

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ANDRÉ MARCOS SOUZA SILVA DIAS

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROSPECÇÃO DE APLICAÇÕES
INDUSTRIAIS DE ELASTÔMERO FUNDÍVEL DE POLIURETANA CURADO COM
TRJETANOLAMINA**

LONDRINA

2023

ANDRÉ MARCOS SOUZA SILVA DIAS

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROSPECÇÃO DE APLICAÇÕES
INDUSTRIAIS DE ELASTÔMERO FUNDÍVEL DE POLIURETANA CURADO COM
TRJETANOLAMINA**

**Obtention, characterization and prospection of industrial applications of
triethanolamine cured polyurethane castable elastomer**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia de Materiais da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Orientador(a): Fabiano Moreno Peres.

LONDRINA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

ANDRÉ MARCOS SOUZA SILVA DIAS

**OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROSPECÇÃO DE APLICAÇÕES
INDUSTRIAIS DE ELASTÔMERO FUNDÍVEL DE POLIURETANA CURADO COM
TRIETANOLAMINA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título
de Bacharel em Engenharia de Materiais da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Data de aprovação: 30/novembro/2023

Fabiano Moreno Peres
Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Francisco Rosario
Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Odney Carlos Brondino
Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

LONDRINA

2023

Dedico este trabalho a Deus, que sempre me
abençoa, à minha família, que tornou esta
caminhada possível, a meus amigos, que sempre
estiveram ao meu lado, e aos meus professores, que
me auxiliaram na formação do conhecimento que
hoje possuo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me conferiu as capacidades para chegar aonde cheguei. Também agradeço a minha família, que sempre me deu condições de estudar, e me deram todo o amparo possível para minha caminhada.

Agradeço também a meus amigos, que sempre estiveram ao meu lado nos momentos felizes, que foram de suma importância para o meu descanso.

Venho agradecer também a meu orientador, Prof. Dr. Fabiano Peres, por sua paciência, mentoria, e por sempre me ajudar neste empreendimento com seu conhecimento e experiência, que são motivos da minha admiração para com ele. Agradeço também ao Sr. Orlando Galdino da Silva, diretor da Ariston Polímeros Indústria e Comércio, pela gentil concessão das matérias-primas para a realização do estudo. Também agradeço ao laboratório multiusuário da UTFPR, campus Londrina, pelo auxílio nos ensaios realizados, bem como ao laboratório S004 do departamento de engenharia ambiental do campus, por ceder parte dos reagentes.

Agradeço finalmente aos meus professores, que durante minha graduação me ensinaram não só o conhecimento teórico, mas também o conhecimento necessário para ingressar no campo da engenharia.

Com organização e tempo, acha-se o segredo de
fazer tudo e bem feito.
(PITÁGORAS).

RESUMO

As poliuretanas formam uma classe de materiais poliméricos que apresenta uma gama de aplicações industriais. São versáteis, especialmente por apresentarem variadas estruturas moleculares, com variados grupos funcionais, que determinam a propriedades especiais, sendo que algumas delas se apresentam unicamente por estes materiais. Uma subclasse particularmente importante de poliuretanas são os elastômeros fundíveis, que apresentam alta durabilidade e os quais apresentam propriedades dependentes do tipo de agente de cura (extensor de cadeia) utilizado em seu processamento. A cura com MOCA (metileno-bis-orto-cloro-anilina), por exemplo, que é uma amina aromática, confere ao material uma morfologia segmentada, possuindo domínios rígidos e flexíveis. Por outro lado, dióis e trióis, como a trietanolamina (TEA), também podem ser utilizados na cura, conferindo outras estruturas e propriedades. Neste trabalho serão verificadas as propriedades de um elastômero curado com TEA e comparação com a cura com MOCA, em termos de resistência à tração, dureza e resultados de análises instrumentais (IR, DRX) e térmicas (DSC e TGA), além de se pretender levantar aplicações industriais para o material curado com TEA, em função de suas propriedades.

Palavras-chave: poliuretanas; elastômeros; pré-polímero; trietanolamina, MOCA.

ABSTRACT

Polyurethanes form a class of polymeric materials that have a range of industrial applications. They are versatile, especially because they have different molecular structures, with different functional groups, which determine special properties, some of which are unique to these materials. A particularly important type of polyurethanes are fusible elastomers, which have high durability and which have properties dependent on the type of curing agent (chain extender) used in their processing. Curing with MOCA (methylene-bis-ortho-chloro-aniline), for example, which is an aromatic amine, gives the material a segmented morphology, with rigid and flexible domains. On the other hand, diols and triols, such as triethanolamine (TEA), can also be used in curing, providing other structures and properties. In this work, the properties of an elastomer cured with TEA will be verified and compared with the cure with MOCA, in terms of tensile strength, hardness and results of instrumental analysis (IR, XRD) and thermal (DSC and TGA), in addition to intending to raise industrial applications for the material cured with TEA, depending on its properties.

Keywords: polyurethanes; elastomers; prepolymer; triethanolamine, MOCA.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 JUSTIFICATIVA	11
3 OBJETIVOS	12
3.1 Objetivo geral	12
3.2 Objetivos específicos	13
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
4.1 Definição de poliuretanas	13
4.2 Matérias-primas para síntese de poliuretanas	14
4.2.1 Polióis	14
4.2.2 Isocianatos	15
4.3 Espumas e elastômeros	16
4.4 Métodos de obtenção de poliuretanas	16
4.5 Elastômeros de PU	17
4.5.1 Elastômeros termoplásticos de poliuretana (TPU)	17
4.5.2 Elastômeros fundíveis de poliuretana (CPU)	18
4.5.3 Fibras elastoméricas (Spandex)	19
4.5.4 Revestimentos elastoméricos de PU	19
4.6 Aspectos químicos na formação de elastômeros de PU	20
4.6.1 Cura das poliuretanas	20
4.6.2 Comparação entre MOCA e Trietanolamina	23
5 MATERIAIS E MÉTODOS	25
5.1 Materiais	25
5.1.1 Materiais utilizados para a obtenção do elastômero curado	25
5.1.2 Equipamentos	25
5.2 Procedimento experimental	25
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
6.1 Ensaio mecânicos	29
6.1.1 Ensaio de tração	29
6.1.2 Ensaio de dureza Shore A	33
6.2 Análise instrumental	34
6.2.1 FTIR	34
6.2.2 Difração de raios-X (DRX)	36
6.2.3 Termogravimetria (TGA)	38
6.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	40
7 PROSPECÇÃO DE APLICAÇÕES INDUSTRIAIS	42
7.1 Cilindros de off-set	42
7.2 Revestimento para rodas de equipamentos de transporte	43
7.3 Suspensão de carros de pequeno e médio porte	43
7.4 Solas de sapatos/tênis	44
7.5 Vedações	44
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
9 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS	46
REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

As poliuretanas formam uma classe de materiais poliméricos muito versáteis, com diversas aplicações em diferentes setores da indústria, com destaque para os setores de móveis e acolchoamento, construção, eletrodomésticos, transporte, navegação, embalagens, calçados e revestimentos, entre outros.

A indústria de poliuretanas vem apresentando uma ascensão cada vez maior. Isto ocorre porque muitos produtos que outrora eram feitos de materiais metálicos, por exemplo, ou mesmo de outros tipos de polímeros, podem cada vez mais ser substituídos por PU. Este grupo de materiais pode se apresentar de diversas formas, desde espumas flexíveis até elastômeros mais rígidos. Sendo assim, essa versatilidade de formas gera um grande intervalo de propriedades que as PU podem fornecer, permitindo então uma gama de aplicações. Desta forma, é perceptível que a classe das poliuretanas apresenta um grande potencial para aplicações industriais cada vez maiores, seja em novas tecnologias, ou na substituição de materiais que já são utilizados na indústria.

O nome poliuretanas é decorrente da presença da ligação uretana na cadeia do polímero, que se forma quando ocorre a reação do grupo isocianato com o grupo hidroxila. Existem também outras reações a se considerar que ocorrem com o grupo isocianato enquanto se forma o polímero de uretana. Ao depender das características dos reagentes usados, o produto pode apresentar uma grande variedade de estruturas e grupos funcionais presentes. Assim, estes polímeros podem ser usados em diversas aplicações, como plásticos rígidos ou elastômeros de grande flexibilidade, por exemplo.

Frequentemente os elastômeros fundíveis de poliuretana são obtidos a partir da reação de um pré-polímero de uretana à base de tolueno diisocianato (TDI) e glicóis especiais, como o politetrametileno-éter-glicol, com extensores de cadeia. Tipicamente os extensores de cadeia são diaminas e dióis (eventualmente mistura de dióis e trióis), sendo que um dos mais utilizados é o metileno-bis-orto-cloro-anilina (MOCA), que proporciona polímeros finais com ótimas propriedades. Por se tratar de uma diamina, a microestrutura do final do elastômero tende a ser mais linear, com

prevalência de segmentos rígidos (*hard segments*) por ligações de hidrogênio, gerando uma estrutura chamada de mais “clusterizada”¹.

Outros tipos de extensores de cadeia trifuncionais, como trióis, podem conferir uma microestrutura diferente, gerando uma rede tridimensional, um reticulado, com maior espaçamento entre as macromoléculas. Dentre os extensores de cadeia viáveis, tem-se a trietanolamina (TEA), um triol pouco estudado como extensor de cadeia até então, havendo poucos estudos.

Este trabalho tem como objetivo principal comparar as propriedades mecânicas (resistência à tração e dureza) de elastômeros fundíveis de poliuretana, obtidos a partir de um pré-polímero de TDI, que foram curados com MOCA e TEA. A partir de ensaios de espectroscopia de infravermelho, calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria e espectroscopia de raios X pretende-se também inferir sobre a estrutura molecular do polímero, correlacionando-a com os resultados dos ensaios mecânicos..

2 JUSTIFICATIVA

A indústria de poliuretanas possui cada vez mais abrangência no campo dos materiais de engenharia. A grande versatilidade das PU contribuem para este fato, já que mudanças na estrutura desses materiais, obtidas manipulando-se os reagentes, proporcionam variações em uma ampla gama de propriedades, conferindo-lhes a versatilidade que caracteriza estes polímeros.

Neste sentido, visando o desenvolvimento de novos polímeros de poliuretana, a questão dos meios de obtenção destes materiais se mostra importante. Além do processamento destes materiais, os reagentes utilizados na sua obtenção são fundamentais para o aprimoramento desta classe de polímeros. Via de regra, as poliuretanas são obtidas pela reação de um isocianato bifuncional (um diisocianato) e um poliálcool (comumente um poliéter ou poliéster), e posteriormente possui suas propriedades, especialmente sua resistência, melhoradas com um agente extensor de cadeia, evidenciando a pertinência de se investigar o efeito do tipo de extensor de cadeia sobre as propriedades do material obtido.

Os elastômeros fundíveis de poliuretana, que são obtidos a partir dos pré-polímeros de TDI, são polímeros sensíveis à natureza do extensor de cadeia

¹ *cluster*: aglomerado, do inglês

utilizado em seu processo de cura. MOCA é uma diamina aromática, e é comumente usada como extensor de cadeia na fabricação de peças técnicas comerciais, conferindo ótimas propriedades mecânicas, como resistência à tração e à abrasão, com durezas Shore A entre 80 e 90. Contudo, para produtos como elementos de vedação e cilindros de impressão, que exigem materiais com dureza menor e boa característica de acolchoamento, o uso do MOCA pode não ser o mais indicado. Assim, trióis, como a trietanolamina surgem como uma alternativa interessante.

O MOCA é um dos extensores de cadeia mais utilizados na indústria, porém, além do fator dureza, citado anteriormente, ele também é cancerígeno, o que se torna uma desvantagem em seu uso. A trietanolamina, por outro lado, é menos tóxica, e pelo fato de gerar uma estrutura tridimensional, com a ação dos aglomerados dos segmentos rígidos sendo menor que a do MOCA, e apresentando em sua estrutura um reticulado de ligações primárias, ela pode apresentar propriedades suficientemente boas, e com faixas de dureza menor, tornando a característica de acolchoamento, que no geral é importante para os elastômeros de PU, potencialmente melhor que o MOCA, podendo ter seu uso mais vantajoso para algumas aplicações.

