

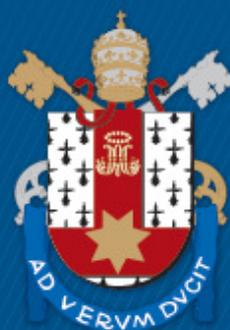
FACULDADE DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

GRAZIELLA KASSICK SAFT

**POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS: EFEITO DE DIFERENTES PROCESSOS DE SÍNTESE
NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E REOLÓGICAS**

Porto Alegre
2017

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS: EFEITO DE DIFERENTES
PROCESSOS DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,
MECÂNICAS E REOLÓGICAS**

GRAZIELLA KASSICK SAFT
TECNÓLOGO EM GESTÃO AMBIENTAL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Março, 2017



**POLIURETANOS TERMOPLÁSTICOS: EFEITO DE DIFERENTES
PROCESSOS DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS,
MECÂNICAS E REOLÓGICAS**

GRAZIELLA KASSICK SAFT

TECNÓLOGO EM GESTÃO AMBIENTAL

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). ROSANE ANGÉLICA LIGABUE

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Março, 2017



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

FACULDADE DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

POLIURETANOS TÉRMOPLÁSTICOS: EFEITO DE DIFERENTES PROCESSOS DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES TÉRMICAS, MECÂNICAS E REOLÓGICAS

CANDIDATA: GRAZIELLA KASSICK SAFT

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA

**DR. FERNANDO DAL PONT MORISSO - MESTRADO PROFISSIONAL EM
TECNOLOGIA DE MATERIAIS E PROCESSOS INDUSTRIAIS - UNIVERSIDADE
FEEVALE**

DR. MARCUS SEFERIN - DO PGETEMA/FENG - PUCRS

PUCRS

Campus Central

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br

www.pucrs.br/feng

“A consciência da complexidade nos faz compreender que não poderemos escapar jamais da incerteza e que jamais poderemos ter um saber total: 'a totalidade é a não verdade'.”

(Edgar Morin)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora orientadora Dr^a Rosane Angélica Ligabue, por toda a ajuda e pelas elucidações ao longo do desenvolvimento deste projeto, pela disponibilidade e solicitude que se mostraram muito antes de se tornar minha orientadora deste programa de mestrado.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, cujo trabalho nas disciplinas contribuiu e contribui com o andamento e enriquecimento de minha formação, muito obrigada.

Agradeço ao Grupo FCC, do qual tenho o privilégio de fazer parte como funcionária e no qual desenvolvo parte deste trabalho. Aos colegas do Grupo, com os quais tenho a oportunidade de trabalhar, dividir conquistas, expandir meus conhecimentos e minha maneira de pensar a cada dia.

Agradeço à HP e CAPES, pela bolsa de estudos concedida, que me permitiu ingressar neste programa de pós-graduação. Por fim, agradeço a toda a secretaria, funcionários e colegas do PGETEMA. Foi uma honra poder ter conhecido todos vocês.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE QUADROS.....	12
LISTA DE EQUAÇÕES.....	13
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	14
LISTA DE UNIDADES	16
RESUMO.....	17
ABSTRACT.....	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos específicos.....	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. Poliuretanos termoplásticos.....	23
3.2. Isocianatos e Polióis	27
3.3. Métodos de síntese de poliuretanos termoplásticos.....	30
3.4. Comportamento reológico dos polímeros.....	34
3.5. Comportamento morfológico dos poliuretanos termoplásticos	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1. Definição da fórmula padrão	46
4.2. Síntese do TPU	46
4.2.1 Processo A – Pré-polímero ou duas etapas	47
4.2.2 Processo B – <i>One Shot Process</i> ou uma etapa	48
4.3. Preparação de corpos-de-prova.....	49
4.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	50
4.5. Propriedades morfológicas	50

