

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

FELIPE PRADO ALEXANDRINO DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO DE BLOCOS FLUTUANTES DE ESPUMA DE
POLIURETANO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2016

FELIPE PRADO ALEXANDRINO DOS SANTOS

CARACTERIZAÇÃO DE BLOCOS FLUTUANTES DE ESPUMA DE POLIURETANO

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais - DAEMA - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Luiz Eduardo Carvalho

Co-orientador: Prof. Fabiano Moreno Peres

LONDRINA

2016



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

CARACTERIZAÇÃO DE BLOCOS FLUTUANTES DE ESPUMA DE POLIURETANO

Por

FELIPE PRADO ALEXANDRINO DOS SANTOS

Monografia apresentada no dia 31 de outubro de 2016 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **APROVADO.**

Prof. Dr. Luiz Eduardo Carvalho

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais-DAEMA-LD)
Orientador

Prof. Dr. Pollyane Márcia de Souto

(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais-DAEMA-LD)

Prof. Dr. Amadeu Lombardi Neto

(UTFPR - Coordenação de Engenharia Mecânica - COEME-LD)

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino

Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

Obs.: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Materiais

RESUMO

PRADO A. S., Felipe. **Caracterização de Blocos Flutuantes de Espuma de Poliuretano** 2016. 52 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

Poliuretano é um material polimérico constituído basicamente por uma mistura de isocianato e polioliol, sendo também utilizados na sua síntese aditivos para obtenção de características específicas. Esse polímero possui vasta aplicabilidade, podendo ser encontrado na forma de resinas, adesivos, elastômeros, espumas, entre outras. As espumas rígidas de poliuretano são muito usadas como isolantes térmicos na indústria, e também podem ser aplicadas na produção de pranchas de surf, em que essas espumas desempenham um papel estrutural nas pranchas, compondo estruturas do tipo compósito sanduíche junto à resina e fibra. Devido a esse caráter estrutural, o estudo das propriedades mecânicas dessas espumas rígidas se faz muito importante, sendo esse o objetivo do presente trabalho, buscando-se avaliar as características mecânicas de blocos de poliuretano comerciais usados para a confecção de pranchas, e blocos de poliuretano sintetizados em laboratório, sob duas taxas de mistura diferentes, a partir de uma mistura comercial obtida para o trabalho. Os resultados mostraram que com um aumento na taxa de mistura há uma diminuição no tamanho dos poros e maior densificação da espuma, além disso, essas espumas mais densas demonstram ter maiores propriedades mecânicas. A espuma comercial analisada obteve maior resistência à compressão, flexão e maior densidade que as sintetizadas em laboratório.

Palavras-chave: poliuretano; espuma rígida; isocianato; polioliol; prancha de surf; propriedades mecânicas.

ABSTRACT

PRADO A. S., Felipe. **Characterization of Floating Blocks Polyurethane Foam** 2016, 52 pages. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2016.

Polyurethane is a polymer material consisting essentially of a mixture of isocyanate and polyol, being also used in its synthesis, additives to obtain specific characteristics. This polymer has wide applicability and can be found in the form of resins, adhesives, elastomers, foams, among others. Rigid polyurethane foams are widely used as thermal insulation in the industry and can also be applied in the manufacture of surf boards, in which these foams play a structural role in the boards, where it is used as the core material in the composite sandwich structure with the resin and fiber. Because of this structural nature, the study of the mechanical properties of these rigid foams is very important, which is the objective of this work, aiming to evaluate the mechanical properties of commercial polyurethane blocks used for making boards, and polyurethane blocks synthesized in the laboratory, in two different mixing ratios, from a commercial mixture obtained to work. The results showed that an increase in mixing ratio there is a decrease in pore size and higher densification of the foam, in addition, demonstrate these denser foams having higher mechanical properties. The analyzed commercial foam had a higher compressive strength, bending and higher density than those synthesized in the laboratory.

Keywords: polyurethane; rigid foam; isocyanate; polyol; surfboard; mechanical properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Comparação de um painel sanduíche a uma viga em I.	15
Figura 2 - Dimensões da viga sanduíche e corte AA (à direita).	15
Figura 3 – Estrutura da ligação uretano	18
Figura 4 - Mecanismo da reação entre um álcool e um isocianato.	24
Figura 5 – Corpos de prova das amostras para o ensaio de compressão (à direita a espuma feita por mistura manual, ao centro a feita por mistura mecânica, e a esquerda a espuma comercial).	30
Figura 6 – Médias dos valores de tensão e deformação dos ensaios de compressão a 10% do corpo de prova.	34
Figura 7 – Médias dos valores de tensão e deformação dos ensaios de flexão.	36
Figura 8 – Amostra sintetizada manualmente (50x, campo escuro).....	38
Figura 9 - Amostra sintetizada mecanicamente (50x, campo escuro).....	39
Figura 10 - Amostra comercial (50x, campo escuro).....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Médias e desvio padrão das densidades aparente das amostras de PU	31
Tabela 2 – Médias e desvio padrão do módulo de elasticidade em compressão (E_C) das amostras de PU.....	32
Tabela 3 – Médias e desvio padrão de resistência à flexão (R) das amostras de PU	35

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

MDI	Difenilmetano Diisocianato
n	Funcionalidade
PU	Poliuretano
PUR	Espuma Rígida de Poliuretano
R	Radical
TDI	Tolueno Diisocianato
Tg	Temperatura de Transição Vítreia
UV	Ultra Violeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
1.1 JUSTIFICATIVA	12
1.2 OBJETIVOS	13
1.2.1 Geral.....	13
1.2.2 Específico.....	13
2 REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1 ESTRUTURA SANDUÍCHE EM PRANCHAS DE SURF.....	14
2.2 POLIURETANO.....	17
2.3 ISOCIANATOS.....	19
2.4 POLIOL	20
2.5 ADITIVOS.....	21
2.5.1 Catalisadores	21
2.5.2 Surfactantes	22
2.5.3 Agentes de expansão.....	22
2.6 REAÇÃO DE SÍNTESE	23
2.7 ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO (PUR).....	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 MATERIAIS.....	27
3.2 MÉTODOS	27
4 RESULTADOS OBTIDOS	30
4.1 DENSIDADE APARENTE	30
4.2 ENSAIO DE COMPRESSÃO	32
4.3 ENSAIO DE FLEXÃO.....	34
4.4 MICROSCOPIA ÓTICA.....	37

5 CONCLUSÃO	42
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	44
REFERÊNCIAS.....	45
APÊNDICES	48

1 INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) ocupam a classe dos materiais poliméricos, possuindo natureza química diversificada com grande número de aplicações, como revestimentos, adesivos, verniz, espumas, e elastômeros, dessa forma tendo grande mercado de aplicações (VILAR, 2005).

As propriedades físicas do poliuretano estão diretamente ligadas aos reagentes utilizados na síntese desses polímeros, em que o polioliol tem grande influência nas cadeias flexíveis do PU. Os isocianatos utilizados podem ser aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos, ou policíclicos (OLIVEIRA, 2008). A escolha dos aditivos utilizados possui também papel de extrema importância na reação de poliuretanos, esses auxiliam a velocidade da reação, aumentando ou diminuindo o tempo de cura e geleificação do polímero, bem como propriedades físicas finais do PU tais como resistência a raios UV, porosidade, não propagar chama, entre outras. Dessa forma, observa-se a flexibilidade de propriedades que pode ser obtida pela química dos poliuretanos, sendo de extrema importância a escolha dos reagentes e aditivos para se obter as propriedades finais desejadas do polímero (VILAR, 2005).

Um dos grandes segmentos da indústria do poliuretano é o de espumas rígidas (PUR), esse está atrelado à construção de painéis, e também a obtenção de blocos de isolamento térmico para equipamentos e tubulações, sendo esse o segundo maior, atrás das espumas flexíveis. As espumas rígidas possuem uma estrutura polimérica altamente reticulada com células fechadas, podendo ter densidades tão baixas quanto 10 kg/m^3 até quase sólidos com 1.100 kg/m^3 . Todavia, o maior consumo é em espumas de baixa densidade (28 a 50 kg/m^3) (VILAR, 2005).

Blocos rígidos de poliuretano possuem características como resistência mecânica, leveza, e boa adesão, que conferem a esses materiais uma alta gama de aplicações, como componentes de carros e aviões, pisos e telhas, materiais para embalagens, e, entre outras, para obtenção de estruturas flutuante para a indústria naval, ou mesmo equipamentos esportivos como as pranchas de surf (VILAR, 2005).

As pranchas de surf são materiais compósitos formados por uma estrutura do tipo sanduíche; esse tipo de estrutura garante uma alta resistência à flexão aliada a uma baixa densidade do material, características fundamentais para uma prancha. Basicamente as estruturas sanduíches são formadas de três camadas, duas camadas finas externas, de um material de alta resistência mecânica, aderidas a camada central de maior espessura, essa chamada de núcleo ou alma, possuindo baixa densidade e menor resistência à flexão que as camadas finas; tendo na indústria grande utilização das espumas de poliuretano para a formação desse núcleo (Almeida, 2009).

As espumas rígidas de poliuretano utilizadas como núcleo das estruturas sanduíches das pranchas de surf devem possuir propriedades ideais para a sua aplicação, tais como baixa densidade, resistência à flexão e à compressão, em que o balanço entre baixa densidade e alta resistência mecânica determina a eficiência desse núcleo, para essa aplicação, e conseqüentemente atribui maior performance à prancha produzida.