Junto ao fato de haverem poucos estudos sobre o uso do TEA como extensor de cadeia, tem-se então uma possibilidade do uso da trietanolamina ao invés de MOCA em alguns segmentos da indústria, tornando assim o seu estudo para esta aplicação tanto industrialmente quanto cientificamente pertinente.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

- Estudar o efeito da cura com TEA de um pré polímero de TDI sobre a estrutura molecular e as propriedades mecânicas do elastômero resultante, em comparação com a cura com MOCA.
- Buscar aplicações industriais para este elastômero curado com trietanolamina.

3.2 Objetivos específicos

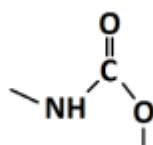
- Moldar, por vazamento², as amostras do elastômero curado com trietanolamina e MOCA.
- Caracterizar os elastômeros curados, analisando suas propriedades mecânicas, bem como sua estrutura interna e comportamento térmico.
- Analisar os dados obtidos da caracterização para se ter meios para descrever as características do material obtido.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Definição de poliuretanas

As poliuretanas são uma família de materiais poliméricos que possuem a característica em comum da presença da ligação uretana (também chamada de carbamato) (PERES, 2019; SONNENSHEIN, 2015; SZYCHER, 2013). A Figura 1 apresenta a ligação uretana.

Figura 1 - Ligação uretana



Fonte: PERES (2018, p. 9)

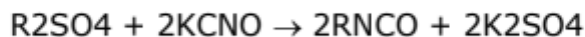
Apesar de ser caracterizada pela presença da ligação uretana, há também nestes polímeros a presença de outros tipos de grupos em sua estrutura, como o grupo ureia, éter, éster, etc.

A origem das poliuretanas remonta aos trabalhos de Wurtz (1849), envolvendo reações entre cianatos e sulfatos orgânicos (Peres, 2018), como visto na Figura 2. Estas reações liberavam isocianatos, os quais reagiam com álcoois e aminas, obtendo-se compostos que apresentavam a ligação uretana e uréia. Posteriormente (1937), nos laboratórios da alemã I.G. Farben Industrie, o professor Otto Bayer e equipe utilizaram reagentes bi polifuncionais, cujo processo de

² Do inglês, *casting*.

polimerização por meio de poliadição (entre isocianatos e glicóis) levou à obtenção das poliuretanas.

Figura 2 - Reação original de Wurtz para a obtenção de isocianatos



Fonte: PERES (2018, p. 9)

Apesar de teoricamente ser possível a síntese de diversas poliuretanas pela reação entre um poliisocianato e um polioliol, de acordo com Prisacariu (2011), na prática, a quantidade de poliisocianatos utilizados é mais restrita, sendo usada uma maior diversidade de polióis, que por sua vez apresentam funcionalidades diferentes. A funcionalidade de um polioliol relaciona-se à quantidade de hidroxilas que este apresenta em sua estrutura. Além da ligação uretana formada pela reação destas duas espécies, também usa-se os isocianatos para reações que conferem características adicionais ao polímero sintetizado, aumentando a gama de materiais possíveis de serem obtidos.

4.2 Matérias-primas para síntese de poliuretanas

Os reagentes básicos para a síntese de poliuretanas são álcoois e isocianatos (PERES, 2018; SONNENSCHNEIN, 2015). No entanto, para que seja possível haver a reação de polimerização, é necessário que estes dois reagentes apresentem funcionalidade de pelo menos 2, desta forma, precisam ser dióis ou polióis, bem como diisocianatos ou poliisocianatos. O mecanismo de síntese das poliuretanas é a polimerização por adição, de modo que os meros dos polímeros possuam estruturas iguais às dos monômeros que o deram origem. Assim, cabe aprofundar-se mais nestes dois reagentes principais da produção de poliuretanas.

4.2.1 Polióis

Ionescu (2016) comenta que, industrialmente, a maioria dos polióis utilizados são poliéteres ou poliésteres, sendo os primeiros mais baratos, apesar de em alguns casos os poliésteres poderem se tornar competitivos no mercado.

O tipo de polioliol utilizado, conforme discute Clemitson (2008), é de grande importância, já que é o polioliol, de acordo com a sua funcionalidade (número de hidroxilas reativas com isocianatos), que determina o grau de reticulação da poliuretana, e conseqüentemente se o material obtido será um material mais rígido

ou mais flexível. Assim, quanto mais hidroxilas reativas (maior funcionalidade do polioliol), mais ligações cruzadas serão possíveis de serem estabelecidas, de modo a aumentar a rigidez do polímero. De outra forma, quanto menor a funcionalidade do polioliol, menos ligações cruzadas surgirão e a poliuretana tenderá a ser mais flexível.

4.2.2 Isocianatos

Clemison (2008), ainda discorre que os isocianatos são o outro integrante da dupla de substâncias que dão origem às poliuretanas. Diferentemente dos polióis, que possuem uma grande variedade de tipos distintos para a produção de poliuretanas, os isocianatos são usados de maneira mais restrita quanto aos tipos destes que são usados.

Peres (2018), comenta que, apesar de alguns outros tipos de isocianatos também serem usados industrialmente, são dois os amplamente utilizados: o tolueno diisocianato (TDI) e o difenilmetano diisocianato (MDI). Estes dois isocianatos são usados na produção de poliuretanas (PU) de maneira muito corriqueira, de tal modo que os processos que os envolvem já sejam bem dominados. Além disso, ambos possuem como característica em comum o fato de serem obtidos como derivados dos processos petroquímicos. Em relação à finalidade do uso, de modo geral, o TDI e MDI possuem mercados relativamente diferentes. O TDI é usado especialmente para a produção de espumas mais flexíveis e de relativa baixa densidade. Na produção envolvendo TDI, são usados os isômeros (2,4 e 2,6) em diferentes proporções, de modo a conferir ao produto final algumas características diferentes, por exemplo, a proporção 80:20 e 65:35, de TDI 2,4 e 2,6.

O MDI teve seu maior uso com a percepção de um problema que o TDI trazia junto consigo: a sua volatilidade, sendo esta característica importante em termos de segurança, já que os gases liberados pelo caráter volátil do TDI podem ser tóxicos caso sejam inalados. A maior quantidade de liberação de gases por conta da volatilidade pode gerar uma expansão não controlada nas espumas produzidas, bem como vazios indesejados, o que em muitos casos pode ser um problema sério de processamento. Assim, o MDI possui uma obtenção mais trabalhosa, contudo, permite que se tenha um maior controle para modificação do produto, de modo a atender melhor ao cliente, de acordo com Peres (2018).

Por fim, segundo Ionescu (2016), vale ressaltar que o MDI é obtido pela polimerização por condensação entre anilinas e formaldeídos, e tem seu mercado de

uso na produção de espumas mais rígidas, e modificações no processamento geram diferentes características que permitem o uso deste isocianato para diversas outras aplicações.

4.3 Espumas e elastômeros

Segundo Akindoyo (2016), na família das poliuretanas, como já dito, é possível se obter produtos com características muito distintas, e com focos em aplicações também variadas. Separando os tipos de PU em dois principais, pode-se citar as espumas e os elastômeros.

As espumas são materiais propositalmente expandidos, isto é, através de características de seu processo de obtenção, como a liberação desejada de gases, estes materiais apresentam vazios gerados pelos gases liberados. Essa característica de serem expandidos podem conferir aspectos interessantes para determinadas aplicações, como a possibilidade de uma densidade menor, e certa “maciez”, que é útil para móveis estofados, além de que os vazios em sua estrutura podem agir para um isolamento térmico, segundo Mahanwar (2020).

Os elastômeros, de acordo com Akindoyo (2016), possuem uma maior rigidez, além de existirem elastômeros de poliuretana de diversos tipos, como os elastômeros termoplásticos, os fundíveis, e borrachas de um ou dois componentes, usadas para revestimentos. Este tipo de material é usado em aplicações desde componentes estruturais, mobília, indústria automobilística, dentre outras.

4.4 Métodos de obtenção de poliuretanas

De acordo com Peres (2018), existem dois principais tipos de processos para a preparação de poliuretanas, estes são o método one-shot e o método de pré-polímero. O método one-shot, como o nome sugere, parte da ideia de realizar a síntese do PU em uma única etapa/operação, onde todos os reagentes (isocianato, polioliol, extensor de cadeia, catalisar e agentes de expansão) são misturados e inseridos no molde, com a devida proporção estequiométrica. É principalmente usado para a fabricação de espumas.

Já o método pré-polímero, segundo Clemitson (2008), é muito usado para obter elastômeros de PU, primeiro é realizada a reação entre o isocianato e o polioliol, formando um pré-polímero viscoso, de massa molecular intermediária.

Posteriormente, este pré-polímero é reagido com o extensor de cadeia, que pode ser uma amina ou um glicol com funcionalidade 2 ou maior.

4.5 Elastômeros de PU

Das e Mahanwar (2020) afirmam que os elastômeros de PU apresentam aplicações industriais em diferentes setores, apresentando assim uma alta versatilidade para seu uso. Essencialmente, esses materiais são copolímeros em bloco, com blocos de dois tipos de unidade de repetição. O primeiro tipo dessas unidades de repetição é basicamente composto de poliéteres e poliésteres, de tal maneira que se apresentem em cadeias alifáticas (isto é, cadeias abertas) e saturadas. Esse primeiro tipo de unidade repetitiva é consideravelmente mais flexível que a segunda são chamadas, portanto, de parte “*soft*”.

Por sua vez, como diz Prisacariu (2011), o segundo tipo de unidade de repetição do copolímero é resultado da reação entre isocianatos polifuncionais e os dióis ou diaminas, de tal modo que estes dióis e diaminas se liguem nos diferentes pontos mais reativos dos isocianatos, daí o motivo de serem polifuncionais, de tal modo que se dispõem de forma a tornar esta parte o segmento rígido (*hard*). Os aspectos químicos/físicos que levam a essa maior rigidez serão discutidos posteriormente.

Assim como foi dito anteriormente, é de praxe que para a obtenção destes elastômeros sejam utilizados diisocianatos, em especial o TDI (tolueno diisocianato), principalmente os isômeros 2,4 e 2,6, em diferentes proporções, e o MDI (difenílmetano diisocianato). Contudo, para algumas aplicações mais específicas, outros diisocianatos também são utilizados, tais como o dicitlohexilmetano diisocianato (HMDI ou MDI hidrogenado), e isoforona diisocianato (IPDI), conforme discute Clemitson (2008). Como citado anteriormente, os elastômeros de poliuretana são geralmente classificados como termoplásticos, fundíveis, fibras elastoméricas e sistemas de revestimento. A seguir estes tipos de elastômeros serão brevemente discutidos.

4.5.1 Elastômeros termoplásticos de poliuretana (TPU)

De acordo com Akindoyo (2016), assim como o nome sugere, este tipo de elastômero de PU apresenta algumas características próprias de polímeros termoplásticos. São utilizados na indústria na forma de pellets, além de serem

processados por técnicas como extrusão e injeção, típicas do processamento de termoplásticos.

Essa classe de polímeros apresenta uma faixa de dureza que geralmente está entre 80 shore A e 60 shore D (medidas de dureza usualmente empregadas para polímeros), de acordo com Peres (2018). Por apresentar essa faixa de dureza, eles apresentam-se como intermediários entre as borrachas mais usadas, que apresentam durezas relativamente menores e os polímeros termoplásticos de maiores durezas, chamados de polímeros de engenharia, tais como policarbonato e poliamidas. Os TPU são geralmente obtidos a partir do MDI como diisocianato base, de modo que se tenha o uso de dióis como extensores de cadeia, que geram os chamados “*hard segments*”, que serão posteriormente discutidos com mais detalhes.