4.6. Cromatografia por permeação em gel (GPC)	51
4.7. Propriedades reológicas	51
4.8. Propriedades térmicas	52
4.9. Propriedades mecânicas.....	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1. Caracterização pela espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	57
5.2. Propriedades morfológicas	59
5.3. Cromatografia por permeação em gel (GPC)	61
5.4. Propriedades reológicas	63
5.5. Propriedades térmicas	69
5.7. Propriedades mecânicas.....	78
6. CONCLUSÕES	85
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89
ANEXO A	97
ANEXO B	98
APÊNDICE A	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação do grupo uretano.....	23
Figura 3.2. Separação de segmentos rígidos e flexíveis de poliuretanos	24
Figura 3.3. Reação genérica entre isocianato e composto com hidrogênio ativo	27
Figura 3.4. Reações de formação de grupos funcionais em poliuretanos.....	28
Figura 3.5. Reação genérica de formação do poliuretano a partir de Pré-polímero..	31
Figura 3.6. Reação genérica de formação do poliuretano a partir de <i>One Shot Process</i>	31
Figura 3.7. Polimerização por Pré-polímero (1) e <i>One Shot Process</i> (2)	32
Figura 3.8. Relação entre massa molar e índice NCO/OH do poliuretano	34
Figura 3.9. Comparação de crescimento molecular em polimerização radicalar, iônica e poliadição por pré-polímero	34
Figura 3.10. Principais fases em uma curva reológica	35
Figura 3.11. Correlação entre viscosidade a baixas taxas de cisalhamento e massa molar de um polímero	37
Figura 3.12. Principais correções matemáticas aplicadas aos valores de viscosidade aparente.	37
Figura 3.13. Representação da entrada de um polímero newtoniano (a) e não-newtoniano (b) em um capilar	39
Figura 3.14. Taxas de cisalhamento em diferentes processos de transformação.....	40
Figura 3.15. Representação da relação trigonométrica entre o módulo complexo (E^*), de armazenamento (E') e de perda (E''), com ângulo δ	41
Figura 3.16. Representação da morfologia de um TPU sólido e fundido	42
Figura 3.17. Representação do processo de <i>annealing</i> em TPU	43
Figura 4.1. Fluxograma das etapas desenvolvidas neste estudo.....	45
Figura 5.1. <i>Pellets</i> das amostras produzidas pelos processos A e B.....	56
Figura 5.2. Corpos-de-prova das amostras produzidas pelos processos A e B.....	56
Figura 5.3. Espectro de infravermelho das amostras de A e B de TPU antes e depois do tratamento térmico	58
Figura 5.4. Imagens de MEV das amostras A e B com e sem tratamento térmico ...	60
Figura 5.5. Distribuição de massas molares das amostras A e B.	62
Figura 5.6. Viscosidade e tensão aparentes em diferentes taxas de cisalhamento para as amostras A e B de TPU.....	64
Figura 5.7. Viscosidade e tensão em diferentes taxas de cisalhamento para as amostras A e B de TPU corrigidas para os modelos Weissenberg-Rabinowitsch e Bagley	64

Figura 5.8. Viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento para as amostras A e B de TPU corrigidas pelo modelo Carreau-Yasuda	65
Figura 5.9. Tensões normais em diferentes taxas de cisalhamento para as amostras A e B de TPU	67
Figura 5.10. Análise termogravimétrica da amostra A sem tratamento térmico	70
Figura 5.11. Análise termogravimétrica da amostra A com tratamento térmico	71
Figura 5.12. Análise termogravimétrica da amostra B sem tratamento térmico	72
Figura 5.13. Análise termogravimétrica da amostra B com tratamento térmico	72
Figura 5.14. Termograma da amostra A com e sem tratamento térmico (ciclo 1).....	75
Figura 5.15. Termograma da amostra B com e sem tratamento térmico (ciclo 1).....	76
Figura 5.16. Termograma da amostra A com e sem tratamento térmico (ciclos 2 e 3).....	76
Figura 5.17. Termograma da amostra B com e sem tratamento térmico (ciclos 2 e 3).....	77
Figura 5.18. Análise de DMA da amostra A com e sem tratamento térmico	79
Figura 5.19. Análise de DMA da amostra B com e sem tratamento térmico	79
Figura 5.20. Gráfico de tração das amostras A e B de TPU, com e sem tratamento térmico.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Energia coesiva de diferentes grupos orgânicos	25
Tabela 5.1. Determinação de massas molares e polidispersividade das amostras A e B.....	61
Tabela 5.2. Medidas de taxa de cisalhamento, tensão e viscosidade para a amostra A.....	68
Tabela 5.3. Medidas de taxa de cisalhamento, tensão e viscosidade para a amostra B.....	68
Tabela 5.4. Relação entre viscosidade mínima e máxima das amostras A e B	69
Tabela 5.5. Onset das amostras A e B com e sem tratamento térmico	73
Tabela 5.6. Entalpia de fusão e temperaturas de fusão cristalina e vítrea das amostras A e B.....	74
Tabela 5.7. Comparação de valores de temperatura de transição vítrea pelas técnicas de DSC e DMA.....	81
Tabela 5.8. Resultados de propriedades mecânicas das amostras A e B de TPU. ..	83