1.1 JUSTIFICATIVA

Com crescente aumento de adeptos em modalidades esportivas no Brasil, abre a oportunidade da produção de equipamentos, mais especificamente neste trabalho, as pranchas de surf. O mercado de blocos para pranchas de surf em sua grande parte é formada de blocos de PU, que será caracterizado e assim fixando os requisitos (propriedades, densidade, etc.), e a partir desses parâmetros estuda-se a fabricação desses blocos a partir de uma mistura comercial de polioliol (A) e isocianato (B). Durante a verificação desta possibilidade vários conceitos de engenharia de materiais serão empregados, como estudo de propriedades mecânicas, reações químicas, além de ser um trabalho com relevância comercial.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

Estudar as propriedades de blocos rígidos de poliuretano pela sua caracterização mecânica e física, para a aplicação como estruturas flutuantes.

1.2.2 Específico

Verificar a viabilidade da produção de blocos flutuantes para pranchas de surf a partir de um Poliuretano comercial.

Analisar os blocos comerciais comparativamente aos blocos sintetizados em laboratório pela mistura de isocianato e poliol, por meio do ensaio de compressão, flexão, densidade aparente e de microscopia ótica.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ESTRUTURA SANDUÍCHE EM PRANCHAS DE SURF

O surgimento das pranchas de surf pode ser relacionado ao surgimento do próprio esporte, não sendo preciso, mas havendo relatos de que o surf teria se iniciado nas ilhas polinésias, e ainda outros que indicam que o início teria sido por pescadores peruanos. Nos dois casos, as pranchas eram usadas como embarcações (JESUS et al, 2013).

As primeiras pranchas, utilizadas propriamente, para o surf eram feitas de madeira, pesando até 80 kg e podiam chegar a 4 metros de comprimento, o que era desvantajoso, pois além de muito pesadas a madeira tem alta degradação em contato com água. A grande evolução das pranchas ocorreu no período da segunda guerra, com o desenvolvimento das fibras de vidro, mas principalmente com o desenvolvimento da síntese de poliuretanos, mais especificamente, das espumas rígidas, as quais proporcionaram às pranchas grande redução de peso e redução de seu tamanho, devido a maior fluabilidade (JESUS et al, 2013).

Estruturalmente as pranchas são tidas como compósitos com estrutura sanduíche. Esse tipo de compósito é formado, geralmente, por uma estrutura de três camadas sobrepostas, possuindo um núcleo, de um material de baixa densidade, separando duas finas camadas de um material mais rígido. Essas estruturas reúnem propriedades distintas de cada material, agregando as qualidades de cada um, e até mesmo eliminando certas propriedades negativas, de forma a produzir um novo material (Almeida, 2009).

As estruturas sanduíche têm a característica de possuírem alta resistência à flexão e baixa densidade. Seu comportamento pode ser comparado ao de uma viga “I” em que as laminas finas vão ter a função dos banzos (superior e inferior), de suporte das tensões de compressão, e o material do núcleo agirá como a alma, mantendo a distância entre às lâminas, isso é ilustrado na Figura 1 (Almeida, 2009).



Figura 1 - Comparação de um painel sanduíche a uma viga em I.
Fonte: Almeida, 2009 .

Com o aumento da espessura do núcleo, da mesma forma que o aumento da alma na viga, aumenta-se a rigidez a flexão da estrutura sanduíche. Isso pode ser explicado de maneira matemática pela teoria das vigas. Em que, numa viga a rigidez a flexão está relacionada ao produto do momento de inércia pelo módulo elástico em flexão. Já na estrutura sanduíche deve-se considerar a rigidez a flexão de todos materiais que a constituem, a partir do eixo centroidal, como mostra a Figura 2, e expressa na Equação 1 (Almeida, 2009).

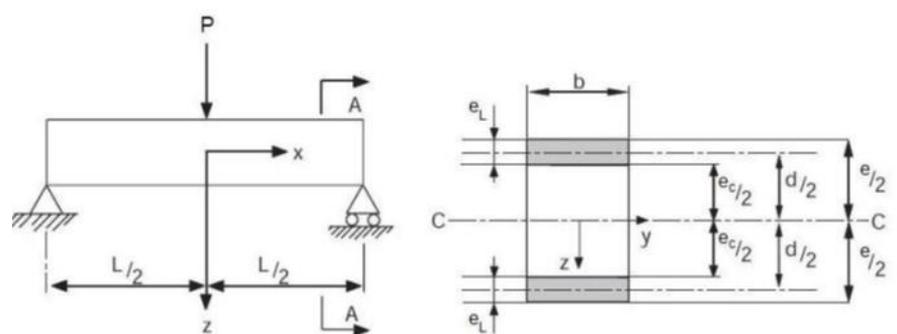


Figura 2 - Dimensões da viga sanduíche e corte AA (à direita).
Fonte: Almeida, 2009.

$$D = E_L \frac{b.e_L^3}{6} + E_L \frac{b.e_L d^2}{2} + E_C \frac{b e_c^3}{12} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

- D - rigidez de flexão da viga;
- E_L - módulo de elasticidade do material das lâminas;
- E_C - módulo de elasticidade do material de núcleo;
- b - largura da viga;
- e_L - espessura das lâminas;
- e_c - espessura do núcleo;
- d - distância entre os centros das lâminas.

Na Equação 1, o primeiro termo está relacionado à rigidez a flexão das lâminas rígidas sobre seu próprio eixo, e o segundo termo relaciona a rigidez das lâminas segundo o eixo central da peça. A rigidez do núcleo da estrutura é dada pelo terceiro termo, sobre o eixo da peça. Considerando que o núcleo seja mais espesso que a lâmina, de forma que d/e_L seja maior que 5,77, o primeiro termo equivale a menos de 1% do segundo, sendo desprezível; e, considerando também, que o material do núcleo seja bem menos denso que o da das lâminas, o terceiro termo também se torna desprezível, podendo ser simplificado a expressão pela Equação 2 (Almeida, 2009).

$$D = E_L \frac{b e_L d^2}{2} \quad (\text{Equação 2})$$

Segundo a Equação 2 pode-se analisar que, conforme o aumento da espessura do material do núcleo tem-se um ganho exponencial de resistência à flexão da estrutura sanduíche. Isso explica o aumento da resistência de uma prancha de surf, em que o núcleo de espuma de poliuretano rígida tem sua resistência à flexão elevada após a laminação com resina e fibra (Almeida, 2009).

A espuma rígida de poliuretano (PUR) tem fundamental importância na estrutura sanduíche das pranchas, devendo atender a requisitos adequados de resistência mecânica e densidade para a sua confecção. Um balanço ideal entre a baixa densidade do poliuretano (com conseqüente aumento da flutuabilidade), e mantendo-se boas propriedades mecânicas tenderão a elevar o desempenho da prancha de surf.

2.2 POLIURETANO

A primeira aparição dos poliuretanos (PU) data do ano de 1849, reportada por Wurtz e Hofmann, quando reagiram um composto hidroxílico com isocianato. Porém, somente em 1937 Otto Bayer partindo dessa mesma reação chegou a produzir os poliuretanos que conhecemos. Ele utilizou para isso, a mistura de um diálcool junto a um di-isocianato (ALIMENA, 2009). Imediatamente após a descoberta de Bayer, a produção comercial dos PUs se iniciou no final da década de 1930 na Alemanha, sendo principalmente fabricados adesivos, espumas rígidas e tintas (LIMA, 2007).

Poliuretano é uma classe de material polimérico extremamente abrangente, tendo uma gama de propriedades químicas e físicas muito grandes, em que dependendo da técnica utilizada para a síntese pode-se chegar a diferentes tipos de materiais, de propriedades físicas diferentes, com uso para aplicações diversas; como revestimentos, espumas, elastômeros, resinas, entre outros. Constitui um material de ótima aplicação devido as suas propriedades intrínsecas, como resistência química a solventes, à hidrólise e à abrasão (OLIVEIRA, 2008).

A reação para obtenção dos PUs é chamada de reação de policondensação ou polimerização por etapas, em que é constituída principalmente pela reação de um poliol com isocianato, di ou polifuncional, mas também pode-se adicionar outros componentes, como extensores de cadeia, agentes de expansão, catalizadores, corantes e pigmentos, surfactantes, cargas, retardantes de chama, entre outros (VILAR, 2005).

Os glicóis, ou compostos hidroxilados, podem ter diferente natureza química, peso molecular e funcionalidades; podendo ser constituídos por poliésteres, poliéteres, ou simplesmente possuir uma estrutura hidrocarbônica. Os isocianatos variam entre alifáticos e aromáticos. Dessa forma, pode-se perceber que a escolha dos reagentes, com características químicas diferentes, influenciará diretamente às propriedades finais do polímero (OLIVEIRA, 2008).

A cadeia principal dos poliuretanos, com seu grupo uretano e radicais, pode ser observada na Figura 3.

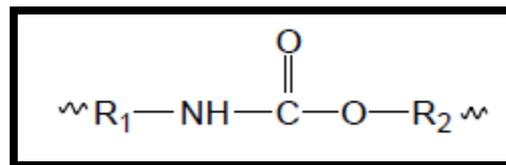


Figura 3 – Estrutura da ligação uretano
Fonte: OLIVEIRA, 2008.

Na Figura 3, o R_1 é um radical vindo do isocianato, podendo ser aromático, alicíclico ou alifático, e R_2 é um radical vindo do poliol. A reação da hidroxila com o grupo isocianato é que vai gerar a ligação uretana ($-NH-COO-$) (OLIVEIRA, 2008).

Polímeros que contêm grupos hidroxilas em suas cadeias como poliaminoéteres, policarbonatos, polímeros naturais, poliacetais, entre outros, podem ser reagidos com isocianato para formar a ligação uretana, havendo ainda outros

componentes que podem aparecer como extensores de cadeia. Sendo a reação de síntese do poliuretano de caráter exotérmica (OLIVEIRA, 2008).