4.5.2 Elastômeros fundíveis de poliuretana (CPU)

Os elastômeros fundíveis³ de PU, conforme Clemitson (2008), possui esse nome pois o seu processamento é feito de maneira análoga ao processo de fundição, dadas as devidas proporções. A ideia base do processamento destes materiais é a de vertê-los em moldes, de modo que o líquido vertido seja reativo, haja a consolidação do material com a forma desejada.

Os materiais classificados como CPU (*Castable Polyurethane*) são diversos, ou seja, há uma grande quantidade de características e propriedades que podem ser obtidas por estes materiais, com as devidas modificações nos reagentes e no processo. Além disso, o processamento destes também pode variar no método e custo. O processamento pode ser feito a quente ou à temperatura ambiente, sendo que o primeiro método é mais custoso, já que envolve o aquecimento, o que naturalmente envolve gastos extras com energia, que o segundo, conforme discute Akindoyo (2016).

Neste sentido, Peres (2018) diz que o processamento de CPU a quente geralmente visa obter polímeros com qualidade superior, e utiliza pré-polímeros baseados em poliéter e poliéster. Ao ser misturado com o extensor de cadeia (que irá dar a consistência final que se deseja, bem como fazer as modificações químicas que fornecem as características esperadas) em temperaturas mais elevadas, geralmente entre 50 °C e 130 °C, ele é vertido no molde também aquecido para evitar perdas de calor por parte dos reagentes, podendo ser usado como

³ Do inglês, *castable*.

diisocianato base MDI, TDI e NDI. Já o processo realizado à temperatura ambiente ocorre a temperaturas geralmente abaixo de 50 °C e, de maneira semelhante, é misturado com o extensor de cadeia e vertido no molde, tanto por derramamento ou por aspersão. Contudo, o processo realizado a quente oferece vantagens como a maior rapidez de cura e a maior eficácia no estabelecimento de ligações cruzadas e ligações entre dióis e isocianatos (reações favorecidas termicamente).

4.5.3 Fibras elastoméricas (spandex)

Sendo usada desde o século passado, as fibras elastoméricas, segundo Peres (2018), foram obtidas inicialmente com HDI e excesso de butanodiol. Deste modo, obteve-se um material com grande quantidade de ligações intermoleculares, de modo que se tenha uma fibra consideravelmente rígida. Posteriormente foi usado como um plástico de engenharia, isto é, um material utilizado para aplicações mais nobres. Essas fibras ficaram conhecidas como spandex, e as fibras são formadas majoritariamente por poliuretana segmentada. Assim como os elastômeros termoplásticos, apresentam regiões soft e hard em suas cadeias, no entanto, as fibras spandex possuem uma grande quantidade de regiões com poliuretanas com extensores de cadeia, que fornecem maior rigidez, por isso a grande característica de alta rigidez deste material.

4.5.4 Revestimentos elastoméricos de PU

Estes revestimentos elastoméricos à base de poliuretana são, de acordo com Akindoyo (2018), materiais que possuem alta resistência à abrasão e também ao encardimento, o que são características interessantes para materiais de revestimento de tecidos, já que evitam o desgaste e diminuem o risco destes ficarem sujos. Além disso, pode ser usado para se assemelhar ao couro natural, o que gera um apelo estético e econômico.

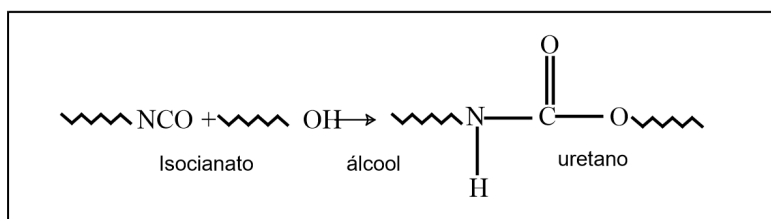
Fora o aspecto visual, estes revestimentos apresentam boa “permeabilidade”, enquanto o couro natural não a tem de maneira considerável. Isto ocorre por conta da microporosidade que pode ser obtida neste tipo de elastômero, o que é uma vantagem relevante, a depender da aplicação em foco. Deste modo, podem ser substitutos do couro, sendo um produto que apresenta boa resistência à abrasão, além de conformidade, o que é interessante para a indústria de calçados, e boa

respirabilidade, que também é vantajosa para a indústria de tecidos para móveis e vestimenta, de acordo com Peres (2018).

4.6 Aspectos químicos na formação de elastômeros de PU

Em relação à síntese de elastômeros de poliuretana, segundo Marques (2018), ela é realizada a partir de duas etapas: primeiro, uma reação entre um diisocianato (como MDI ou TDI) e um poliol, de modo que se forme o chamado pré-polímero, sendo que este poliol pode ser do tipo poliéter ou poliéster. Posteriormente, há a reação entre o pré-polímero formado e o chamado extensor de cadeia ou agente de cura. A primeira etapa confere cadeias com partes alifáticas, notadamente constituída pelo poliol, enquanto há outros segmentos formados pelos isocianatos, como mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Reação entre diisocianato e poliol



Fonte: PACHECO (2006, p. 30)

É importante ressaltar que nas reações entre isocianatos e polióis, deve-se ter um excesso molar de diisocianato, de modo que a variação deste excesso melhore as propriedades do polímero final, como discute Peres (2018).

Sobre os extensores de cadeia, de acordo com Pacheco (2006, p. 28), são agentes químicos que têm como objetivo a reação com o isocianato no pré-polímero, de modo que, agindo em uma de suas funcionalidades, acaba por formar um segmento mais rígido. São usados como extensores de cadeia, ou agentes de cura, tipicamente dióis e diaminas. Aspectos detalhados de como ocorre a ação destes extensores serão discutidos no tópico seguinte.

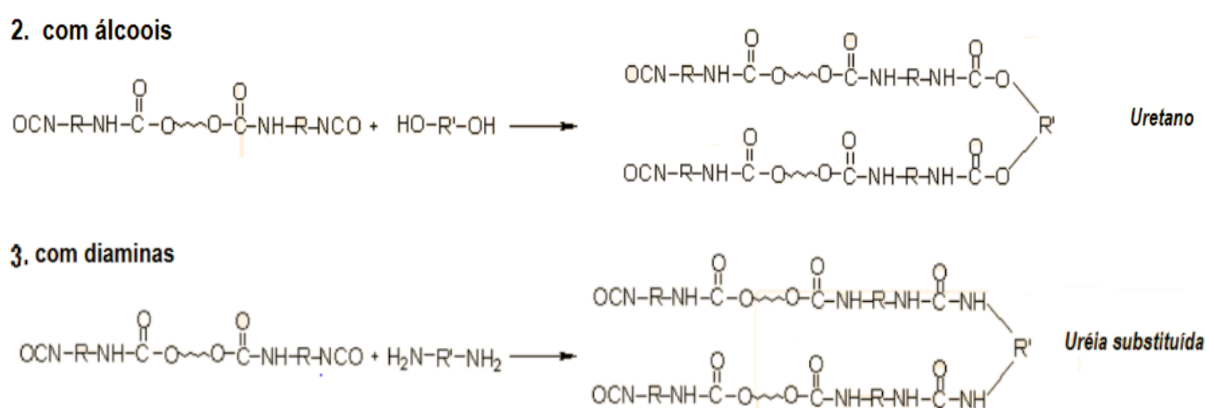
4.6.1 Cura das poliuretanas

Segundo Sonnenschein (2015), o processo de enrijecimento de alguns segmentos de poliuretana, chamados de *hard segments*, se dá pela ação de agentes químicos que agem no sentido de estender as cadeias ligando-se aos

isocianatos nela presentes. Estes agentes são chamados de extensores de cadeia ou agentes de cura e proporcionam maior rigidez ao polímero.

Tipicamente, estes agentes são dióis, diaminas ou água (no caso de espumas), que são substâncias de baixo peso molecular. As reações de dióis e isocianatos e diaminas e isocianatos são mostradas a seguir na Figura 4, segundo Ionescu (2016):

Figura 4 - Reação de isocianatos com extensores de cadeia

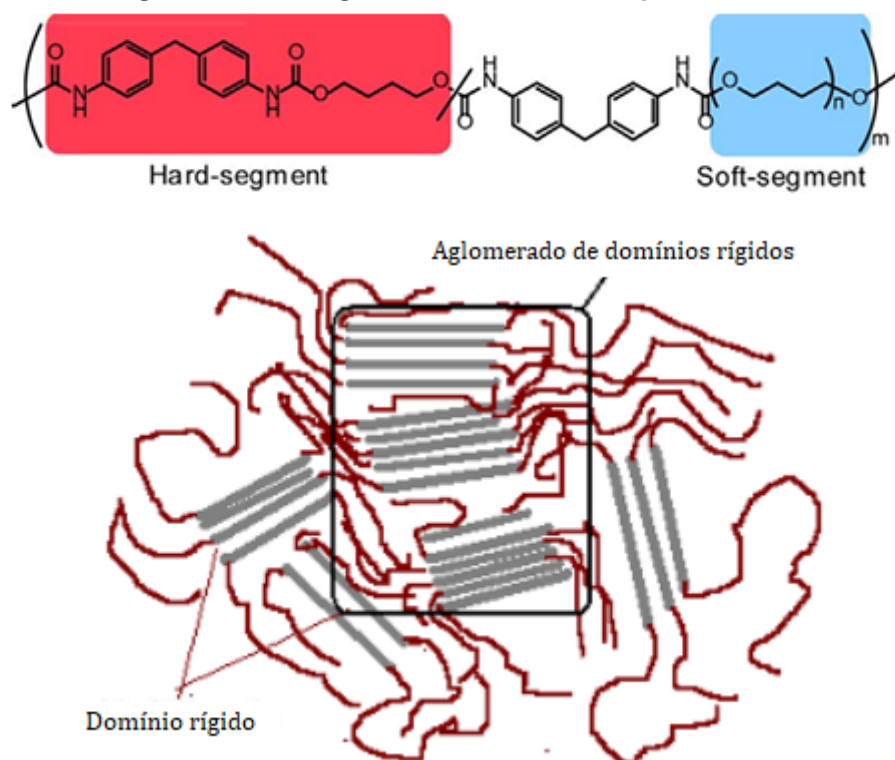


Fonte: MARQUES (2018, p. 15)

Com base em Hamester (2009) e Sonnenschein (2015, p.90), os extensores de cadeia agem no sentido de conectar os isocianatos vizinhos presentes no pré-polímero, desta forma, estendendo a cadeia, como o próprio nome sugere. Conforme o processo de polimerização por adição ocorre, estes extensores de cadeia acabam por gerar a separação entre a região de *soft segments*, com a presença de poliéster/poliéter, e de *hard segments*.

Além disso, Ionescu (2016) comenta que são os agentes extensores de cadeia que explicam a maior rigidez dos segmentos rígidos. Por aproximarem as moléculas de isocianato, eles permitem que haja uma maior interação entre os átomos de hidrogênio provenientes da ligação N-H e os átomos de oxigênio da ligação C=O presentes na ligação carbamato, típica das poliuretanas. Em virtude desta aproximação, por conta da alta diferença de eletronegatividade entre o hidrogênio e o oxigênio, ocorre uma ligação secundária do tipo ponto ou ligação de hidrogênio, bastante forte. Para elastômeros de PU, um dos extensores de cadeia mais utilizados é o 1,4-butanodiol. Um esquema de como essas ligações se dão na estrutura do elastômero é apresentado na Figura 5.

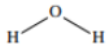

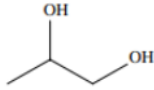

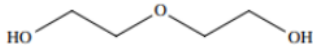


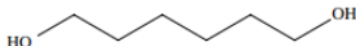
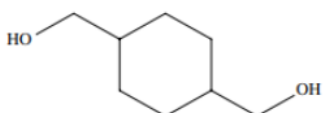
Figura 5 - *Hard segments* na estrutura de poliuretanas



Fonte: KUMAGAI, *et al* (2017); Adaptado de RYSZKOWSKA; WASNIEWSKI (2011)

A Tabela 1 apresenta alguns tipos de agentes extensores de cadeia utilizados no meio industrial.