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Comparação entre TPUs base poliéster e poliéter.	26
Quadro 3.2. Velocidades de reação entre diferentes grupos com isocianato.	29
Quadro 3.3. Comparação entre polimerização em massa de processo contínuo e descontínuo.	33
Quadro 4.1. Especificações técnicas do Fortiprene [®] TPU 5127/D60.	46
Quadro 4.2. Especificações técnicas do difenilmetano diisocianato (MDI).	47
Quadro 4.3. Especificações técnicas do poli (adipato de butileno).	47
Quadro 4.4. Especificações técnicas do 1,4 – butanodiol.	47
Quadro 4.5. Principais parâmetros do processo de síntese por batelada (Pré-polímero).	48
Quadro 4.6. Principais parâmetros do processo de síntese por Processo contínuo.	49
Quadro 4.7. Especificações técnicas da injetora Himaco Actual 1100-410 LHN.	49
Quadro 4.8. Parâmetros de injeção do Fortiprene [®] TPU 5127/D60.	50
Quadro 4.9. Correções aplicadas à taxa de cisalhamento, tensão e viscosidade.	59
Quadro 4.10. Principais ensaios mecânicos avaliados nas amostras A e B.	54
Quadro 5.1. Resumo dos números de onda investigados nas amostras A e B de TPU antes e depois do tratamento térmico.	59

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3.1. Relação entre tensão, viscosidade e taxa de cisalhamento.....	35
Equação 3.2. Correção de Weissenberg-Rabinowitsch.	38
Equação 3.3. Correção de Bagley.....	38
Equação 3.4. Correção de Carreau-Yasuda.	38
Equação 3.5. Correção da Primeira Tensão Normal.....	38
Equação 3.6. Correção da Segunda Tensão Normal.....	39
Equação 3.7. Determinação do módulo de armazenamento (E').....	41
Equação 3.8. Determinação do módulo de perda (E'').....	41
Equação 3.9. Determinação do fator de perda (tan δ).	41

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Annealing	Tratamento térmico - Recozimento
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês, <i>American Society for Testing and Materials</i>)
ATR	Refletância total atenuada (do inglês, <i>Attenuated Total Reflectance</i>)
DMA	Análise dinâmico-mecânica (do inglês, <i>Dynamic mechanical analysis</i>)
DPC	Deformação permanente à compressão (do inglês, <i>Compression set</i>)
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (do inglês, <i>Differential scanning calorimetry</i>)
E*	Módulo complexo
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel (do inglês, <i>Gel Permeation Chromatography</i>)
MDI	Difenilmetano diisocianato (do inglês, <i>Methylene diphenyl diisocyanate</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
M _n	Massa molar numérica média
M _z	Massa molar Z média
M _w	Massa molar ponderal média
N ₂	Gás nitrogênio
NBR	Norma Brasileira Registrada

