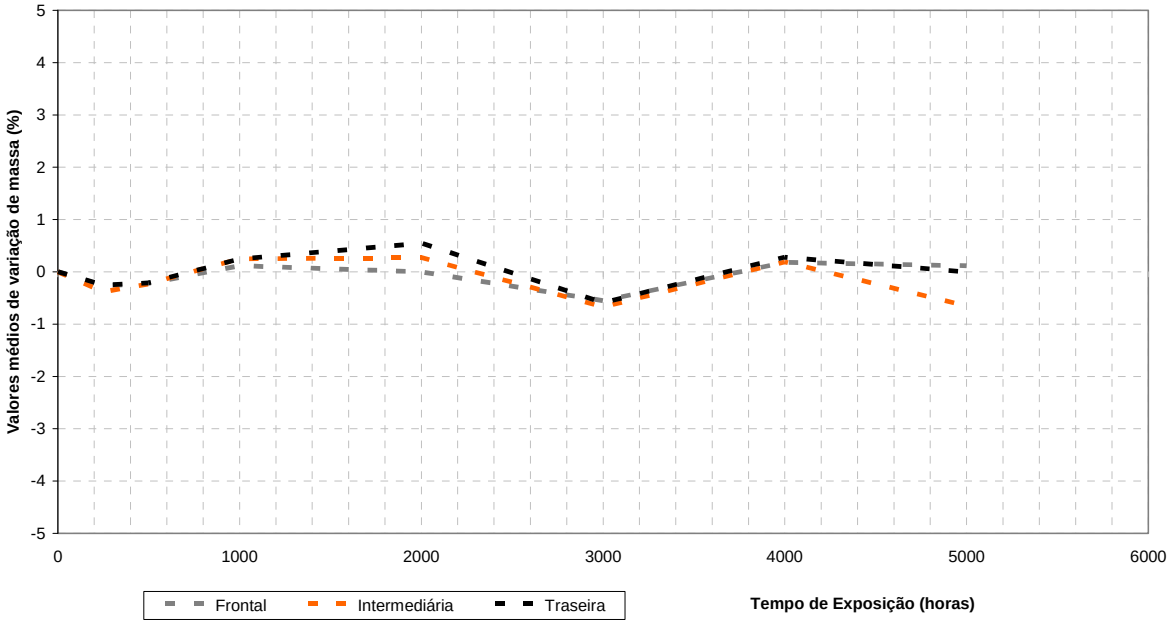

Figura 58 – Resultados médios de variação de massa para o PU – 1 - UV

4.2.4. Absorção de água do mar

Os testes de absorção de água do mar pelas amostras do poliuretano foram realizadas conforme detalhado no item 3.1.2. Os corpos de prova para o PU – 1 foram expostos à água do mar por um período de até 5000h. Os testes para o PU – 2 ainda estão em andamento, já tendo sido avaliados em água do mar por um período de 4000h

Os corpos de prova tiveram suas propriedades mecânicas medidas após cada período de exposição, sendo o resultado utilizado como referência para o início dos testes de envelhecimento, o resultado de tração realizado no item 4.1.1 a 20°C.

As Figuras 59 e 60 apresentam os resultados médios de alongamento na ruptura e tensão na ruptura para os poliuretanos PU – 1 e PU – 2 respectivamente. De um modo em geral, os resultados de alongamento na ruptura para o PU – 1 foram superiores aos resultados encontrados para o PU – 2, durante o período de exposição. Para os resultados médios de tensão na ruptura, os valores encontrados para o PU - 2 foram maiores do que os resultados encontrados para o PU – 1, permanecendo assim até as 4000h de ensaio. Esse comportamento já foi discutido no item 4.1.1.