Tabela 1 - Extensores de cadeia utilizados na indústria

Extensor de cadeia	Estrutura	Mol wt g/mol	Equiv. wt g/eq	Número OH/NH
Water		18	9	6233
Ethylene glycol		62	31	1808
1,2-Propylene glycol		76	38	1475
1,3-Propylene glycol		76	38	1475
Diethylene glycol		106	54	1057
Neopentyl glycol		104	52	1078
Butanediol		90	45	1244
Hexanediol		118	59	951
Cyclohexane dimethanol		144	72	779

Fonte: Adaptado de SONNENSCHNEIN (2015, p. 93)

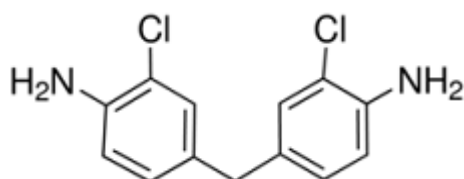
Ainda sobre os extensores de cadeia, Sonnenschein (2015, p.110) comenta sobre o uso de amins terciárias para o aumento da velocidade de cura dos elastômeros de poliuretana. Por conta de sua trifuncionalidade, essas amins triaminas possuem mais sítios reativos para interagir com os isocianatos da estrutura, de modo que acelere o processo de cura do elastômero. Por este motivo, essas amins terciárias podem ser vistas também como um tipo de catalisador.

4.6.2 Comparação entre MOCA e Trietanolamina

No meio industrial, diversos extensores de cadeia ou agentes de cura podem ser utilizados. Contudo, existem alguns mais utilizados do que outros, seja por praticidade, bem como pelo conhecimento do funcionamento do agente, o que dá mais segurança para seu uso no cotidiano das indústrias. Um dos extensores de cadeia mais utilizados industrialmente é o MOCA (4,4-dimetilenobis(2-cloroanilina)), que é basicamente uma diamina, cuja molécula pode ser vista na Figura 6. Seguindo a lógica dos extensores de cadeia, o MOCA, que é uma diamina bifuncional, isto é, possui dois pontos em sua molécula contendo a ligação N-H, estabelece grupos uréia que interagem entre si através de ligações secundárias de pontes de hidrogênio.

A MOCA é um extensor de cadeia bastante utilizado na indústria. Entretanto, há diversas possibilidades diferentes, na forma de diois, triois e outras diaminas (CLEMITSON, 2008, p. 84). Apesar do seu amplo emprego, esta substância representa um importante risco ocupacional, em virtude da suspeita de ação carcinogênica (DOST *et al*, 2009).

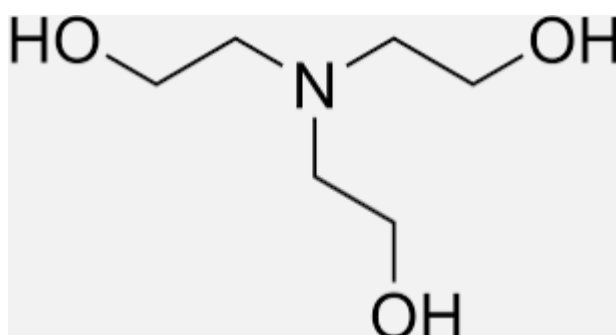
Figura 6 - Molécula de MOCA



Fonte: SAVIOLI (2022, p. 23)

Neste sentido, um substituto que pode ser utilizada como extensor de cadeia é o trietanolamina (2,2',2''-nitritrietanol), também chamado de TEA, que se trata de uma amina terciária, isto é, trifuncional, de modo que suas três hidroxilas presentes em sua molécula podem agir como sítios reativos com os isocianatos do pré-polímero de PU, gerando uma rede tridimensional, com prevalência de ligações primárias, gerando mais afastamento entre os grupos uretana e *hard segments* menos intensos. O esquema da molécula de trietanolamina pode ser observado na Figura 7.

Figura 7 - Molécula de trietanolamina



Fonte: NASCIMENTO (2012, p. 16)

Apesar da trietanolamina ser utilizada para diversas aplicações no ramo da ciência e indústria, a TEA quase não é usada como extensor de cadeia de elastômeros de PU, neste sentido, o MOCA ainda é consideravelmente mais utilizado, e por conta do menor uso relativo de TEA, torna-se uma possibilidade de pesquisa o uso dessa substância como extensor de cadeia. Além disso, de acordo

com a empresa Crompton (2005, p. 3), muitos dos elastômeros de poliuretana curados com MOCA possuem sua dureza entre 75-90 shore A. A investigação da faixa de dureza obtida em elastômeros curados com TEA pode revelar durezas menores que os elastômeros curados com MOCA, de modo que se tenha produtos com uma maior maleabilidade e maciez, o que pode influenciar diretamente o processamento e aplicações do produto.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

5.1.1 Materiais utilizados para a obtenção do elastômero curado

Foram utilizados: pré-polímero de TDI (concentração de 5,6% de NCO) e MOCA, ambos fornecidos pela Ariston Polímeros Indústria e Comércio Ltda; trietanolamina (marca Alphatec), disponível nos laboratórios do departamento de engenharia ambiental (S004) do campus Londrina da UTFPR, moldes de silicone com cavidades de corpos de prova do tipo 4 e tipo 1 para polímeros, conforme norma ASTM-D638, utensílios de laboratório, e equipamentos e instalações de laboratório, como estufa, estufa a vácuo, capela, aquecedor, balança.

5.1.2 Equipamentos

Para a caracterização das amostras sintetizadas foram utilizados um espectrômetro de infravermelho (FTIR - marca Perkin Elmer), equipamento de calorimetria diferencial (DSC - marca Shimadzu), equipamento de análise termogravimétrica (TGA - marca Shimadzu), difratômetro de raios X (DRX - marca Phase Bruker), medidor de dureza Shore A, e uma máquina universal de ensaios para o ensaio de resistência à tração - marca Time Group, modelo WDW100E. Estes equipamentos estão disponíveis nos laboratórios do curso de Engenharia de Materiais e no laboratório multiusuário do campus Londrina da UTFPR.

5.2 Procedimento experimental

Para a determinação da proporção entre pré-polímero e agente de cura, foram usados os pesos equivalentes de cada reagente, no caso do TDI, foi calculado o peso equivalente de NCO em cada sítio reativo de sua molécula (total de 42 g/mol), juntamente com a porcentagem de NCO presente no pré-polímero de 5,6%,

de acordo com o fabricante. Os demais pesos equivalentes para MOCA e TEA foram calculados a partir de suas massas molares e suas funcionalidades (funcionalidade 2 para MOCA e 3 para TEA), de acordo com as equações a seguir:

$$PE_{NCO} = \frac{42 \times 100}{\% NCO} \quad (1)$$

$$PE_{MOCA} = \frac{MMmoca}{2} \quad (2)$$

$$PE_{TEA} = \frac{MMtea}{3} \quad (3)$$

Onde $MMmoca$ é a massa molar do MOCA (267,2 g/mol) e $MMtea$ é a massa molar da TEA (149,2 g/mol).

Desta forma, foram obtidos pesos equivalentes de TDI, MOCA e TEA de 750 g, 133,7 g e 49,7 g, respectivamente, considerando aproximações. Com isso, tomando uma massa pré-definida de 100 g de TDI, considerando as proporções entre cada reagente usando como base seus pesos equivalentes, tem-se uma massa de 16,91 g de MOCA e 6,29 g de TEA, para a massa de pré-polímero estabelecida.

O pré-polímero de TDI, colocado em um béquer, foi aquecido por cerca de 2 horas em uma estufa a vácuo a 100 °C, de modo que tivesse sua viscosidade reduzida. Foram então depositadas em dois vasilhames a quantidade de 100 g de pré-polímero de TDI em cada um deles. O MOCA foi fundido utilizando um aquecedor elétrico, em uma temperatura de 120 °C, até que o material se fundisse, como mostrado na Figura 8.

Figura 8 - MOCA fundido



Fonte: Autoria própria (2023)

Após a fusão do MOCA, foram adicionadas 16,91 g de MOCA em um dos vasilhames com TDI e 6,29 g de TEA no outro vasilhame com o pré-polímero.

Utilizando bastões de vidro, foram realizadas as misturas em cada um dos vasilhames. Tendo as misturas sido homogeneizadas elas foram vertidas em moldes de silicone. No molde de silicone que continha cavidades de corpos de prova do tipo 1 e do tipo 4 foi vertida a mistura com trietanolamina enquanto a mistura que continha MOCA foi vertida no molde de silicone com apenas cavidades de corpos de prova do tipo 4. Os moldes de silicone com as substâncias foram colocados na estufa a uma temperatura de 100 °C por uma hora sendo posteriormente deixados por 24 horas a 70 °C para a pós-cura. Os moldes de silicone podem ser vistos na Figura 9, Na figura 10 é possível observar um dos moldes de silicone preenchidos com a mistura do pré-polímero com trietanolamina.

Figura 9 - Moldes de silicone usados (para TEA e MOCA, respectivamente)



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 10 - Moldes de silicone preenchidos com a mistura de TDI e TEA



Fonte: Autoria própria (2023)

Os corpos de prova após serem retirados da estufa podem ser observados na Figura 11.

Figura 11 - Corpos de prova após a pós-cura (com rebarbas acima, sem rebarbas abaixo) TEA à esquerda e MOCA à direita



Fonte: Aatoria própria (2023)

Posteriormente os corpos de prova foram cortados para retirar os excessos de modo que tivessem formato adequado para o ensaio de tração. Foram observadas algumas imperfeições nos corpos de prova, como variação de espessura da área útil, presença de bolhas e defeitos a nível macroscópico nas superfícies. Pequenos pedaços do material cortado foram utilizados para as posteriores análises de DRX, DSC, TGA e FTIR, bem como a medição de dureza Shore A.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Ensaio mecânicos

6.1.1 Ensaio de tração

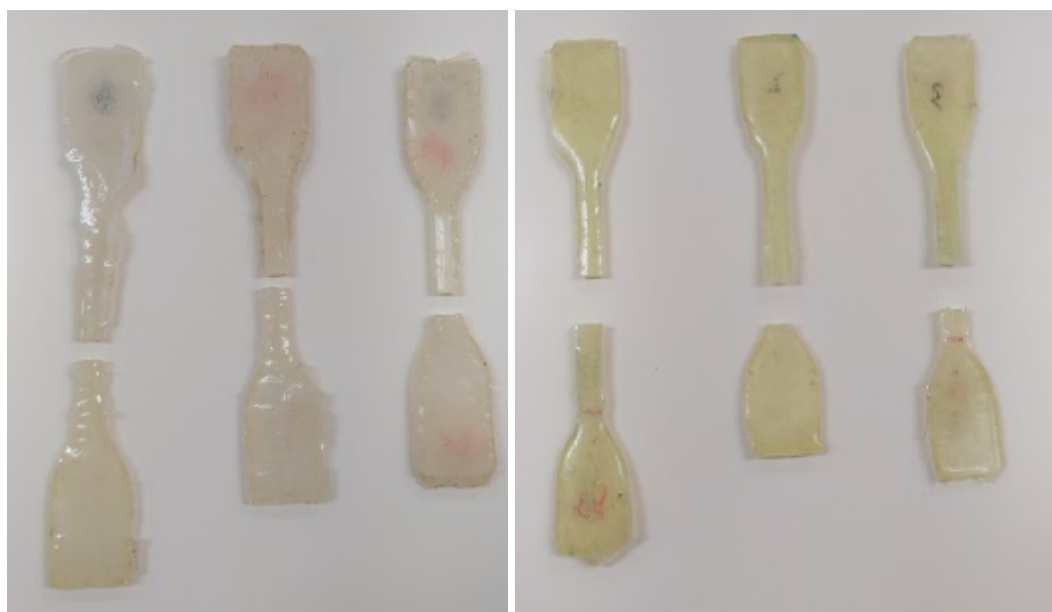
O ensaio de tração foi realizado usando como base a norma ASTM D638, contudo, tendo em mente a sensibilidade à temperatura que as amostras apresentam, buscou-se realizar o ensaio em uma temperatura de cerca de 23°C (as amostras foram deixadas durante 1 dia sob ar condicionado). Experimentalmente, determinou-se que a velocidade de deslocamento de 500 mm/min seria adequada para ensaiar as amostras. A máquina de ensaios universal utilizada pode ser observada na Figura 12. Os corpos de prova fraturados após o ensaio podem ser observado na Figura 13.