A utilização de polióis polifuncionais gera um PU com maior rigidez estrutural, e sua maior funcionalidade tenderá a reagir o isocianato formando uma rede emaranhada de estrutura tridimensional. Catalizadores de trimerização têm essa mesma função, formando espumas rígidas de poliuretano, sendo essas chamadas de poliisocianurato, com uso na construção civil (STEVANATO, 2010).

2.3 ISOCIANATOS

Advindos da derivação do ácido isociânico ($\text{HN}=\text{C}=\text{O}$), os isocianatos são um grupo composto pela função $\text{R}(-\text{N}=\text{C}=\text{O})_n$, em que R pode ser composto por grupos cíclicos, aromáticos, ou alifáticos e tendo o “n” como sua funcionalidade (OLIVEIRA, 2008). O grupo $(-\text{N}=\text{C}=\text{O})$ tem como característica um centro deficiente em elétrons no carbono, em que dessa forma tem-se um composto com alta reatividade e passíveis de reações nucleofílicas (LIMA, 2007).

Os isocianatos têm grande reatividade com substâncias que possuem em sua cadeia átomos de hidrogênio ativos, a exemplo pode-se citar os grupos hidroxilas de álcoois que formaram ligações uretanas, e aminas que quando reagidas formaram ligações uréia (LIMA, 2007).

O acúmulo das duplas ligações no grupo isocianato é que o tornam tão reativo, tendo o carbono a característica eletrofílica. Os grupos receptores de elétrons ligados ao grupo isocianato aumentam a reatividade desse, em que por essa razão os isocianatos aromáticos têm maior reatividade que os alifáticos (OLIVEIRA, 2008).

Os efeitos estéricos, como os fatores eletrônicos, são de grande importância nas sínteses, em que moléculas substituintes com grande volume diminuem a velocidade da reação e têm influência no tipo de catalisador, onde para poder catalisar a reação necessitam se aproximar do sítio de reação (LIMA, 2007).

Um problema dos isocianatos aromáticos é que esses permitem que o polímero formado absorva radiação UV, o que leva a mudança de coloração do material; podendo não afetar somente a cor, mas alterar as propriedades mecânicas do PU, levando a degradação do material. Isocianatos alifáticos são utilizados, dessa forma, em materiais que ficam expostos a radiação solar, tendo esses maior estabilidade fotoquímica (OLIVEIRA, 2008).

Dessa forma, observa-se que a escolha do isocianato influenciará muito no poliuretano formado, em que a seleção daquele deve ser criteriosa, sendo observados a funcionalidade, massa molar, reatividade, preço, e se está disponível no mercado (SOARES, 2012). Comercialmente mais de 95% dos isocianato no mercado são compostos de Tolueno Diisocianato (TDI) e dos vários tipos de Difenilmetano Diisocianato (MDI) (VILAR, 2005).

2.4 POLIOL

Poliol é uma grande classe de substâncias que possuem em sua cadeia grupos hidroxilas ligados, sendo esses passíveis de reação com isocianato, gerando assim os poliuretanos. O peso molecular está intimamente ligado ao tipo de polímero formado, em que as espumas flexíveis e elastômeros são formados por polióis de peso molecular entre 1000 e 6000 g/mol tendo funcionalidade entre 1,8 e 3,0 (VILAR, 2005), aumentando-se o tamanho de sua cadeia, ocorre também um aumento da flexibilidade, com redução da temperatura de transição vítrea (Tg) (OLIVEIRA D., 2012). Já polióis de cadeia curta, entre 250 e 1000 g/mol, e com alta funcionalidade, entre 3 e 12, geram polímeros rígidos, como as espumas rígidas e tintas, possuindo grande número de ligações cruzadas (VILAR, 2005). Polióis de alta funcionalidade levam a formação dessas ligações cruzadas dando ao material maior rigidez, dureza e resistência. Polióis do tipo alifáticos acrílicos conferem boa estabilidade à luz, diferente dos aromáticos (OLIVEIRA, 2008)

Cerca de 90% dos polióis que são usados para obtenção dos poliuretanos são constituídos por poliéteres (DELFINO, 2012). Para obtenção de poliuretanas

com propriedades especiais são utilizados os poliésteres com hidroxilas terminais; tendo esses maior dificuldade de manuseio por possuir uma maior viscosidade, com a vantagem sobre os poliéteres de resistência estrutural a óleos, solventes e à oxidação. Também possuem melhores propriedades mecânicas como resistência à tração, ao rasgamento, a abrasão, ao corte e estabilidade dimensional (PACHECO, 2006).

2.5 ADITIVOS

Na síntese de poliuretanos existe um grande número de componentes químicos que podem ser adicionados para controlar ou mesmo modificar as características finais do polímero a ser formado. Esses são chamados de aditivos e dentre eles pode-se citar os reticuladores, extensores de cadeia, catalizadores, surfactantes, agentes de expansão, e também as cargas, retardantes de chama, pigmentos, plastificantes, solventes, promotores de reologia, entre outros (VILAR, 2005).

2.5.1 Catalisadores

Na síntese de poliuretanos os catalisadores são utilizados para favorecer as reações adequadas a fim de se obter as características corretas do polímero final, em que, durante a síntese ocorrem diversos tipos de reações, tendo em sua ausência a reação lenta do isocianato com álcool, água e com ele mesmo (PACHECO, 2006). Assim a escolha do catalisador se dá na busca de um perfil adequado das reações, de modo a facilitar as reações entre hidroxilas e os grupos cianatos. É empregando na fabricação de espumas flexíveis e rígidas, semi-flexíveis e semi-rígidas, também em elastômeros, revestimentos, entre outros (VILAR, 2005).

2.5.2 Surfactantes

Os surfactantes são muito úteis para controlar o tamanho das células da estrutura, estabilizando as bolhas de gás formadas durante a reação, estabilizando também a célula expandida (PACHECO, 2006). Basicamente os surfactantes são a base de organosiloxanos desenvolvidos especificamente para isso, ou a base de silicone (VILAR, 2005).

Mais especificamente, os surfactantes têm a função de abaixar a tensão superficial, emulsificar os componentes incompatíveis, formação de bolhas durante a mistura, estabilizar o crescimento da espuma, e reduzir o efeito danoso de sólidos adicionados ou formados na reação (VILAR, 2005).

2.5.3 Agentes de expansão

Em polímeros os sistemas de expansão mais empregados são os que utilizam a dispersão de um gás em um polímero em fase líquida, com posterior estabilização do material resultante da reação (PACHECO, 2006).

A própria reação do isocianato com água gera um agente de expansão, o gás carbônico, porém outros agentes de expansão auxiliares são utilizados, tendo esses um papel importante na redução da temperatura de reação e fluidez do material reagido, e também na baixa condutividade térmica das espumas formadas. Nas espumas rígidas, o gás fica retido dentro das células fechadas, o que as garante excelentes propriedades de isolamento térmico (VILAR, 2005).

2.6 REAÇÃO DE SÍNTESE

A reação de policondensação ocorre, ou não, com a saída de moléculas de baixo peso molar, dessa forma deve-se controlar a saída dessas moléculas, juntamente com um controle da temperatura, que podem favorecer, ou não, cineticamente a formação do polímero final (STEVANATO, 2010).

Existem duas técnicas para síntese de poliuretanos: método em uma etapa e método em duas etapas. A diferença entre estas técnicas está na sequência de adição dos reagentes (LIMA, 2007).

- Método em uma etapa

Polióis, extensores de cadeia, isocianatos e aditivos em geral são todos misturados simultaneamente. Dessa forma o isocianato tem maior liberdade para reagir com qualquer composto do sistema, podendo reagir preferencialmente com os extensores de cadeia, em que irão se formar segmentos rígidos de tamanhos diferentes entre os reagidos com polióis e extensores, tendo um produto final formado por um bloco rígido com alta dispersão de segmentos rígidos de tamanhos variados (LIMA, 2007).

- Método em duas etapas

Nesse método ocorre uma pré-reação do isocianato com um glicol, visando formar um pré-polímero, com baixa concentração do grupo cianato, possuindo de 3 a 10% em massa. Podendo estar sólido a temperatura ambiente, será necessário que o pré-polímero seja aquecido, para numa segunda etapa reagir com o extensor de cadeia e gerar o produto final (LIMA, 2007).

Pelo método em duas etapas tem-se como resultado final blocos rígidos de poliuretano com pequenos tamanhos e uniformes, tendo essas propriedades

mecânicas melhores que os PUs feitos pelo método de uma etapa, como maior resistência ao corte e à ruptura (LIMA, 2007).

A maior parte das reações nos poliuretanos se dão através da instauração do C=N. Em que um centro nucleofílico portando um átomo de hidrogênio ativo, reage com o carbono do grupo cianato, com posterior adição do átomo de hidrogênio ao nitrogênio, nessa reação. Grupos ligados ao NCO com grande capacidade de “puxar” elétrons tendem a aumentar a reatividade dos isocianatos, com isso se explica a maior reatividade dos isocianatos aromáticos sobre os alifáticos. O aumento do impedimento estérico diminui a reatividade dos isocianatos (LIMA, 2007).

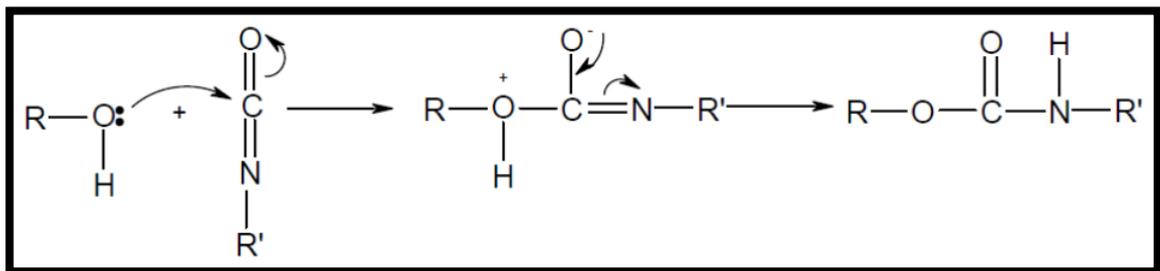


Figura 4 - Mecanismo da reação entre um álcool e um isocianato.
Fonte: LIMA, 2007.