De um modo em geral, ambos os poliuretanos apresentaram tendência de estabilidade para os resultados médios de alongamento na ruptura, e tensão de ruptura. Contudo, a estabilidade mais alta foi observada para o PU – 2. Tanto o PU – 1, quanto o PU – 2 apresentaram redução no módulo de tensão após 250h de exposição. Isso pode ser associado com o aumento da massa de água observada para o mesmo período. Conforme já mencionado anteriormente, a água, neste caso, atua como plastificante na matriz polimérica, reduzindo assim o seu módulo de tensão. Esse comportamento ficou mais evidente no teste de absorção de água, do que nos outros testes de envelhecimento, muito embora a massa do PU – 2 não tenha sido determinada.

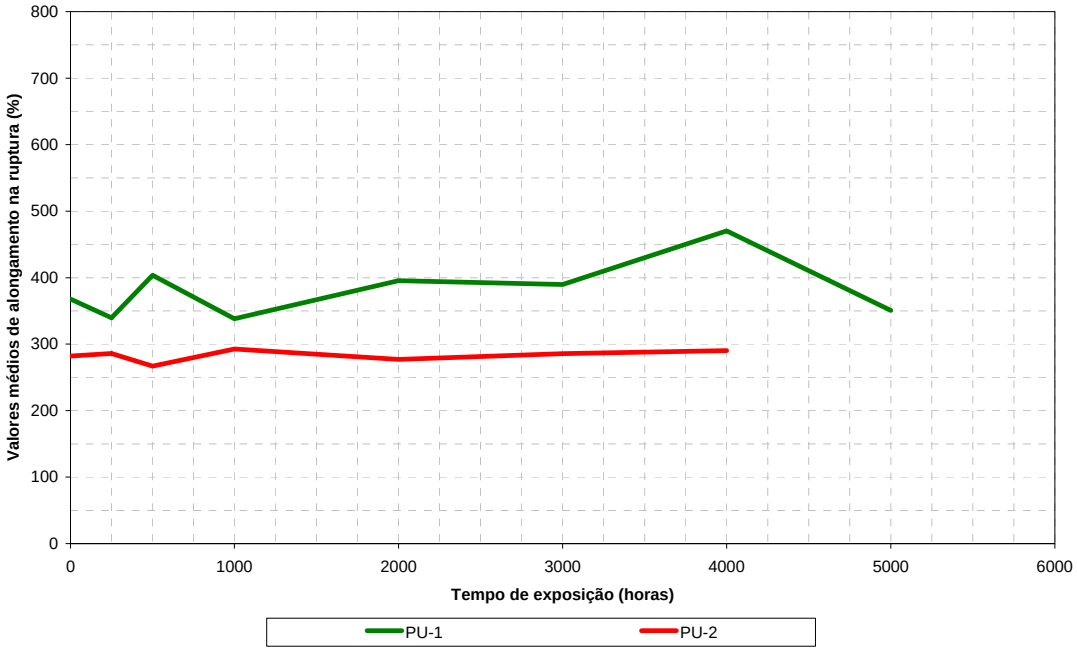