Figura 12 - Máquina de ensaios universal



Fonte: Autoria própria (2023)

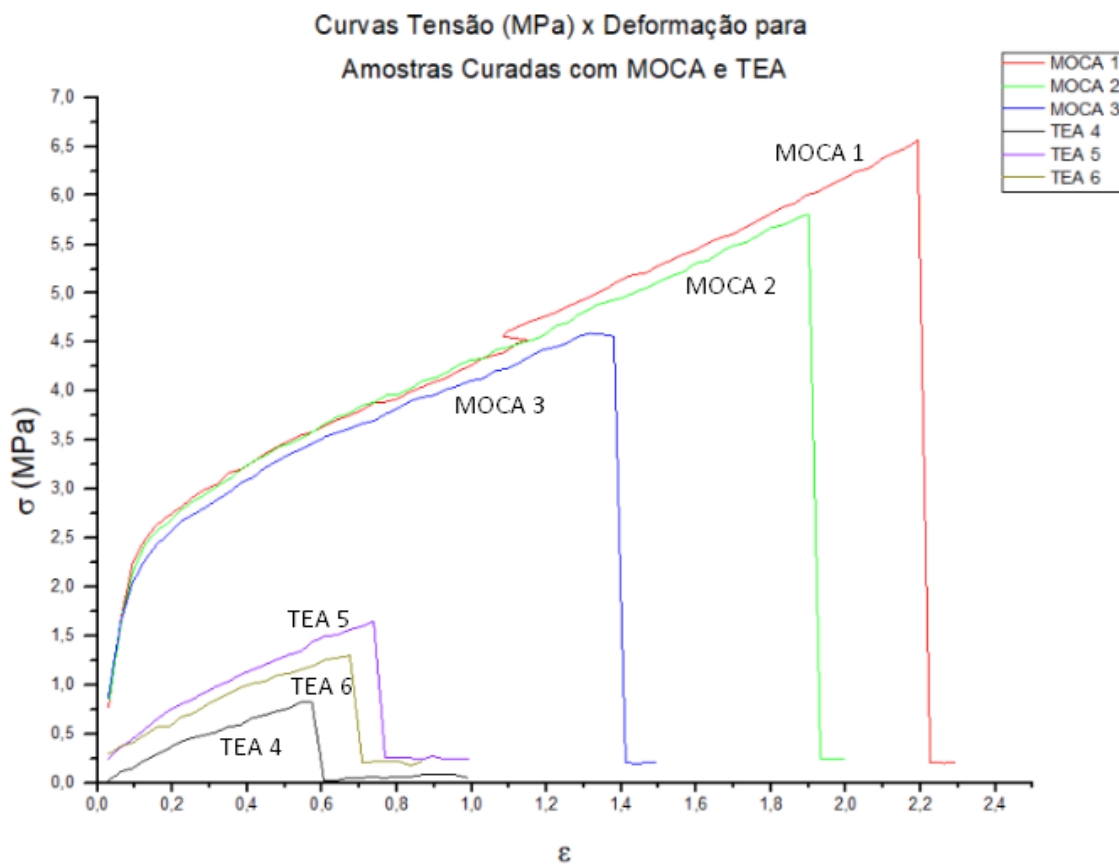
Figura 13 - Corpos de prova após ensaio de tração (TEA à esquerda e MOCA à direita)



Fonte: Autoria própria (2023)

Foram realizados ensaios para 3 amostras de elastômero curado com MOCA, dos corpos de prova do tipo 4 e 3 amostras do elastômero curado com TEA (foram utilizados os corpos de prova também do tipo 4). Os dados de carga e variação de comprimento foram então tratados e obtiveram-se os dados de tensão e deformação. A curva tensão x deformação para as 6 amostras ensaiadas é mostrada na Figura 14.

Figura 14 - Curva tensão x deformação para as 6 amostras



Fonte: Autoria própria (2023)

Com base nos pontos da curva tensão x deformação, tem-se as propriedades obtidas para cada amostra mostradas na Tabela 2, e os valores do módulo secante (E_s) do material, para diferentes valores percentuais aproximados de deformação, considerando os valores médios obtidos para as três amostras de cada tipo de elastômero, na Tabela 3.

Tabela 2 - Propriedades obtidas pelo ensaio de tração para cada amostra

Amostra	LRT (MPa)	ϵ máx	Elong. % Máx
MOCA 1	6,56	2,292	69,62
MOCA 2	5,81	1,999	66,66
MOCA 3	4,59	1,495	59,92
Desv. Pad. MOCA	0,994	0,403	-
TEA 4	0,83	0,992	49,79
TEA 5	1,65	0,992	49,80
TEA 6	1,3	0,87	46,52
Desv. Pad. TEA	0,441	0,070	-

Fonte: Autoria própria (2023)

Tabela 3 - Comparação entre os módulos secantes para diferentes valores percentuais aproximados de deformação para os dois materiais

Deformação (%)	E_s MOCA (MPa)	E_s TEA (MPa)
10	21,4 ± 1,5	3,60 ± 1,70
20	13,8 ± 0,56	2,91 ± 1,01
30	10,1 ± 0,34	2,57 ± 0,77
40	8,05 ± 0,22	2,31 ± 0,39
50	6,81 ± 0,28	2,07 ± 0,3

Fonte: Autoria própria (2023)

A variação de limite de resistência à tração (LRT) e sua deformação máxima para as amostras que foram curadas com o mesmo agente de cura não é muito significativa (desvio padrão de 0,994 MPa e 0,403 para o MOCA, e 0,441 MPa e 0,070 para a TEA), de modo que essa variação pode ser creditada à não homogeneidade entre as amostras e imperfeições nos corpos de prova, que podem levar à uma ruptura, como variação da espessura do corpo de prova, presença de bolhas e imperfeições na superfície.

Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado. O elastômero curado com MOCA apresentou LRT, módulo secante, e tenacidade superiores que no caso do TEA para todas as amostras.

Os maiores valores de LRT, módulo secante, deformação máxima e alongamento percentual máximo para o MOCA podem ser explicados pela sua

estrutura interna. Uma vez que a cura com MOCA confere uma estrutura bidimensional (devido à sua funcionalidade 2) que favorece a aproximação dos segmentos rígidos das cadeias e a intensificação das ligações de hidrogênio intermoleculares, conferindo resistência mecânica ao elastômero. Por outro lado, no caso da cura por TEA, que proporciona a formação de uma estrutura tridimensional (por conta da funcionalidade 3), onde a aproximação dos segmentos rígidos das cadeias não é tão intensa como no caso da cura com MOCA.

Observa-se também que a tenacidade do elastômero, inferida qualitativamente através da área abaixo das curvas, obtido a partir da cura com TEA é menor, o que reflete os efeitos da formação de uma rede polimérica tridimensional, que restringe o alcance do estiramento das moléculas.

6.1.2 Ensaio de dureza Shore A

O ensaio de dureza Shore A, frequentemente utilizado para medir a dureza de polímeros flexíveis, também foi realizado a fim de comparar essa propriedade para os elastômeros curados com MOCA e TEA, bem como porque esta propriedade se relaciona com a maciez e a possibilidade de uso para aplicações que exigem flexibilidade e acolchoamento. O durômetro utilizado no ensaio é mostrado na Figura 15.

Figura 15 - Durômetro Shore A utilizado



Fonte: Autoria própria (2023)

Foram realizadas 7 medidas de dureza para cada uma das duas amostras de elastômero (uma curada com MOCA e outra com TEA). Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 - Medidas de dureza Shore A para amostras curadas com MOCA e TEA

Medida	MOCA1	MOCA2	TEA1	TEA2
1	66	62	39	37
2	64	62	37	40
3	66	66	36	36
4	64	65	37	36
5	60	63	34	38
6	63	59	39	38
7	62	61	38	37
Média Amostra:	63,6	62,6	37,1	37,4
Média:	63,1 ±		37,3 ±	
	2,2		1,5	

Fonte: Autoria própria (2023)

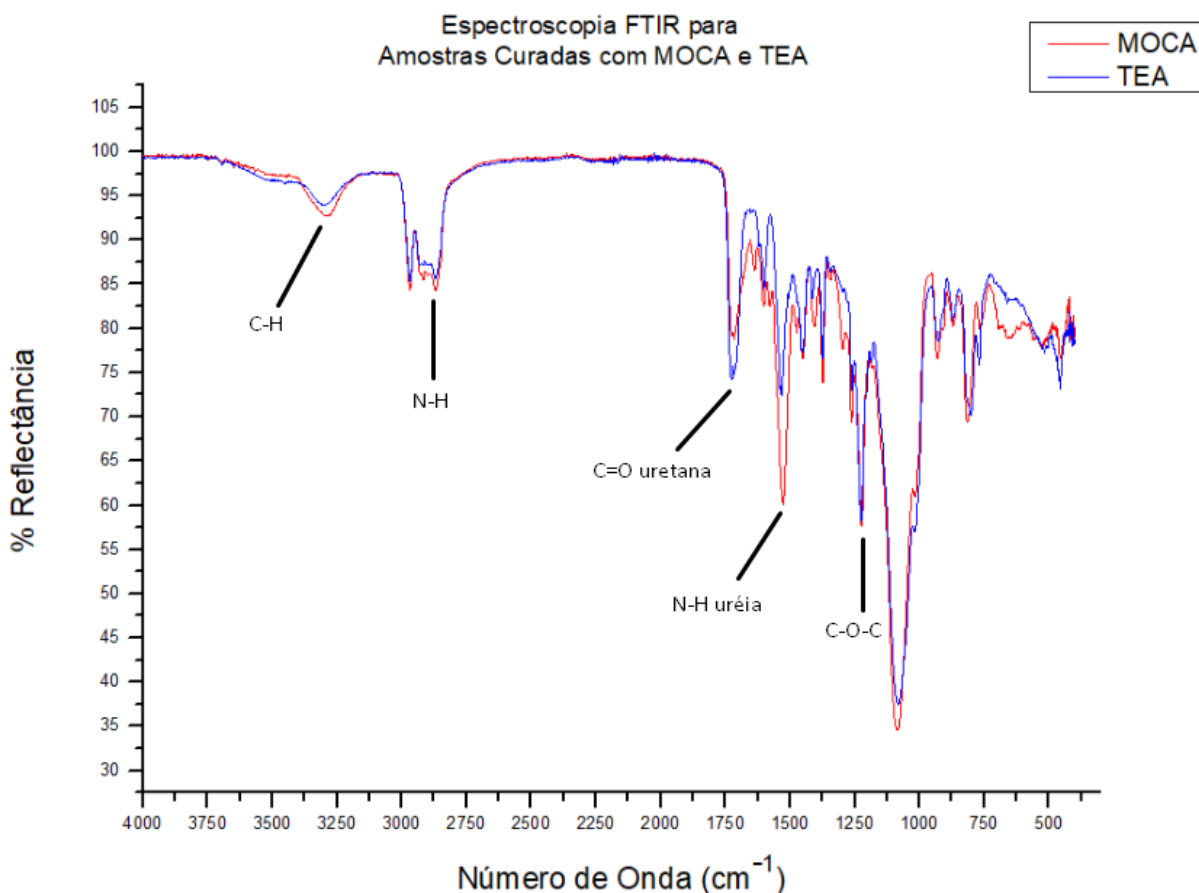
A dureza Shore A média encontrada para o polímero curado com MOCA foi significativamente maior que para o caso do uso de TEA. A estrutura interna desses dois materiais mais uma vez explicam este resultado: assim como os *hard segments* encontrados no MOCA conferem a ele uma maior resistência à tração e módulo elástico, eles também conferem uma maior dureza. Desta forma, apesar de apresentar estrutura tridimensional de ligações primárias, a aproximação entre os segmentos rígidos no caso da cura com TEA não ocorre em escala o suficiente para conferir uma dureza mais elevada, como no caso da cura com MOCA.