Estruturalmente a cadeia de um poliuretano é constituída de segmentos rígidos e flexíveis, o que está ligados diretamente aos seus componentes de partida, polioli e isocianato. Dessa forma, as propriedades finais e características do polímero a ser formado dependem da natureza dos materiais de partida utilizados, podendo eles serem preparados para as específicas sínteses segundo a mudança de parâmetros como a distribuição dos segmentos, a massa molar, a extensão e grau de ramificações (LIMA, 2007).

Particularmente as características de flexibilidade na cadeia polimérica do poliuretano são dadas pelo polioli, já os segmentos rígidos são conferidos pelo

isocianato e também ao extensor de cadeia, formando ligações altamente polares. São os segmentos rígidos que conferem as propriedades como dureza e resistência a tenacidade, já os flexíveis vão ditar as características como a flexibilidade à baixa temperatura e a temperatura de transição vítrea (T_g) do material (LIMA, 2007).

2.7 ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO (PUR)

Dentro dos diferentes tipos de poliuretanos as espumas rígidas (PUR) destacam-se como o segundo maior mercado para esse tipo de polímero, estando em primeiro lugar as espumas flexíveis. A partir da década de 60, chegando a atingir em 2005 o montante de 4 milhões de toneladas produzidas anualmente, o que correspondia a 28% de todo o consumo no mundo de poliuretanos. Tendo uma parcela de 18% desses PURs destino para construção (painéis e tetos) e 10% para o uso como isolantes térmicos (VILAR, 2005).

Os métodos de fabricação das espumas rígidas podem ser feitos por injeção, spray, sistemas pressurizados, expansão livre em molde, entre outras. A característica da estrutura polimérica é altamente reticulada, com grande densidade de células fechadas, podendo as espumas rígidas apresentar grande variação na sua densidade, variando entre espumas pouco densas de 10 kg/m³ até espumas bem sólidas com densidade de 1100 kg/m³. O grande consumo dessas espumas é mais significativo nas de baixa densidade (28 à 50 kg/m³), que têm aplicação em isolamentos térmicos (VILAR, 2005).

A versatilidade de aplicações das espumas rígidas se dá devido a suas diferentes propriedades como a resistência mecânica, leveza, propriedades térmicas, e boa adesão. Como exemplo prático as PURs podem ser utilizadas no isolamento térmico de contêineres, caminhões, geladeiras, tanques, vagões, aquecedores, tubulações, entre outros. Ainda podem ser aplicados como painéis divisórios, telhas, pisos, materiais de embalagem, partes de mobília, como também

componentes de carros, caminhões, aviões, barcos, com uso para estruturas flutuantes como as pranchas de surf (VILAR, 2005).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foi utilizada uma amostra de espuma rígida de poliuretano comercial da marca *Tecce*[®]; também foram usados o isocianato e polioliol comerciais da empresa *Redelease*[®], para a síntese em laboratório dois blocos de poliuretano.

3.2 MÉTODOS

Para a síntese dos blocos de PU foram reagidos o isocianato e o polioliol pelo processo “one shot”, no qual dois componentes da mistura, polioliol e isocianato, são misturados mecanicamente, em que a reação de expansão da espuma se dá quase que instantaneamente. Esses foram pesados nas proporções de 52,5% de isocianato e 47,5% de polioliol, e reagidos em diferentes taxas de mistura, em que o primeiro foi misturado manualmente e o segundo utilizando-se um agitador mecânico a 2100 rpm. Foram misturados durante trinta segundos (tempo de creme estabelecido pelo fabricante) e em seguida depositado em um recipiente aberto, deixando o polímero reagir em expansão livre.

Após a síntese dos blocos foram feitos os corpos de prova e posteriormente os ensaios mecânicos das amostras de espuma sintetizadas e comerciais.

- Densidade Aparente

O ensaio de densidade aparente foi feito baseando-se na norma ASTM D1622/D1622M, em que foram cortados um mínimo de três espécimes, de no mínimo 16,4 cm³, para cada amostra. Os espécimes obtidos foram medidos com micrômetro e pesados em uma balança analítica, tendo precisão de mais ou menos 0,1% (ASTM D1622/D1622M, 2014).

A densidade será obtida segundo a Equação 3, conservando três algarismos significativos, junto seu desvio padrão (ASTM D1622/D1622M, 2014).

$$D = \frac{W_s}{V} \quad (\text{Equação 3})$$

- D = densidade da amostra, (kg/m³),
- W_s = peso do espécime, (kg), e
- V = volume de amostra, (m³).

- Ensaio de Compressão

O ensaio de compressão foi realizado baseando-se na norma ASTM D 1621, em que foram testados um mínimo de 5 espécimes de cada amostra. A norma sugere um corpo de prova com 25,8 cm² de seção transversal, e altura mínima de 25,4 mm, essa altura devendo ser menor que a largura do corpo de prova. A tensão de resistência à compressão coletada é aquela que ocorrer à 10% da deformação do corpo de prova. A taxa de movimento do equipamento deve ser de 2,5 milímetros / minuto (ASTM D 1621, 2000). O equipamento utilizado para o ensaio foi a Máquina Universal de Ensaio SHIJIM modelo WDW 100E.

O módulo elástico a compressão pode ser obtido segundo a Equação 4 (ASTM D 1621, 2000).

$$E_c = \frac{W.H}{A.D} \quad (\text{Equação 4})$$

- E_c = módulo de elasticidade em compressão, Pa;
- W = carga, N;
- H = altura da amostra inicial, m;
- A = área de seção transversal, m²; e
- D = deformação, m.

- Ensaio de Flexão

O ensaio de Flexão, de três pontos, será realizado baseando-se na norma ISO 1209. Serão testadas um mínimo de cinco amostras, em dimensões sugeridas pela norma, em que a espessura do corpo de prova deva estar entre 15 e 38 mm; a largura deve ser igual ou que duas vezes o valor da espessura; e o espaço entre os apoios deve ser de 200 mm. O procedimento emprega uma velocidade de ensaio de 20 mm/min, terminando-se o teste a 30 mm de deflexão, ou na ruptura, se essa ocorrer antes. Por esse teste se obtém a resistência à flexão (R) da espuma de poliuretano, segundo a Equação 5. O equipamento utilizado para o ensaio foi a Máquina Universal de Ensaio SHIJIM modelo WDW 100E.

$$R = 1,5 \cdot F_R \cdot \frac{L}{b \cdot d^2} \cdot 10^6 \quad (\text{Equação 5})$$

- F_R = máxima força aplicada, kN;
- L = espaço entre os suportes, mm;
- b = largura do corpo de prova, mm;
- d = espessura do corpo de prova, mm.

- Microscopia Ótica

Na técnica por microscopia ótica será feito uma análise puramente comparativa entre as amostras, com relação à morfologia das células abertas, bem como a quantidade dessas células presentes em cada amostra. Será feita a análise de um corpo de prova de cada amostra para esse fim. O equipamento usado foi o Microscópio de Luz Refletida CARL ZEISS modelo AXION SCOPE.

4 RESULTADOS OBTIDOS

Após a síntese dos blocos de PU (sob diferentes taxas de mistura), juntamente com o bloco de PU comercial foi possível confeccionar os corpos de prova para os testes de densidade aparente, compressão, o teste de flexão e para análise por microscopia ótica, onde foram usados os mesmos corpos de prova para o teste de densidade aparente e compressão. É possível observar na Figura 5 os 3 diferentes PUS objetos de estudo deste trabalho já cortados em cubos para a utilização, na determinação da densidade aparente e no ensaio de compressão. Para o ensaio de Flexão em 3 pontos as dimensões necessárias são diferentes, porém foram obtidos dos mesmos materiais.

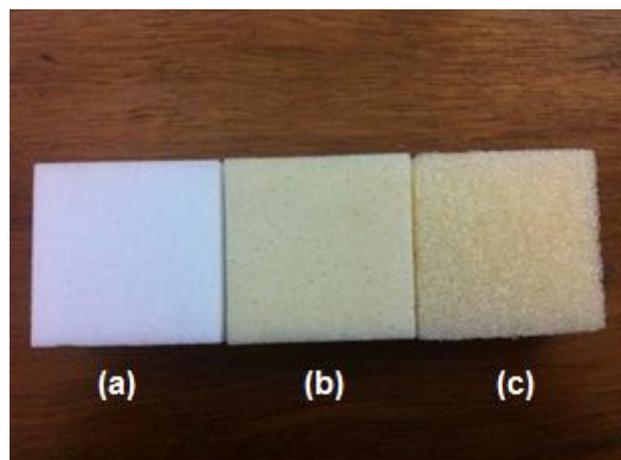


Figura 5 – Corpos de prova das amostras para o ensaio de compressão: a) PU comercial, b) misturado a 2100 rpm e c) misturado manualmente.

Fonte: Autoria Própria.

4.1 DENSIDADE APARENTE

O ensaio de densidade aparente foi realizado baseando-se na norma ASTM D1622/D1622M, onde a densidade foi calculada segundo a Equação 3, e os resultados obtidos desse ensaio estão dispostos nos Apêndices A.1, A.2 e A.3. A partir desses dados foi possível o cálculo da média aritmética do valor das

densidades das amostras junto ao seu desvio padrão, que estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Médias e desvio padrão das densidades aparente das amostras de PU

Amostra	Média Densidade (kg/m ³)	Desvio Padrão
Sintetizada Manualmente	37,12	1,15
Sintetizada Mecanicamente	38,98	2,17
Comercial	4,37	2,72

Fonte: Autoria Própria.