Figura 59 – Resultados médios de alongamento na ruptura – Água do mar

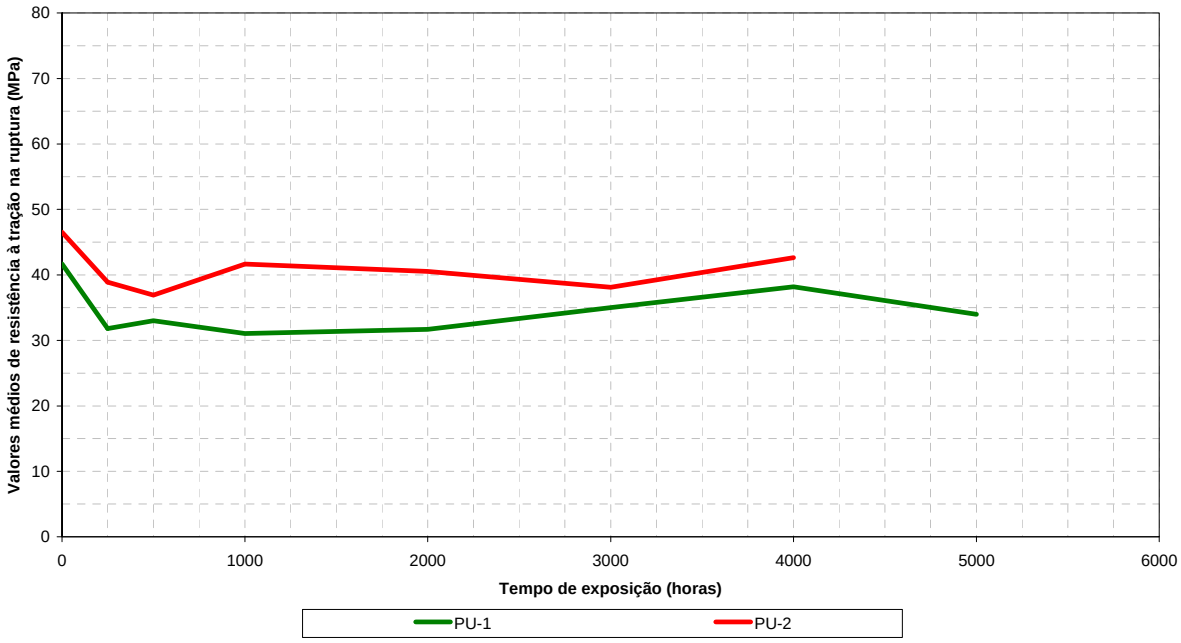

Figura 60 – Resultados médios de tensão na ruptura – Água do mar

4.2.4.1. Variação de massa – Absorção de água do mar

A Figura 61 ilustra os resultados médios de variação de massa encontrados para os poliuretanos. Com base nos resultados, é possível observar que houve um aumento na massa do poliuretano PU – 1, após 250h de exposição, de aproximadamente 1.4 %, seguido de estabilização. Para o PU – 2 é possível observar um aumento na massa após 250h, seguida de um segundo aumento, após 2000h de exposição, de aproximadamente 2.3 %.

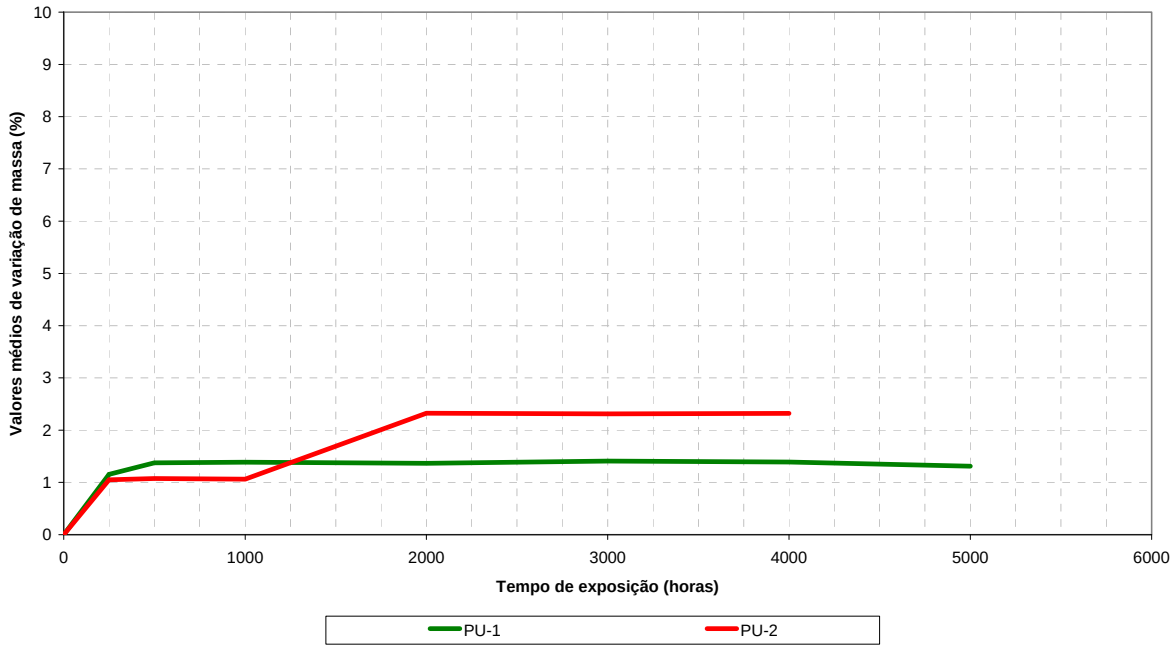

Figura 61 – Resultados médios de variação de massa para o PU – 1 para o PU – 2 Água do mar