6.2 Análise instrumental

6.2.1 FTIR

Foram utilizadas amostras do polímero curado com MOCA e com TEA para realizar a espectroscopia de infravermelho (FTIR), de modo a ser possível realizar inferências sobre os grupos funcionais presentes nos dois materiais. O modo de análise foi por reflectância, e utilizando os dados de porcentagem de reflectância e número de onda foram obtidos os espectros para ambas as amostras. O espectro de infravermelho para os dois casos podem ser observados na Figura 16.

Figura 16 - Espectro de infravermelho para amostras curadas com MOCA e TEA



Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando o espectro no infravermelho para ambas as amostras, percebe-se que existem alguns picos característicos de elastômeros de PU onde ambos os materiais apresentam picos de intensidades semelhantes. Contudo, há especialmente duas regiões (fora as regiões de baixo número de onda) em que há uma considerável diferença entre as intensidades dos picos. De acordo com Ramôa (2011) e Felisberti; Almeida (2021), as regiões de alto número de onda apresentam a ligação N-H e C-H respectivamente nos valores de número de onda próximos a 3300 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} . Estes picos em intensidades próximas são justificados pois ambos os materiais apresentam, por conta de sua composição, quantidades similares de ligações C-H e N-H, apesar de ser possível perceber uma intensidade ligeiramente maior no pico referente à ligação N-H no caso da cura com MOCA, já que este extensor de cadeia apresenta como sítios ativos grupos NH_2 , conferindo uma quantidade de ligações N-H ligeiramente maior em relação ao material curado com TEA.

Ainda em relação aos picos de intensidades similares, é possível observar que o pico situado em aproximadamente 1200 cm^{-1} indica que os materiais apresentam quantidades parecidas de ligações C-O-C (grupo éter), onde nesta ligação o átomo de oxigênio atua como um agente flexibilizante. Sendo este grupo éter proveniente da própria composição do pré-polímero de TDI, é justificado que ambos os materiais apresentem picos de intensidades muito próximas para este grupo funcional.

Em relação aos picos de intensidade discrepante, pode-se citar principalmente dois: o localizado em cerca de 1700 cm^{-1} e o que se encontra por volta de 1500 cm^{-1} . De acordo com a literatura mencionada, o pico de cerca de 1700 cm^{-1} corresponde à ligação C=O uretana, o que vai de acordo com o esperado, visto que a amostra curada com TEA apresenta um pico mais intenso nessa região, e a cura com trietanolamina tipicamente apresenta ligações uretana em maior quantidade. Já em relação ao pico localizado em cerca de 1500 cm^{-1} tem-se a correspondência com a ligação N-H ureia, o que também entra de acordo com o que se esperava, visto que nesta região o pico apresentado pela amostra curada com MOCA é de maior intensidade, sendo que a cura com MOCA apresenta tipicamente maior quantidade de ligações ureia.

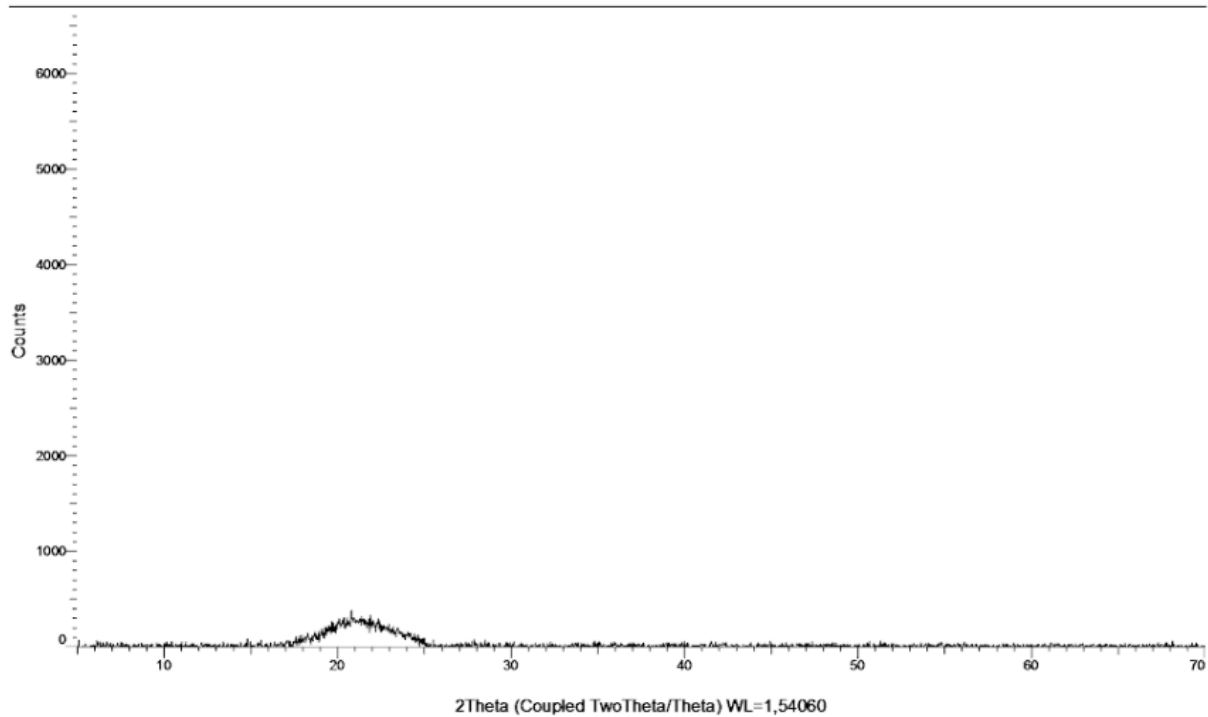
Desta forma, é possível constatar, pela análise por FTIR das duas amostras, que ambas apresentam picos comuns de elastômeros de PU. Contudo, sendo o principal diferencial entre elas em termos de ligações a ligação uretana na cura com TEA e ligação ureia na cura com MOCA, o espectro no infravermelho consta uma distinção bem clara em termos de proeminência de cada tipo de ligação característica para cada amostra, sendo que os resultados apontam uma maior quantidade de cada tipo de ligação de acordo com o que é indicado pela literatura.

6.2.2 Difração de raios-X (DRX)

Foi realizada análise por difração de raios X (DRX) a fim de obter informações sobre o nível de ordenamento da estrutura interna do polímero curado com cada extensor de cadeia. Os espectros de DRX para o elastômero curado com cada tipo de extensor de cadeia são mostrados nas Figuras 17 (MOCA) e 18 (TEA). As análises foram feitas com um intervalo de 2θ de 5° a 70° , com incremento de ângulo de $0,03^\circ/\text{s}$.

Figura 17 - Espectro por DRX para a amostra curada com MOCA

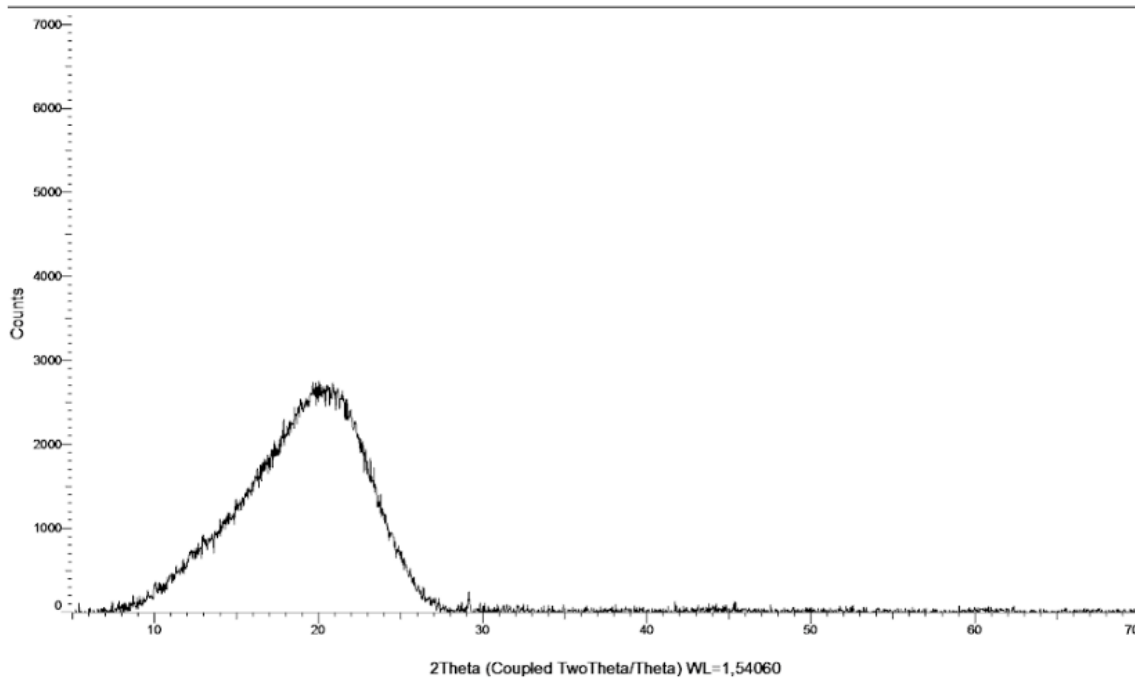
MOCA (Coupled TwoTheta/Theta)



Fonte: Autoria própria (2023)

Figura 18 - Espectro por DRX para a amostra curada com TEA

TEA (Coupled TwoTheta/Theta)



Fonte: Autoria própria (2023)