Ao analisar os Apêndices A.1, A.2 e A.3, verifica-se que os valores de densidade aparente das amostras sintetizadas manualmente mostram-se os mais constantes com relação às outras duas amostras, em que seu maior valor de 39,1 kg/m³ é próximo de 7,7% maior que seu menor valor de densidade de 36,3 kg/m³; já para a amostra sintetizada mecanicamente essa diferença é de aproximadamente 17%, e para a amostra comercial a diferença entre a maior e a menor densidade chega a 17,4%. Isso pode ser visualizado de forma mais clara na Tabela 1, onde estão dispostos os valores das médias de densidades e seus respectivos desvios padrão, que mostram que a amostra sintetizada manualmente possui um desvio de 3,1% dos seus valores em relação à média; já a sintetizada mecanicamente esse é maior que 5,5% e para a comercial o desvio chega a 6,1% da média de valores.

A análise da densidade entre as amostras demonstra que as espumas de poliuretano sintetizadas manualmente obtiveram valores mais contínuos, tendo essas uma melhor distribuição de sua massa pelo bloco sintetizado. Com relação às espumas sintetizadas mecanicamente, essa maior diferença entre as densidades obtidas pode estar relacionada a uma densificação não homogênea do bloco, podendo ser visto, por inspeção visual, pontos de maior e menor densificação nos corpos de prova testados. Já para as amostras comerciais, as quais esperava-se propriedades mais contínuas, obtiveram os maiores desvios com relação às densidades das amostras testadas, o que pode ser relacionado a sua síntese ter

sido realizada há um período maior de tempo, onde o bloco esteve exposto ao meio ambiente por mais tempo que as outras duas, ou mesmo, por não se conhecer a composição do bloco comercial, há a possibilidade de uma concentração de partículas de carga em certos pontos do PU comercial, o que lhe garantiria maior densidade. Pode ser visualizada essa comparação entre as densidades dos blocos na Tabela 1.

Com relação à aplicação a que esses blocos estão sendo analisados, a espuma sintetizada manualmente seria preferida em relação às outras duas, como bloco para prancha de surf, pois dentre às densidades analisadas é a que possui o menor valor, o que garantiria uma maior fluabilidade à prancha confeccionada.

4.2 ENSAIO DE COMPRESSÃO

Ensaio de compressão foi realizado baseando-se na norma ASTM D1621, segundo o qual se obteve o módulo de elasticidade em compressão (E_c) em utilizando a Equação 4. Os dados das dimensões dos corpos de prova utilizados para os cálculos de E_c estão apresentados nos Apêndices A.1, A.2 e A.3, citadas anteriormente. Os Apêndices B.1, B.2 e B.3 apresentam os valores de deformação a 10% do corpo de prova, carga aplicada e módulo de elasticidade em compressão (E_c) para os espécimes de cada amostra testada, a partir dos dados desses foi possível o cálculo da média aritmética dos valores de E_c das amostras junto ao seu desvio padrão, que estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Médias e desvio padrão do módulo de elasticidade em compressão (E_c) das amostras de PU

Amostra	Média E_c (MPa)	Desvio Padrão
Sintetizada Manualmente	1,1362	0,2863
Sintetizada Mecanicamente	1,6683	0,1266
Comercial	1,8768	0,1939

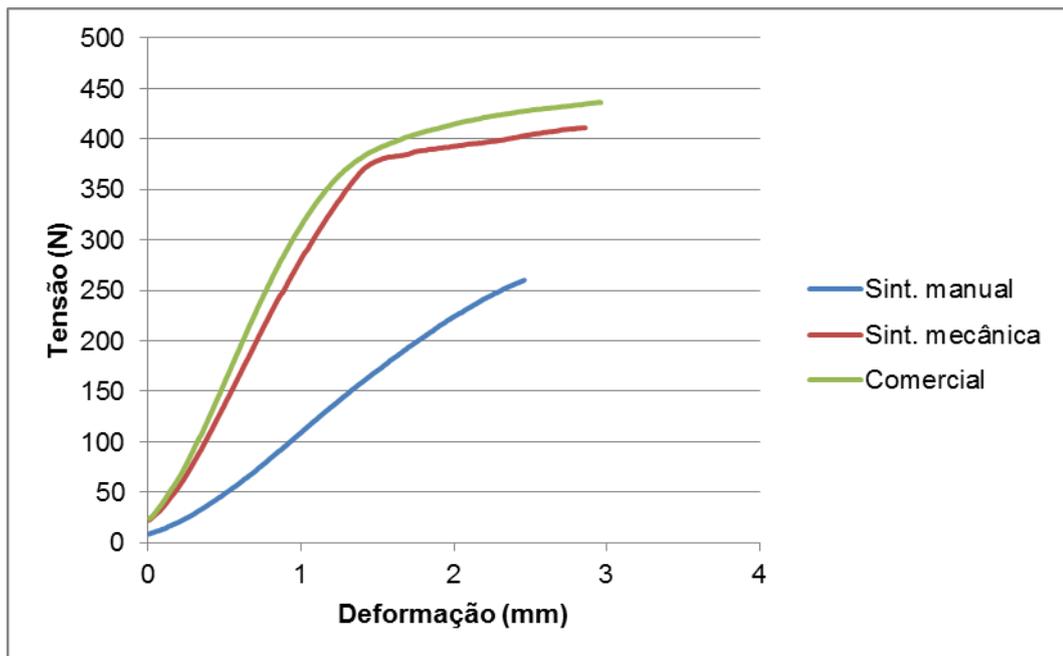
Fonte: Autoria Própria.

Através do ensaio de compressão é possível analisar na Tabela 2, que os valores do módulo de elasticidade à compressão foram superiores para as amostras de mistura mecânica e comercial, em que mostraram um aumento de E_C em relação à média dos blocos feitos por mistura manual, de 45% e 65% respectivamente. Correlacionando a Tabela 2 com a Tabela 1, da média de densidades, pode-se visualizar que com o aumento da densidade da espuma há um aumento na resistência à compressão do material, mesmo relacionando as amostras individualmente das espumas comerciais e de mistura mecânica, Apêndice A.2 e B.2, e Apêndice A.3 e B.3, isso também é observado. Já para as mostras obtidas por mistura manual esse fato não é verificado, onde isso pode estar relacionado a configuração interna do corpo de prova, que é formada por poros de dimensões maiores que os vistos para as outras duas amostras. Com o aumento no tamanho dos poros há, por consequência, uma diminuição de material pela área da seção transversal do corpo de prova, e dessa forma uma diminuição na resistência a compressão do material, pois com o avanço da carga aplicada o material se deforma com maior facilidade, pois existe menos material a ser compactado.

Os valores de desvio padrão mostrados na Tabela 1 estão intimamente ligados às densidades dos corpos de prova testados, para as amostras comerciais e de mistura mecânica, em que esses desvios estão também relacionados a anisotropia desse tipo de material, onde a espuma é sintetizada em expansão livre, sem o uso de molde, podendo ela se densificar de diferentes maneiras ao longo do bloco. Já para a amostra feita por mistura manual o desvio padrão está mais concentrado no valor de E_C do corpo de prova 2, em que se desconsiderar-se esse valor a nova média seria de 1,2169 MPa com desvio padrão de 0,1866, sendo esse um valor mais aceitável dentro dos dados analisados.

Os valores de módulo elástico à compressão das amostras comerciais e feitas por mistura mecânica apresentaram valores relativamente próximos, em que seus valores médios se distanciam em aproximadamente 12%, e com base nesse teste pode ser considerado o uso da espuma feita por mistura mecânica para a aplicação analisada nesse trabalho.

A Figura 6 mostra um gráfico dos valores médios de tensão e deformação obtidos a partir das amostras de poliuretano rígido ensaiadas sob compressão.



**Figura 6 – Médias dos valores de tensão e deformação dos ensaios de compressão a 10% do corpo de prova.
Fonte: Autoria Própria.**

Na Figura 6 é possível verificar as curvas dos valores médios de tensão e deformação, essa ilustra a diferença entre as resistências das amostras testadas, podendo ser analisado pela inclinação das curvas que as amostras comerciais e as por mistura mecânica possuem uma rigidez maior que a feita por mistura manual. Isso está ligado a densificação do material, em que as espumas com maiores vazios internos possuem dessa forma menos material para resistir à compressão imposta, assim deformando com maior facilidade.

4.3 ENSAIO DE FLEXÃO

Ensaio de flexão foi realizado baseando-se na norma ISO 1209, segundo o qual se obteve a resistência à flexão (R) das amostras de poliuretano. Para o cálculo de resistência foi utilizando a Equação 5, vista anteriormente. Os dados das dimensões dos corpos de prova e força máxima antes da ruptura, utilizados para os cálculos de R, estão apresentados nos Apêndices C.1, C.2 e C.3, junto ao valor da

resistência à flexão encontrado. A partir dos dados dos Apêndices foi possível o cálculo da média aritmética dos valores de Resistência à Flexão das amostras junto ao seu desvio padrão, esses estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Médias e desvio padrão de resistência à flexão (R) das amostras de PU

Amostra	Média R (kPa)	Desvio Padrão
Sintetizada Manualmente	246,73	27,72
Sintetizada Mecanicamente	250,17	21,00
Comercial	712,31	101,7

Fonte: Autoria Própria.