A Tabela 9 apresenta os valores médios de variação de massa obtidos após 5000h de exposição para o PU – 1 e os valores médios de variação de massa obtidos após 4000h de exposição para o PU – 2.

Tabela 9 – Variação de massa (%) a 20°C – Água do mar

Variação de massa (%) a 20°C - Água do Mar		
Tensão de Exposição	PU-1	PU-2
0	0,00	0,00
250	1,15	1,05
500	1,37	1,07
1000	1,39	1,06
2000	1,36	2,32
3000	1,41	2,31
4000	1,39	2,32
5000	1,31	Em andamento

5. CONCLUSÕES

- ✓ Os valores médios de tensão para o PU – 1 e para o PU – 2 apresentaram tendência de redução à medida que se aumentou a temperatura de teste para ambos os poliuretanos.

- ✓ O PU – 2 apresentou valores médios de dureza Shore D, ligeiramente superiores aos valores médios apresentados pelo PU – 1.

- ✓ Os resultados de compressão permanente aumentaram à medida que se aumentou a temperatura de teste para ambos os poliuretanos.

- ✓ Ambos os poliuretanos apresentaram boas características quanto ao comportamento compressivo para a deformação de 20 %.

- ✓ O PU – 1 apresentou maior perda de massa quando comparado ao PU – 2 no teste de resistência à abrasão.

- ✓ A resistência ao rasgo diminuiu para ambos os poliuretanos com o aumento da temperatura, sendo a diminuição da resistência mais significativa para o PU – 1.

- ✓ Ambos os poliuretanos sofreram degradação significativa no teste de estabilidade hidrolítica a 70°C. O PU – 1 apresentou aumento de massa de aproximadamente 1.5 % em todos os patamares de temperatura após 250h.

- ✓ Ambos os poliuretanos apresentaram boas características de resistência ao calor. O PU – 1 apresentou redução de massa de aproximadamente 0.5 % em todos os patamares de temperatura após 250h.

- ✓ A presença da água entre as cadeias do PU – 1 influenciou as propriedades tênseis do mesmo, uma vez que atuou como plastificante.

- ✓ O PU – 2 apresentou tendência de redução das propriedades mecânicas com a exposição à radiação UV, não só na superfície, como nas camadas internas.

6. SUGESTÕES

- ✓ Avaliar a temperatura crítica de aplicação para os poliuretanos PU – 1 e PU – 2 em termos de propriedades mecânicas.

- ✓ Prolongar o tempo exposição dos poliuretanos até 10000h no teste de estabilidade hidrolítica a 70°C para melhorar a avaliação do processo de degradação dos mesmos.

- ✓ Prolongar o tempo de exposição dos poliuretanos até 10000h a radiação UV para melhorar a avaliação do processo de degradação dos mesmos.

- ✓ Estudar uma correlação matemática entre o tempo total de exposição de cada poliuretano e o tempo de vida útil dos *bend stiffeners* quando em serviço.

- ✓ Avaliar a variação das propriedades mecânicas de cada poliuretano em termos de peso molecular via cromatografia de exclusão por tamanho.

REFERÊNCIAS

International progress in polyurethanes. Edited by Ashida and Frisch, K. C. 1993.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASP 445: Materials performance and the deep sea. Edited by Dubach H.W., et al. 1969.

BOWDITCH, M.R. The durability of adhesive joints in the presence of water. International journal of adhesion and adhesives, n.16, p. 73-79, 1996.

BURNS, J., DUBBELDAY, P.S., TING, R.Y. Dynamic bulk modulus of various elastomers. Journal of polymer science part B polymer physics, n. 28, p. 1187-1205, 1990.