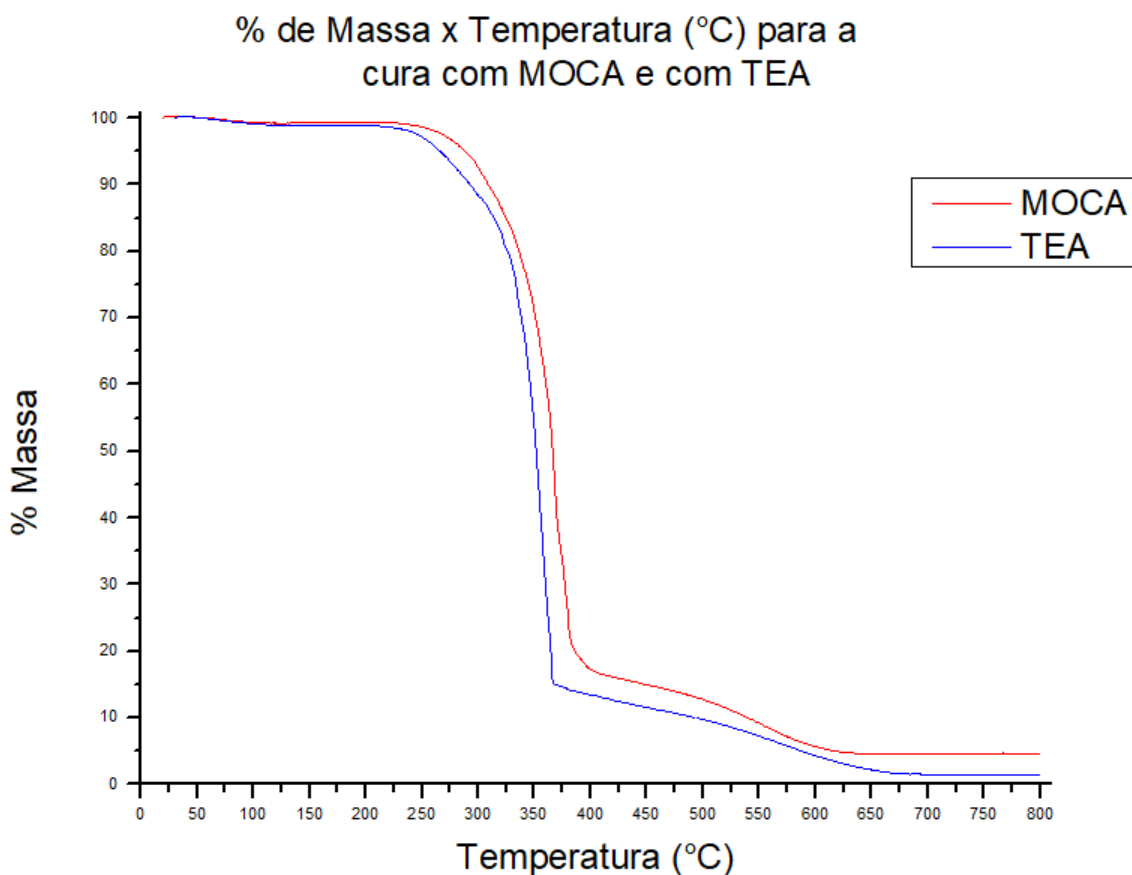
O espalhamento de raios-X para os dois materiais gera um padrão típico de materiais amorfos, com a presença de um halo alargado por volta de $2\theta = 20^\circ$. De acordo com Bates e colaboradores (2006), um halo amorfo pode estar relacionado com qualquer quantidade de fases amorfas ou desordenadas, podendo variar de uma fase nanocristalina desordenada a vítrea ou amorfa. Contudo, é possível observar algumas diferenças entre esses halos, uma vez que o halo correspondente ao MOCA é mais suave, menos amplo e com intensidade significativamente menor que o halo referente à TEA.

O halo da amostra curada com TEA é mais agudo em relação ao halo na cura com MOCA. Byrne e colaboradores (1991) discutem que isto pode ser devido a um pico de origem paracristalina ou cristalina, com unidades cristalinas de tamanho reduzido, pequeno e muito agudo, superposto em um pico amorfo, mais arredondado. Neste sentido, supõe-se que este pico esteja relacionado à microfase de segmentos rígidos. Resultados semelhantes a esses foram obtidos nos trabalhos de Siegmann e Cohen (1987). Os resultados do espalhamento de raios X indicam que unidades cristalinas pequenas e imperfeitas se formam por segmentos rígidos do elastômero, onde pode-se supor que a possibilidade de microsegregação de fases no material explique a diferença de amplitude e intensidade dos halos no espectro das duas amostras.

Lei e colaboradores (2017) sustentam que quanto mais segmentos rígidos dispersos na matriz flexível, mais difícil se torna o movimento dos segmentos flexíveis, reduzindo o grau de segregação das microfases. Neste sentido, as regiões paracristalinas seriam ordenadas (porém não cristalinas), de domínios de segmentos rígidos.

6.2.3 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria (TGA) foi realizada para ambos os materiais (curado com MOCA e curado com TEA), com atmosfera de nitrogênio, taxa de fluxo de gás de 50 mL/min. A massa inicial das amostras curadas com MOCA e TEA foi, respectivamente, de 6,845 mg e 8,173 mg. O intervalo de temperatura usado foi da faixa de 20 °C a 800 °C. A curva TGA obtida com o experimento pode ser observada na Figura 19.

Figura 19 - Curva TGA para amostras curadas com MOCA e TEA

Fonte: Autoria própria (2023)

Analisando a curva da Figura 19 é possível observar que, com o aumento da temperatura, a perda de massa da amostra curada com MOCA é menor (sua porcentagem de massa é maior que a do material curado com TEA), sendo que este comportamento se mantém constante durante todo o experimento. O intervalo de temperatura da faixa de 250 °C até quase 400 °C mostra uma perda de massa muito maior para ambos os materiais, em relação aos outros intervalos de temperatura.

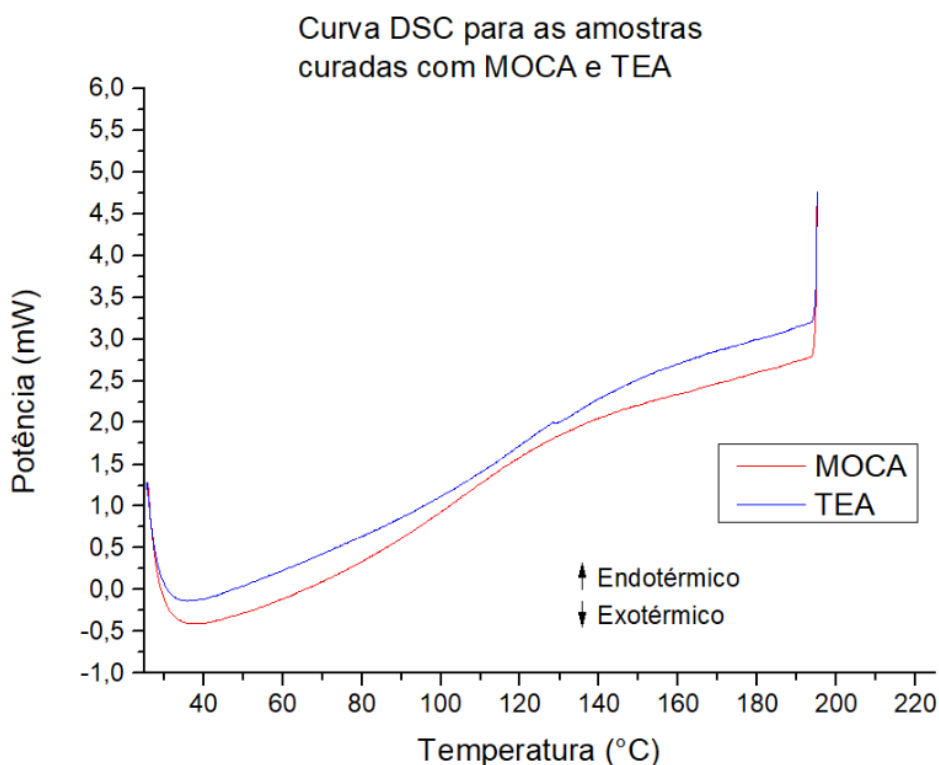
Esta perda maior de massa pode ser devido ao rompimento de ligações dos materiais por conta da energia fornecida a eles. Observando que, neste intervalo de temperatura de maior degradação, há constantemente uma maior perda de massa para o curado com TEA do que para o curado com MOCA, pode-se inferir que as ligações que estão sendo quebradas nestas temperaturas são referentes ao extensor de cadeia. Deste modo, a maior ou menor intensidade da ligação gerada pelo extensor de cadeia irá determinar uma menor ou maior perda de massa correspondente com o aquecimento.

Tendo o material curado com MOCA a presença de uma estrutura bidimensional de *hard segments*, tendo-se ligações secundárias de ponte de H, onde estes segmentos rígidos estão mais próximos e conferem, portanto, ligações mais intensas, é possível explicar, por conta deste fato, a razão pela qual ele apresenta uma perda de massa para mesmas temperaturas menor que o material curado com TEA, que apresenta estrutura tridimensional de ligações covalentes predominantemente, mas que possui um maior afastamento e menos intensidade de ligação dos grupos que geram segmentos rígidos em sua estrutura. Desta forma, é possível explicar a provável razão pela qual a amostra curada com MOCA apresentou durante todo o experimento, mas principalmente durante o intervalo de temperatura de maior taxa de perda de massa, uma perda de massa por conta de quebra de ligações menor que a amostra curada com TEA.

6.2.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi realizada para ambos os materiais (curado com MOCA e curado com TEA), com atmosfera de nitrogênio, taxa de fluxo de gás de 50 mL/min. A massa inicial das amostras curadas com MOCA e TEA foi, respectivamente, de 4,200 mg e 3,800 mg. O intervalo de temperatura usado foi da faixa de 25°C a 210°C. Foram realizados dois ciclos de aquecimento. A curva DSC obtida com o experimento pode ser observada na Figura 19.

Figura 20 - Curva DSC para amostras curadas com MOCA e TEA



Fonte: Autoria própria (2023)

De acordo com as curvas de DSC de ambos os materiais e com base na curva de TGA da Figura 18, por conta da temperatura (máxima de cerca de 210 °C) as amostras não devem ter sofrido considerável degradação pelo aquecimento na análise DSC. Contudo, é possível observar que ambas as amostras apresentam uma região de aumento gradual do fluxo de calor de fenômeno endotérmico que, em até cerca de 120 °C, pode indicar uma região de temperaturas onde os elastômeros estão sofrendo amolecimento de suas cadeias.

Comparando as curvas de DSC de ambas as amostras, é possível perceber que o material curado com TEA apresenta uma energia associada ao amolecimento de cadeias maior que a amostra curada com MOCA, indicando então que para este fenômeno, a cura com TEA faz com que seja necessária mais energia para que o amolecimento de cadeias ocorra. Este fato pode ser explicado pela maior funcionalidade da trietanolamina (trifuncional) em comparação ao MOCA (bifuncional), já que esta maior funcionalidade gera um rede tridimensional mais complexa, o que acaba por requerer mais energia para que o amolecimento das cadeias ocorra.

7 PROSPECÇÃO DE APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

Como discutido anteriormente e com base nas ideias de Petrović e Ferguson (1991), o elastômero de poliuretana curado com MOCA é tradicionalmente usado na indústria para diversas aplicações em que se requer uma boa resistência à abrasão e ainda assim uma boa característica de absorção de impacto/acolchoamento. Neste sentido, o cerne da comparação entre a cura com MOCA e com trietanolamina se pauta nas aplicações industriais/tecnológicas em que seria interessante a substituição do elastômero curado com MOCA pelo curado com TEA.

É válido ressaltar que a comparação que será feita a seguir leva em consideração apenas as propriedades mecânicas dos materiais, como a resistência do material, embasando-se nos dados fornecidos pelo ensaio de tração, e principalmente pelos dados obtidos no ensaio de dureza Shore A, sendo que esta propriedade é a que mais confere informações sobre a resistência à abrasão, possibilidade de absorção de impacto e acolchoamento do material. Sendo assim, não serão levadas em consideração questões como a logística de produção em escala industrial de ambos os materiais, questões de custo e de impacto ambiental, sendo possível que estes fatores sejam considerados em estudos futuros, de modo a fornecer mais base para a análise da substituição do agente de cura tradicionalmente usado (MOCA) pela trietanolamina.

7.1 Cilindros de *off-set*

Cilindros de *off-set* são muito utilizados em processos de impressão em grande escala. Por exemplo, a indústria de impressão de jornais requer uma grande quantidade diária de impressão para atender à sua demanda.

Contudo, sendo feitos de material metálico, estes cilindros, apesar de apresentar portanto uma boa resistência à abrasão, acabam por aumentar as chances de dano ao papel que será impresso. Por outro lado, é necessário que, para esta aplicação, o material a ser utilizado apresente uma boa resistência, de modo a também não sofrer dano considerável durante sua vida útil.

Assim, o uso de elastômeros de PU é interessante, já que apesar de sua boa resistência à abrasão, sua dureza não é tão elevada quanto a maioria dos materiais metálicos, de forma que apresente menos risco ao papel. Neste sentido, o elastômero de PU curado com trietanolamina torna-se um material candidato à essa

aplicação, já que consegue em certa medida apresentar boa resistência à abrasão, característica típica deste dos elastômeros de PU, mas ainda ter uma dureza suficiente baixa e bom acolchoamento para não apresentar tanto risco ao papel que será impresso.