Ao analisar-se a Tabela 3, é possível verificar, entre as amostras sintetizadas em laboratório, que com o aumento da densificação houve um ligeiro aumento na resistência à flexão das espumas de poliuretano, isso mostra que em se garantindo uma taxa de mistura eficiente pode-se aumentar a resistência das espumas rígidas de PU sem que para isso faça-se necessário a introdução de cargas aditivas ou surfactantes.

Entretanto, a expressiva diferença entre os valores de resistência à flexão dos corpos de prova sintetizados em laboratório e dos comerciais mostra que, considerando os blocos comerciais como padrão, os blocos produzidos para esse trabalho não satisfazem aos requisitos de resistência à flexão requeridos para o uso desses como blocos para confecção de pranchas de surf. Em que é possível ser verificado na Tabela 3 que o bloco comercial analisado possui resistência à flexão quase três vezes maior que os blocos sintetizados em laboratório.

O fato de o poliuretano comercial possuir maior resistência pode estar relacionado à presença de particular de carga introduzidas a ele, onde essas partículas são inseridas na espumação do PU, sendo distribuídas aleatoriamente ao longo do bloco rígido sem que haja reação química entre as partículas e o polioli ou isocianato. A introdução de carga no polímero lhe garante um ganho de resistência mecânica e aumento em sua densidade (como analisado na Tabela 1 das médias de densidades), esse aumento deve ser controlado para não comprometer a

flutuabilidade do bloco, dessa forma fazendo-se um balanço ideal de resistência mecânica e baixa densidade obtém-se blocos com melhor desempenho para a aplicação proposta nesse trabalho.

Os valores de desvio padrão relativamente elevados exibidos para os resultados de resistência à flexão podem ser relacionados à anisotropia a que esse material de análise possui. Onde no interior do material existe a presença de poros não uniformemente dispersos, em que cada poro atua como um concentrador de tensões diminuindo a resistência do material, e o maior número de poros de maior diâmetro ao longo da seção transversal reduz a resistência dessa por haver menor concentração de material ao longo de sua área.

A Figura 7 apresenta uma curva com os valores médios de tensão e deformação obtidos no ensaio de flexão de três pontos para as amostras de espuma de PU.

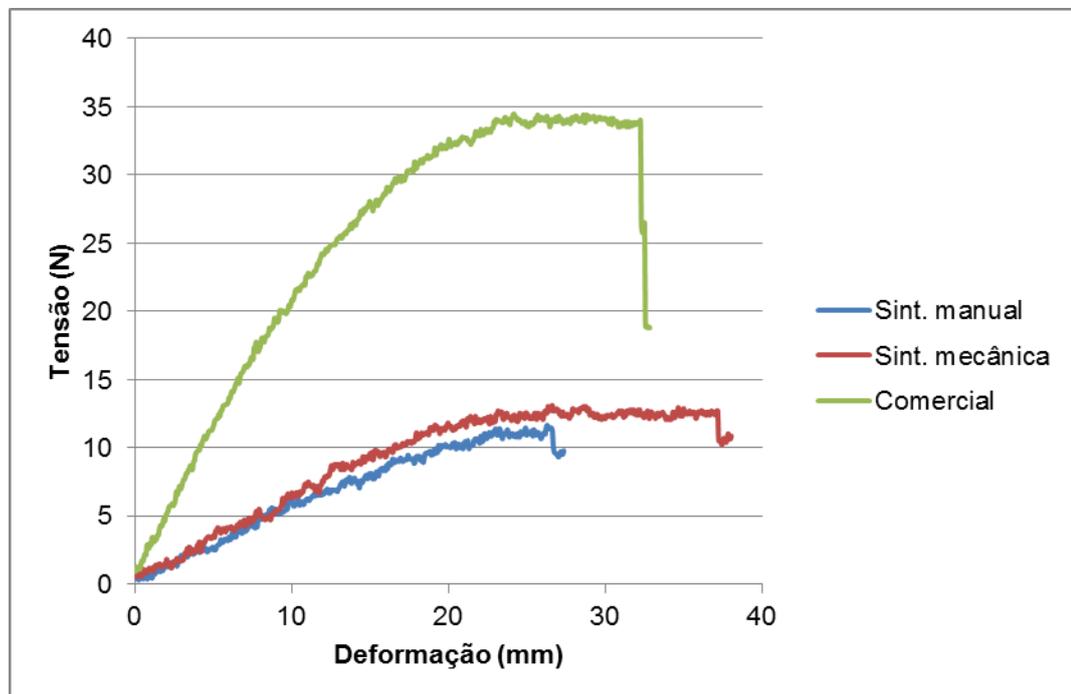


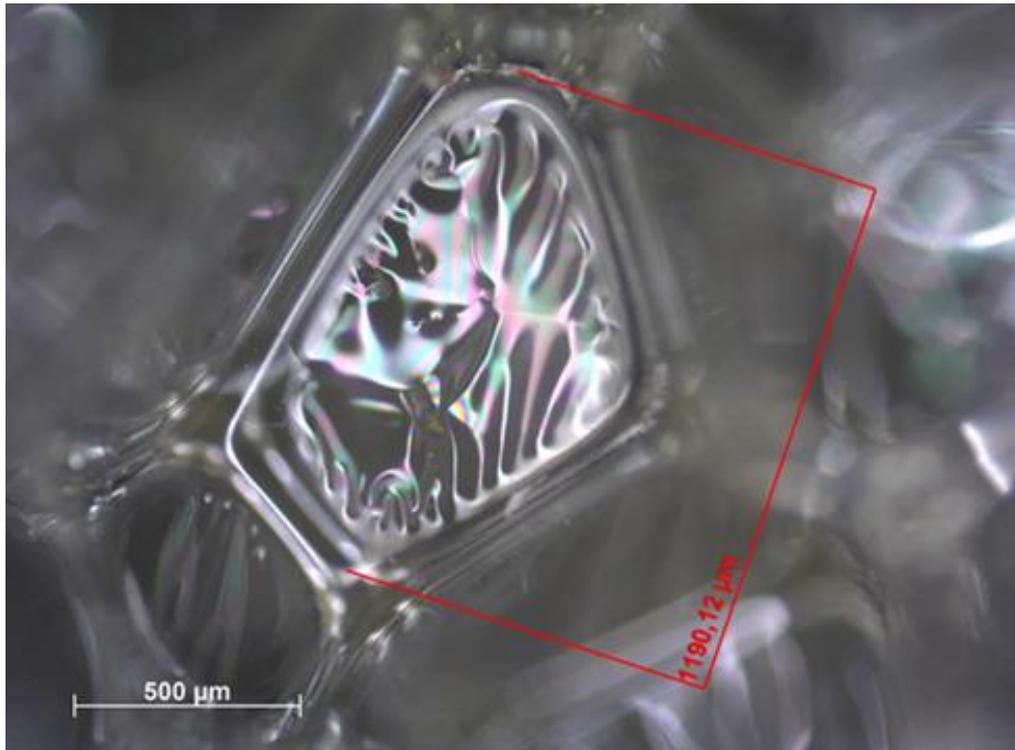
Figura 7 – Médias dos valores de tensão e deformação dos ensaios de flexão.
Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 7 observa-se o comportamento da curva do ensaio de flexão, pelo qual fica clara a superioridade em resistência à flexão das espumas comerciais sobre as sintetizadas para o presente trabalho. Os valores de resistência tanto da amostra feita por mistura mecânica quanto da feita por mistura manual obtiveram curvas muito semelhantes, com um ligeiro aumento de resistência para as feitas mecanicamente. A não coesividade entre as partículas da massa polimérica formada pode ser também um fator para a menor resistência à flexão das espumas sintetizadas.

4.4 MICROSCOPIA ÓTICA

O ensaio de microscopia ótica foi realizado buscando-se uma análise comparativa entre as amostras, com relação à morfologia dos poros dispersos na amostra e o tamanho relativo desses. As Figura 8, 9 e 10 apresentam uma imagem com aumento de 50x em campo escuro, significativa de como estão dispostos os poros em cada um dos 3 tipos de PUS analisados, juntamente na imagem é apresentado um valor de diâmetro relativo dos poros da amostra.

Na Figura 8 é mostrado em foco um poro da amostra que foi feita por mistura manual, nela é possível observar a presença de uma película que envolve a superfície do poro, mostrando ser um poro fechado. A análise feita pela amostra mostra poros com dimensões e morfologia muito similar ao mostrado na Figura 8, sendo dificultado focar mais de um só poro pelo equipamento devido ao tamanho e como estavam dispersos os poros.