CAIRE, M. Análise de enrijecedores à flexão. 2005. 115 f. Tese de mestrado, Engenharia Oceânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, COPPE. Rio de Janeiro, 2005.

CAMBERLIN, Y., PASCAULT, J.P. Phase segregation kinetics in segmented linear polyurethanes: Relations between equilibrium time and chain mobility and between equilibrium degree of segregation and interaction parameter. J. Appl Polym Sci Polym Phys Ed, n. 22, p. 1835, 1984.

CAMPION, R.P., THOMSON, B., HARRIS, J.A. Elastomers for fluid containment in offshore oil and gas production: Guidelines and Review. HSR Research Report, p. 320, 2005.

CELINA, M., GILLEN, K.T., ASSINK, R.A. Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes. Polymer Degradation and Stability, n. 90, p. 395-404, 2005.

CHEE, K.K., FARRIS R.J. Kinetics of phase separation in segmented polyurethanes. J. Appl Polym Sci Polym Phys Ed, n. 29, p. 2529-2535, 1984.

COUTO, L. O. Polímeros biodegradáveis. 2006. 130 f. Mestrado em Química de Polímeros, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

DAVIES, P., EVRARD, G. Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications. Polymer Degradation and Stability, n. 92, p. 1455 and 1464, 2007.

DAVIES, P., MAZEAS, F., CASARI, P. Sea water aging of glass reinforced composites: Shear behaviour and damage modelling. Journal of Composite Materials, n. 35, p. 1343-1372, 2001.

GILLEN, K.T, BERSTEIN, R., DERZON, D.K. Evidence of non-Arrhenius behaviour from laboratory aging and 24 year field aging of polychloroprene rubber material. Polymer Degradation and Stability, n. 87, p. 575-567, 2005.

GILLEN, K.T., CELINA, M., BERSTEIN, R. Validation of improved methods for predicting elastomeric seal lifetime from compression stress-relaxation and oxygen consumption techniques. Polymer Degradation and Stability, n. 82, p. 25-35, 2003.

GORNI, A. A. Elastômeros termoplásticos à base de poliuretanos, Plásticos Industriais, p. 42-59, 2000.

GUIMARÃES, M. J. O. C., COUTINHO, F. M. B., ROCHA, M. C. G., BRETAS, R. E. S., FARAH, M. Reologia de polietileno de alta densidade tenacificado com polietileno elastomérico. Polímeros Ciência e Tecnologia, v. 13, p. 135-140, 2003.

GUTTIERREZ, J., LELAY, F., HOARAU, P. A Study of aging of glass fibre-resin composites in a marine environment. In proceedings of third infreme conference on nautical construction with composite materials, p. 338-346, 1992.

HEPBURN, C. Polyurethane Elastomers. 2. ed. New York. Elsevier, 1992.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION 11346: Rubber vulcanized or thermoplastic, estimation of life-time and maximum temperature of use from an Arrhenius plot, 1997. rev. 2004.

KAMAL, M.R., SAXON, R. Recent development in analysis and prediction of the weatherability of plastics. J. Appl Polym Sci Polym Phys Ed, n. 4, p. 1-28, 1967.

KASAMORI, M., FUNADA, Y., AWAZA, K., WATANABE, Y., NAKADA, M., MIYANO, Y. Accelerated evaluation of mechanical degradation behavior of GFRP in hot water. In: Cardon, Fukuda, Reifsnider, Editors. Progress in durability analysis of composite systems. Balkema, p. 273-277, 1996.

KOBERSTEIN, J. T., GALAMBOS, A.F., LEUNG, L.M. Compression-molded polyurethane block copolymers. 1. Microdomain morphology and thermomechanical properties. Macromolecules, n. 25, p. 195-204, 1992.

KWEI, T.K. Phase separation in segmented polyurethanes. J. Appl Polym Sci Polym Phys Ed, n. 27, p. 2891-2899, 1982.