7.2 Revestimento para rodas de equipamentos de transporte

Ao se tratar de equipamentos de transporte, há uma questão de engenharia muito comum: o balanceamento entre a boa resistência das rodas, para aguentarem a carga a ser transportada, e o devido acolchoamento destas para que não danifiquem o piso. Tomando o exemplo das empilhadeiras, que devem transportar cargas elevadas frequentemente, rodas metálicas podem ser uma alternativa para aguentar melhor a carga, contudo, sua alta dureza, aliada à carga suportada, facilitam que o piso seja danificado.

Neste cenário, mais uma vez é possível considerar os elastômeros de poliuretano como alternativa. O revestimento com estes elastômeros permite que se mantenha uma boa resistência à abrasão, de modo que as rodas do equipamento não sejam muito danificadas, mas ainda age no sentido de danificar menos o piso, por conta de sua melhor característica de acolchoamento.

O elastômero curado com trietanolamina torna-se, então, uma boa alternativa em termos de propriedades mecânicas, já que apresenta, como os demais elastômeros de PU, boa resistência à abrasão, mas possui uma dureza menor que o material curado com MOCA, tradicionalmente usado na indústria, aliando assim proteção para as rodas e menor desgaste para o piso.

7.3 Suspensão de carros de pequeno e médio porte

Com base nas ideias de Silencio (2021), uma outra aplicação onde o elastômero curado com TEA é uma opção a ser considerada é como componente do sistema de suspensão de carros de pequeno e médio porte. A dureza relativamente menor do material curado com TEA permite que ele apresente uma capacidade de absorção de impacto maior, o que para esta aplicação é fundamental.

Além disso, sua boa resistência ao desgaste confere durabilidade ao componente, e a resistência a componentes químicos, como óleos, típica dos elastômeros de PU, é uma característica muito interessante, já que nesta aplicação a exposição a agentes químicos é de considerável probabilidade.

É interessante ressaltar que estes polímeros possuem propriedades mecânicas muito sensíveis à temperatura, ou seja, considerações de engenharia sobre a temperatura do ambiente onde o componente seria usado devem ser feitas, já que um aumento de sua temperatura pode reduzir sua rigidez, por exemplo, o que pode acarretar em consequências para a proteção do componente.

7.4 Solas de sapatos/tênis

Na indústria de sapatos e tênis, o material utilizado na sola destes produtos é muito importante, visto que este componente é responsável por dar segurança e conforto ao usuário, bem como mais durabilidade ao sapato.

Tradicionalmente, o uso de borrachas e outros elastômeros é comum na fabricação deste tipo de componente, apesar de molas metálicas também serem utilizadas para a maior resistência ao impacto.

É, portanto, possível considerar o elastômero de PU curado com TEA para este fim, já que ele confere a boa resistência ao desgaste, para a maior durabilidade do material, bem como a sua relativamente baixa dureza, que permite que ele forneça bom acolchoamento e conforto ao usuário, porém ainda propiciando boa segurança a este.

7.5 Vedações

Vedações são componentes de engenharia muito utilizados, e na maioria das vezes devem resistir bem a compressões aplicadas, bem como a agente químicos que entram em contato com este componente.

Neste sentido, conforme já discutido, os elastômeros são o principal tipo de material usado para este fim. Buscando aliar boa absorção de impacto (bem como uma boa resiliência) e boa resistência química, o uso do elastômero de PU curado com trietanolamina pode ser uma opção viável para vedações.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo realizado buscou comparar algumas propriedades e características de dois elastômeros de poliuretana distintos, um curado com MOCA e outro com trietanolamina. Os ensaios mecânicos de resistência à tração e dureza Shore A indicam que a cura do polímero com MOCA confere uma maior resistência à tração ao material, bem como um maior módulo, o que indica uma maior rigidez do elastômero, além de uma maior dureza.

A análise por FTIR permitiu observar, através de diferentes picos, a presença de grupos uretana e uréia que diferenciam o material curado com trietanolamina e curado com MOCA.

As amostras apresentaram espectros gerados pelo espalhamento de raios X diferentes, com o halo amorfo da amostra curada com MOCA sendo menos intenso e mais estreito que o halo amorfo da amostra curada com TEA. Conforme a literatura sugere - que um maior número de segmentos rígidos reduz a mobilidade dos segmentos flexíveis - o uso de TEA gera numericamente mais segmentos rígidos (por conta de sua maior funcionalidade), o que faz com que haja uma menor segregação das microfases de segmentos rígidos, de origem paracristalina. Deste modo, obteve-se um pico mais agudo e largo para a amostra curada com TEA, possivelmente em virtude dos motivos citados.

As análises térmicas (TGA e DSC) indicam que o elastômero curado com MOCA de fato possui uma maior intensidade em seus grupos que geram segmentos rígidos, visto que ele apresenta uma perda de massa relativamente menor. Além disso, é possível constatar que, pela maior funcionalidade da TEA, e conseqüentemente maior complexidade da estrutura interna, o sistema curado com este extensor de cadeia acaba por requerer mais energia para o amolecimento das cadeias.

Em suma, os estudos feitos permitem constatar que a cura com MOCA gera um material que apresenta maior resistência mecânica, bem como segmentos rígidos mais intensos. Contudo, em termos de características de acolchoamento, principalmente pelas informações obtidas pelo ensaio de dureza Shore A, há fortes indícios de que a cura com trietanolamina gera um elastômero que apresenta uma maciez menor que no caso da cura com MOCA, apesar de suas propriedades menores. Essa característica de mais maciez e menos rigidez pode ser interessante

para diversas aplicações industriais, como cilindros de *off-set*, revestimento de rodas de equipamentos de transporte, solado de sapatos/tênis, dentre outras, de maneira que seja possível investigar mais a fundo a viabilidade da troca do MOCA, que é um agente de cura tradicionalmente usado na indústria de elastômeros de poliuretana, pela trietanolamina, mesmo se obtendo materiais de menores propriedades mecânicas, contudo tendo essa característica compensada pela maior maciez e característica de acolchoamento.

9 SUGESTÕES DE ESTUDOS FUTUROS

Como sugestão para futuros estudos, sugere-se que seja feita análise por DRX de pequeno ângulo, cercado a região de 20° , nos elastômeros em questão, a fim de se aprofundar e testar as hipóteses discutidas na seção “6.2.2 Difração de raios X (DRX)”.

Além disso, sugere-se que seja feito um estudo, através da análise por DSC, acerca da T_g dos materiais estudados utilizando nitrogênio líquido, de modo que informações mais apuradas e precisas possam ser coletadas.

REFERÊNCIAS

- AKINDOYO, J., *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications – a review. **Royal Society of Chemistry**, Londres, v. 6, p. 114453-114482, novembro, 2016.
- ASENSIO, M., *et al.* Tunable structure and properties of segmented thermoplastic polyurethanes as a function of flexible segment. **Polymers**, vol. 11, p. 1910, 2019.
- BATES, S. *et al.* Analysis of amorphous and nanocrystalline solids from their X-ray diffraction patterns. **Pharmaceutical Research**, vol. 23, n. 10, 2006.
- BYRNE, C. A.; DESPER, R.; MEAD, J. Structure property relationship of aliphatic polyurethane elastomers prepared from CHDI. U. S. **Army Materials Technology Laboratory**, Report nº MTL TR 91-26, 1991.
- CLEMITSON, I. **Castable Polyurethane Elastomers**. Flórida: CRC Press, 2008.
- CROMPTON. **Types of Adiprene L, M and LW**. Middlebury. 10 p. Disponível em: <<http://www.westcoastpolychem.com/Website%20PDF/Cast%20PU/Adiprene%20L,M,LW%20Composite.pdf>>. Acesso em 29/05/2023.
- DAS, A.; MAHANWAR, P. A brief discussion on advances in polyurethane applications. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, China, v. 3, p. 93-101, julho, 2020.
- DOST, A.; STRAUGHAN, J.K.; SORAHAN, T. Cancer incidence and exposure to 4,4'-methylenebis-ortho-chloroaniline (MbOCA). **Occupational Medicine**, 59: 402-405, 2009.
- FELISBERTI, M.; ALMEIDA, F. Síntese de Elastômeros Termoplásticos Poliuretânicos Baseados em Fontes Renováveis via Polimerização Mediada por Ligações Ureia Dinâmicas. *In*: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA Unicamp, 29, 2021, Campinas. **Anais**. Campinas: Unicamp, 2021. 1 - 5.
- HAMESTER, L.; SANTANA, R.; FORTE, M. **Pré-polímeros de PU de alta funcionalidade a partir de poliésteres de diol**. *In*: Congresso Brasileiro de Polímeros. nº 10. 2009, Foz do Iguaçu. **Anais**. Foz do Iguaçu: Editora ABPol.
- IONESCU, M. **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes**. 2 ed. Reino Unido: Smithers Information, 2016.
- KUMAGAI, S., *et al.* Effects of hard- and soft-segment composition on pyrolysis characteristics of MDI, BD, and PTMG-based polyurethane elastomers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. Países Baixos. v. 126, p. 337-345, julho, 2017.
- LEI, W., *et al.* Thermal properties of polyurethane elastomer with different flexible molecular chain based on para-phenylene diisocyanate. **Journal of Materials Science & Technology**, vol. 33, p. 1424 - 1432, 2017.

MARQUES, J. **Avaliação da Influência da Quantidade de Extensor de Cadeia nas Propriedades Mecânicas do Poliuretano**. 2018. 45 f. Projeto de Pesquisa do Trabalho de Diplomação - Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

NASCIMENTO, N. **Polimorfismo nos Complexos de Trietanolamina dos Metais do Quarto Período**. 2012. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2012.

PACHECO, M., *et al.* Efeito da Concentração de Segmentos Rígidos nas Propriedades Físico-mecânicas, Químicas e na Morfologia de Elastômeros Microcelulares de Poliuretano. **Polímeros**, Caxias do Sul, v. 17, p. 234-239, setembro, 2007.

PACHECO, M. **Síntese e caracterização de elastômeros microcelulares de poliuretano**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) - Programa de Mestrado em Materiais. Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2006.

PEQUENO, L. **APLICAÇÃO DO ADESIVO POLIURETANO MONOCOMPONENTE NA INDÚSTRIA AUTOMOTIVA**. 2021. 33 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química). Centro Universitário Sagrado Coração, Bauru, 2021.

PERES, F.M. **Tecnologia das poliuretanas**. Apostila. UTFPR, 2018.

PETROVIĆ, Z; FERGUSON, J. Polyurethane elastomers. **Progress in Polymer Science**, Reino Unido, v. 16, p. 695-836, outubro, 1991.

PRISACARIU, C.; SCORTANU, E. Influence of the type of chain extender and urethane group content on the mechanical properties of polyurethane elastomers with flexible hard segments. **High Performance Polymers**, Reino Unido, v. 23, p. 308-313, maio, 2011.

RAMÔA, S. **Preparação e caracterização de compósitos de poliuretano termoplástico com negro de fumo condutor e nanotubos de carbono**. 2011. 140 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

RYSZKOWSKA, J.; WASNIEWSKI, B. Quantitative description of the morphology of polyurethane nanocomposites for medical applications. **Materials Characterization**. Estados Unidos. v. 72, p. 377-386, junho, 2011.

SAVIOLI, M. **Síntese e caracterização de um pré-polímero de uretano fundido confeccionado com polioliol de origem vegetal e avaliação das propriedades mecânicas**. 2022, 69 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais. Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2022.

SILENCIO, T. R., *et al.* POLIURETANO: ESTUDO DAS APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA AUTOMOBILÍSTICA: Fabricação de componentes automotivos. **Revista Pesquisa E Ação**, v.7, 115-127, dezembro, 2021.

SONNENSCHNEIN, M.F. **Polyurethanes**: science, technology, and trends. New Jersey: John Wiley & Sons, 2015.

SZYCHER, M.; **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. 2ª. Ed. Boca Raton: CRC Press, 2013.