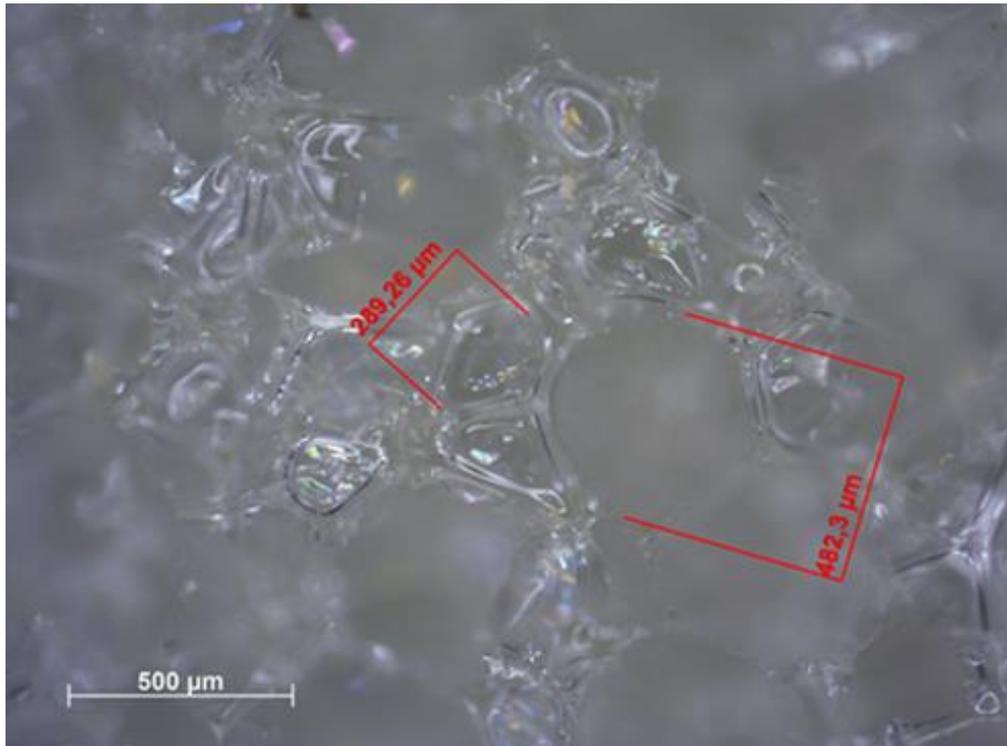
**Figura 8 – Amostra sintetizada manualmente (aumento de 50x, campo escuro).
Fonte: Autoria Própria.**

A Figura 9 apresenta a imagem da amostra sintetizada por mistura mecânica, em que nessa foi possível focar mais de um poro por possuírem um tamanho relativamente menor que os poros da amostra feita manualmente, em que pode ser analisado, pelas dimensões dos “raios” nas imagens, que os poros das amostras feitas mecanicamente chegam a ser até quatro vezes menores que os feito manualmente (1190 μ m Figura 8, e 289 μ m na Figura 9).

É possível observar ainda a presença de poros de diversos tamanhos dispersos pela amostra, o que é visualizado na Figura 9, em que há uma grande diferença entre o tamanho dos poros dispersos, podendo isso ser visto na imagem onde não é possível focar uma grande quantidade de poros.

Em comparação ao método de mistura das duas amostras é possível analisar que com a mudança na taxa de mistura há uma grande transformação nos poros, este fenômeno pode ser explicado baseando-se em que para uma agitação com alta rotação ocorre uma maior nucleação de microbolhas de ar dentro da massa polimérica, diferente de uma mistura mais lenta onde a nucleação de microbolhas é mais lenta; ainda deve-se ter em conta que o volume de gás carbônico (subproduto

da reação) que se forma é o mesmo para as duas taxas de mistura, assim a massa que tiver o maior número de microbolhas nucleadas terá um menor volume de gás para cada bolha, o que resultará em células pequenas formadas, porém com uma maior quantidade dessas por área (SOARES, 2012).

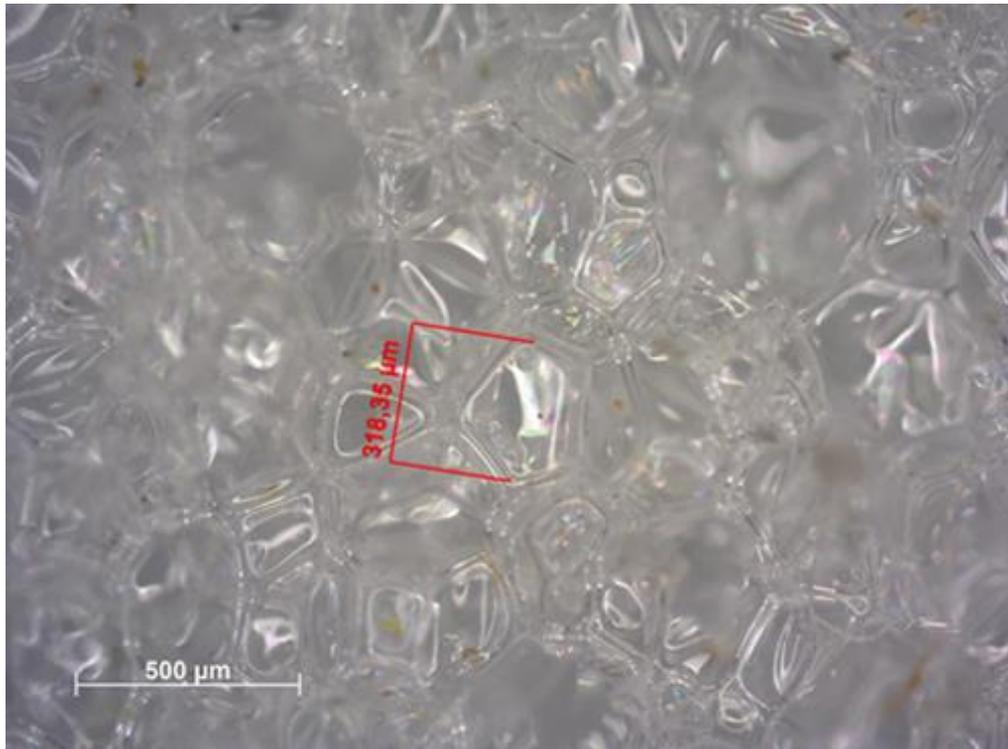


**Figura 9 - Amostra sintetizada mecanicamente (aumento de 50x, campo escuro).
Fonte: Autoria Própria.**

A Figura 10 apresenta a imagem obtida da amostra de poliuretano comercial, em que pode ser analisado, comparativamente às outras, que as células dessa amostra estão mais uniformemente dispostas pelo material, tendo sido possível focar um número maior de poros na imagem que as anteriores, ainda assim pode ser observado uma maior regularidade entre os tamanhos das células da amostra comercial que das sintetizadas em laboratório.

A distribuição mais homogênea dos poros está relacionada a uma reação de síntese mais regulada, podendo ter sido realizada com um controle mais rigoroso de catalizadores específicos e agentes de expansão, e também de surfactantes, esses

tendem a emulsificar a massa polimérica e a controlar a tensão superficial das bolhas formadas homogeneizando de forma mais eficiente à massa polimérica.



**Figura 10 - Amostra comercial (aumento de 50x, campo escuro).
Fonte: Autoria Própria.**

A forma como os poros estão dispostos e suas formas influenciam diretamente as propriedades mecânicas das espumas rígidas, na mecânica da fratura os poros no material são tidos como centros de acúmulo de tensão, onde eles são os principais pontos de fratura do material, dessa forma o controle desses poros é o que vão garantir propriedades superiores e mais homogêneas para as espumas, e isto está ligado a uma maior densificação da espuma formada, pois a anisotropia dos poros tende a decrescer conforme se aumenta a densidade do PU (RIDHA, 2007), garantido propriedades superiores e maior homogeneidade de propriedades do bloco.

Segundo RIDHA, a rigidez e a resistência da espuma não estão relacionadas ao tamanho da célula, sendo eles mais influenciados pela densidade,

anisotropia das células, forma da célula, forma dos “struts” e tamanho dos segmentos que os unem. Ainda segundo esse autor a resistência à tração e a rigidez aumentam com o aumento da densidade da espuma.

Comparando-se as propriedades obtidas pelos ensaios anteriores a afirmativa do autor pode ser corroborada quando mostrou-se, pelos testes realizados, que as espumas comerciais, que tinham maior densidade, obtiveram valores de propriedades mecânicas superiores às produzidas em laboratório.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos com esse trabalho proporcionaram a análise comparativa entre as amostras podendo ser destacadas as propriedades mecânicas de cada uma delas, sendo o que se objetivava para este.

Dentro do ensaio de densidade aparente os valores obtidos para as amostras demonstraram ser apropriados para a aplicação a que esse trabalho se propôs analisar. Relacionadas as densidades com os resultados dos ensaios mecânicos pode-se analisar que as espumas feitas por mistura mecânica se aproximavam em valores de resistência à compressão das espumas comerciais, já as feitas por mistura manual tinham um valor de módulo de elasticidade em compressão cerca de 65% menor que as espumas comerciais, não sendo dessa forma apropriadas para a aplicação.

Quando relacionado os resultados de resistência à flexão das amostras, as duas espumas produzidas em laboratório obtiveram valores muito abaixo dos da espuma comercial, sendo o valor de resistência dessa cerca de três vezes superior ao valor encontrado para as espumas sintetizadas, as quais obtiveram resultados de resistência à flexão muito próximos. Um motivo pelo qual pode terem sido obtidos tais resultados das amostras feitas em laboratório seria pela baixa coesividade da espuma obtida, em que em seu manuseio para a obtenção dos corpos de prova para o teste de flexão foi observado uma que essas eram mais friáveis em comparação com as comerciais. Sendo o material mais friável, esse tem uma energia de ligação entre as moléculas que o compõe menor, dessa forma teria menores propriedades mecânicas.

A coesividade esta relacionada às ligações químicas do material, porém não se sabe quais polímeros compõe o bloco de espuma comercial, os tipos de isocianato, polioli e aditivos que foram utilizados na sua síntese. Mostrando-se dessa forma que a baixa resistência à flexão das amostras preparadas para o este trabalho podem estar relacionadas a fatores da química do PU, fatores esses que estão intimamente ligados às propriedades mecânicas do material.

Os resultados com relação a síntese em diferentes taxas de mistura mostraram-se muito expressivos, onde foi obtido um grande aumento de resistência à compressão e maior densificação da massa polimérica, como pode ser observado nas imagens obtidas do ensaio de microscopia ótica. Esse resultado mostra a possibilidade do uso de uma taxa de mistura eficiente para obtenção de células menores sem ter que alterar o teor de surfactante presente.

As análises realizadas compõe um rico parâmetro para estudos futuros, pois os dados obtidos de módulo de elasticidade em compressão e resistência a flexão de espumas rígidas de poliuretanos não foram encontrados em outros trabalhos realizados.