LEE HS, HSU SL. An analysis of phase separation kinetics of model polyurethanes. Macromolecules, n. 22, p. 1100-1105, 1989.

LEE HS, WANG YK, HSU SL. Spectroscopic analysis of phase separation behavior of model polyurethanes. Macromolecules, n. 20, p. 2089-2095, 1987.

LEE, H.S., WANG, Y.K., MACKNIGHT, W.J., HSU, S.L. Espectroscopic analysis of phase-separation kinetics in model polyurethanes. Macromolecules, n. 21, p. 270-273, 1988.

LOAEC, H., MORANDEAU, F., MEILLAT, M., DAVIES, P. Engineering development of flexible selectivity grids for nephrops. Fisheries Research, n. 79, p. 210-218, 2006.

MILLER, J. A., LIN, S.B., HWANG, K. K.S., WU, K.S., GIBSON, P.E., COOPER S.L. Properties of polyether-polyurethane block copolymers: Effects of hard segments length distribution. Macromolecules, n. 18, p. 32-44, 1985.

MURATA, S., NAKAJIMA, T., TSUZAKI, N., YASUDA, M., KATO, Y. Synthesis and hydrolysis of polyurethane derived from 2,4-diethyl 1,5-pentanediol. Polymer Degradation and Stability, n. 61, p. 527-534, 1998.

OSAKI, S. Recent advances in isocynate chemistry. Chemical reviews, v. 72, n. 5, p. 326-496, 1972.

Polyurethanes: required reading materials, edited from Birley Heath & Scott: Plastics Materials – 2 nd. Ed. 1977.

Product technical document, Hyperlast Offshore Engineering. www.hyperlast.comk. Acesso em: (Março/2009).

RANBY, B., RABEK, J.F. Photodegradation, photo-oxidation and photostabilisation of polymers, principles and applications. New York: Wiley-Interscience, p, 242, 1975.

RODRIGUES, J. M. E. Preparação de poliuretana à Base de Mamona. 2005. 140 f. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. UFRN, 2005.

RUTKOWSKA, M., KRASOWSKA, K., HEIMOWSKA, A., STEINKA, I., JANIK, H. Degradation of polyurethanes in sea water. Polymer Degradation and Stability, n. 76, p. 233-239, 2002.

SAMAY, G., PALOTAS, L., NAGY, T., SEREGELY, Z.L. Lifetime affecting factors of rubber products. Journal of Applied Polymer Science, n. 50, p. 359-367, 1992.

SAUNDERS, J. H., FRISCH, K. C. Polyurethane chemistry and technology. Part I chemistry. New York. Interscience Publishers, 1987.

SEARLE, T.J., SUMMERSCALES, J. Review of the durability of marine laminates. In: Pritchard, G. Editor “Reinforced Plastics Durability”. Woodhead Publishing,Cap.7, 1997.

THOMPSON D.G., OSBORN, J.C., KOBER, E.M., SCHOONOVER, J.R. Effects of hydrolysis-inducet molecular weigth changes on the phase separation of a polyester polyuretane .Polymer Degradation and Stability, n. 91, p. 3360-3370, 2006.

VILAR, W. D. Química e tecnologia de poliuretanos. 2. ed. Rio de Janeiro. Grupo Pronor, 1999.

WILHELM, C., GARDETE, J.R. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 1 aliphatic poly(ester-urethane). Polymer, n. 38, p. 4019, 1997.

WILHELM, C., GARDETE, J.R. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 1 aliphatic poly(ester-urethane). Polymer, n. 39, p. 5973, 1998.

WILHELM, C., RIVATON, A. GARDETE, J.R. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: aromatic diisocyanate based polymers. Polymer, n. 39, p. 1223, 1998.

WISE, J., GILLEN, K.T, CLOUGH, R.L. An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elstomers. Polymer Degradation and Stability, n. 49, p. 403-518, 1995.

YANG, X.F., TALLMAN, D.E., CROLL, S.G., BIERWAGEN, G.P. Morphological changes in polyurethanes coating on exposure to water. Polymer Degradation and Stability, n. 77, p. 391-396, 2002.

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