Como conclusão final, os resultados finais obtidos de densidade aparente, módulo elástico à compressão e resistência à flexão dos blocos de poliuretano sintetizados em laboratório não satisfazem, conjuntamente, às propriedades requeridas para essas na aplicação como blocos para confecção de pranchas de surf, tendo como padrão o bloco comercial analisado.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros pertinentes à caracterização mecânica, física e química de espumas rígidas de poliuretano bem como por estruturas sanduíches compostas por essas:

- Analisar variáveis de fabricação que mudam as propriedades do PU fabricado;
- Variações de propriedades que ocorrem ao longo de uma espuma rígida de poliuretano;
- Ensaio de cisalhamento das espumas de PU, devido as estruturas do tipo sanduíche estarem constantemente submetidas as esforços de cisalhamento;
- Análise mecânica de amostras de PU sintetizadas por diferentes tipos de isocianato e polióis, ou mesmo alterando a composição dos aditivos;
- Comparar as propriedades do PU entre outros tipos de espumas comerciais como a Divinycell[®], honeycomb, entre outros.

REFERÊNCIAS

ALIMENA L. A. M.- ***Estudo Comparativo do Coeficiente de Condutividade Térmica de Espuma Rígida de Poliuretano Obtida por Reciclagem Mecânica e Química.*** Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul; Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais; Dissertação de Mestrado. Porto Alegre - RS, Outubro, 2009.

ALMEIDA, M. I. A. - ***Comportamento estrutural de painéis sanduíche compósitos para aplicações na indústria da construção.*** Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Outubro de 2009.

DELFINO C.- ***Síntese e Caracterização de Dispersão Aquosa Híbrida Poliuretano-Acrílica.*** Dissertação de Mestrado à Universidade Federal de Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

JESUS, A. R.; GORDILHO NETO, A. O.; CERQUEIRA, F. C.; COSTA, G. R.; SANTOS, P. V. - ***Dossiê Técnico: Fabricação de pranchas de surfe.*** O Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas – SBRT, Instituto Euvaldo Lodi – IEL/BA, Fevereiro de 2013.

LIMA V. - ***Estudo de Catalisadores Organometálicos na Síntese de Poliuretanos***. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais – PGETEMA; Porto Alegre, Fevereiro de 2007.

Norma ASTM D1622/D1622M, 2014, ***Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics***. ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2014.

Norma ASTM D 790, 2003, ***Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials***. ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2003.

Norma ASTM D 1621, 2000, ***Standard Test Method for Compressive Properties Of Rigid Cellular Plastics***. ASTM Internacional, West Conshohocken, PA, 2000.

OLIVEIRA D. R.- ***Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Modificadas por Reticulação e por Incorporação de Nanopartículas de Sílica***. Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro março de 2012.

OLIVEIRA V. M. S. - ***Síntese e Caracterização de Dispersões Aquosas de Poliuretano***. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul; Porto Alegre, março de 2008.

PACHECO M. F. M.- ***Síntese e Caracterização de Elastômeros Microcelulares de Poliuretano***. Universidade de Caxias do Sul; Caxias do Sul, 2006.

RIDHA M. - ***Mechanical and Failure Properties of Rigid Polyurethane foam Under Tension***. National University of Singapore, 2007.

SOARES M. S.- ***Síntese e caracterização de espumas de poliuretano para imobilização de células integradas e aplicação na síntese de biodiesel***. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena. Lorena 2012.

STEVANATO A. - ***Preparação, Caracterização e Usos de Sabões Metálicos como Catalisadores na Síntese de Poliuretanos***. UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO” INSTITUTO DE QUÍMICA – Araraquara 2010.

VILAR W. - ***Química e tecnologia dos poliuretanos***. 3ª ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2005.

APÊNDICES

Apêndice A.1 – Resultados obtidos pelo ensaio de densidade aparente da amostra de PU sintetizada por mistura manual

Amostra	Comprimento (cm)	Largura (cm)	Espessura (cm)	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade (g/cm ³)	Densidade (kg/m ³)
1	5,038	5,044	2,996	76,133	2,8141	0,0369	36,9
2	4,907	4,936	2,914	70,579	2,7578	0,0391	39,1
3	5,047	5,004	2,995	75,639	2,7333	0,0361	36,1
4	5,003	4,990	3,007	75,069	2,7646	0,0368	36,8
5	4,784	4,931	3,021	71,265	2,7371	0,0384	38,4
6	4,995	4,988	2,975	74,122	2,6953	0,0363	36,3
7	5,050	4,978	3,010	75,668	2,7492	0,0363	36,3
8	4,989	4,976	3,000	74,476	2,8467	0,0382	38,2
9	4,977	5,077	3,002	75,855	2,7343	0,0360	36,0

Fonte: Autoria Própria.

Apêndice A.2 – Resultados obtidos pelo ensaio de densidade aparente da amostra de PU sintetizada por mistura mecânica

Amostra	Comprimento (cm)	Largura (cm)	Espessura (cm)	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade (g/cm ³)	Densidade (kg/m ³)
1	4,999	5,010	3,101	77,664	3,0996	0,0399	39,9
2	5,039	5,107	3,120	80,290	3,1233	0,0389	38,9
3	5,058	5,038	3,139	79,988	2,9227	0,0365	36,5
4	5,035	5,027	3,125	79,097	2,9605	0,0374	37,4
5	4,994	4,989	3,170	78,981	3,0393	0,0385	38,5
6	5,070	5,086	3,140	80,9631	3,4623	0,0427	42,7

Fonte: Autoria Própria.

Apêndice A.3 – Resultados obtidos pelo ensaio de densidade aparente da amostra de PU comercial

Amostra	Comprimento (cm)	Largura (cm)	Espessura (cm)	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade (g/cm ³)	Densidade (kg/m ³)
1	4,880	4,883	3,060	72,917	3,5913	0,0492	49,2
2	4,839	4,861	3,138	73,672	3,0869	0,0419	41,9
3	4,875	4,818	3,177	74,621	3,1335	0,0420	42,0
4	4,886	4,877	3,079	73,369	3,4505	0,0470	47,0
5	4,884	4,863	3,087	73,319	3,1602	0,0431	43,1
6	4,875	4,793	3,065	71,676	3,0016	0,0419	41,9
7	4,867	4,870	3,112	73,761	3,3821	0,0458	45,8
8	4,887	4,875	3,098	73,807	3,2517	0,0441	44,1

Fonte: Autoria Própria.

Apêndice B.1 – Resultados do ensaio de Compressão da amostra de PU sítetizado manualmente

Amostra	Deformação (mm)	Carga (N)	E _c (MPa)
1	2,9962	303,6	1,1946
2	2,9150	138,4	0,5712
3	3,0000	296,8	1,1732
4*	3,0125	300,0	1,1995
5*	2,5200	236,4	1,2013
6**	-	-	-
7*	2,3837	317,6	1,5953
8	3,0062	240,8	0,9680
9	3,0075	300,4	1,1867

Fonte: Autoria Própria.

*Problemas no equipamento de ensaio – dados coletados antes dos 10% de deformação.

**Dados desconsiderados por problemas no equipamento.

Apêndice B.2 – Resultados do ensaio de Compressão da amostra de PU sitetizado mecanicamente

Amostra	Deformação (mm)	Carga (N)	E _C (MPa)
1	3,1075	441,2	1,7579
2	3,1225	432,4	1,6789
3	3,1312	383,6	1,5091
4	3,0962	381,6	1,5217
5	3,1700	452,0	1,8142
6*	2,7538	397,2	1,7312

Fonte: Autoria Própria.

*Problemas no equipamento de ensaio – dados coletados antes dos 10% de deformação.

Apêndice B.3 – Resultados do ensaio de Compressão da amostra de PU comercial

Amostra	Deformação (mm)	Carga (N)	E _C (MPa)
1	3,0612	526,0	2,2065
2	3,1450	396,4	1,6814
3	3,1825	412,4	1,7528
4*	2,8737	440,4	1,9802
5	3,0950	492,0	2,0661
6*	2,9675	388,8	1,7183
7	3,1163	405,2	1,7072
8	3,0300	443,2	1,9020

Fonte: Autoria Própria.

*Problemas no equipamento de ensaio – dados coletados antes dos 10% de deformação.

Apêndice C.1 – Resultados do ensaio de flexão da amostra de PU sintetizada por mistura manual

Amostra	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Carga (kN)	Resistência à Flexão (kPa)
1	265	39,91	19,49	0,0136	269,12
2	260	38,37	18,25	0,0100	234,75
3	275	36,24	18,13	0,0112	282,07
4	274	39,47	19,85	0,0132	254,63
5	280	38,61	19,25	0,0112	234,84
6	282	39,38	18,89	0,0096	204,95

Fonte: Autoria Própria.

Apêndice C.2 – Resultado do ensaio de flexão da amostra de PU sintetizada por mistura mecânica

Amostra	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Carga (kN)	Resistência à Flexão (kPa)
1	253	39,32	19,72	0,0124	243,28
2	276	41,57	19,97	0,0148	267,82
3	275	43,45	19,22	0,0148	276,62
4	287	39,18	18,37	0,0112	254,13
5	254	38,81	17,89	0,0100	241,52
6*	271	42,28	18,11	-	-
7	252	41,97	18,48	0,0104	217,67

Fonte: Autoria Própria.

Apêndice C.3 – Resultados do ensaio de flexão da amostra de PU comercial

Amostra	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Carga (kN)	Resistência à Flexão (kPa)
1	248	38,10	19,03	0,0284	617,50
2	289	39,50	19,12	0,0396	822,70
3	270	38,92	19,45	0,0372	757,97
4	259	37,72	18,84	0,0264	591,55
5	250	38,13	19,05	0,0356	771,82

Fonte: Autoria Própria.