NCO	Grupo isocianato
OH	Grupo hidroxila
One Shot Process	Processo de polimerização em uma etapa
IR	Infravermelho
PU RIM	PU por moldagem por injeção reativa (do inglês, <i>Reaction Injection Moulding</i>)
R', R ₁ , R ₂ , R ₃	Radical
tan δ	Fator de perda
TDI	Tolueno diisocianato (do inglês, <i>Toluene diisocyanate</i>)
Tension set	Deformação permanente à tração
T _g	Temperatura de transição vítrea (do inglês, <i>Glass Transition</i>)
T _m	Temperatura de fusão cristalina (do inglês, <i>Melting Point</i>)
TPUs	Poliuretanos termoplásticos (do inglês, <i>Thermoplastic Polyurethane</i>)
η	Viscosidade
γ̇	Taxa de cisalhamento
σ	Tensão
σ ₀	Amplitude de tensão
ε ₀	Amplitude de deformação
δ	Ângulo de defasagem entre tensão e deformação
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
AFM	Microscopia de Força Atômica

LISTA DE UNIDADES

Percentual	%
Viscosidade	Pas, cP
Frequência	rad/s
Taxa de deformação	s ⁻¹
Concentração	ppm, mg KOH/g, mg/mL
Cor	APHA
Tempo	min, s
Energia de ligação	kJ/mol, kcal/mol
Massa molar	g/mol
Massa	kg, g ou mg
Taxa de produção	kg/h
Comprimento	mm, µm ou nm
Volume	cm ³ ou mm ³
Velocidade angular	RPM
Pressão	kgf/cm ² ou MPa
Força	N
Densidade	g/cm ³
Velocidade	mm/min
Taxa de aquecimento	°C/min
Tensão elétrica	kV
Taxa de fluxo	mL/min

RESUMO

SAFT, Graziella Kassick. **Poliuretanos termoplásticos: efeito de diferentes processos de síntese nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas.** Porto Alegre. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Poliuretanos termoplásticos (TPUs) são polímeros utilizados amplamente em diversas áreas, entre elas o mercado calçadista e de peças de engenharia. Podem ser sintetizados a partir de dois diferentes processos de polimerização, conhecidos como processo em uma etapa ou em duas etapas. Esses processos são capazes de influenciar o grau de separação de segmentos rígidos e flexíveis do material, bem como as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas. Este trabalho avaliou as propriedades morfológicas, reológicas, térmicas e mecânicas de TPUs, produzidos por uma (processo contínuo) e duas etapas (processo batelada), com e sem tratamento térmico. Como principais resultados, tem-se que o tratamento térmico exerceu grande influência nas propriedades térmicas e mecânicas, como aumento da cristalinidade, da estabilidade térmica e da melhora do desempenho mecânico, como resistência à abrasão, tração e rasgo. Além disso, o método de uma etapa levou à formação de um TPU com uma menor polidispersividade na distribuição de massa molar. A partir das variáveis analisadas, constatou-se que o método em uma etapa produziu um TPU com melhor separação segmentos rígidos e flexíveis. No entanto, o tratamento térmico aplicado à amostra produzida pelo método de duas etapas levou a uma melhora significativa do desempenho do material, no que se refere às propriedades térmicas e mecânicas.

Palavras-Chaves: Poliuretano termoplástico, Polimerização em uma etapa, Polimerização em duas etapas.

ABSTRACT

SAFT, Graziella Kassick. **Thermoplastic polyurethanes: effect of different synthesis methods in thermal, mechanical and rheological properties.** Porto Alegre. 2017. Master Thesis. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Thermoplastic polyurethanes (TPUs) are polymers which can be used widely in many fields, such as shoes industry and engineering parts. They can be produced by two different synthesis methods, known by one step process or two step one. These methods can influence the separation between hard and soft segments and also their morphological, rheological, thermal and mechanical properties. This work studied morphological, rheological, thermal and mechanical properties of TPUs produced by these different synthesis methods, before and after their thermal treatment (annealing). Two step process was made by batch, although one step process was made by continuous production. Annealing influenced thermal and mechanical properties, increasing cristalinity, thermal stability and mechanical performance, such as abrasion resistance, tensile strenght and tear one. Besides that, it was determined that one step process made a TPU which has lower polydispersity than TPU made by two step one. It was realized that once annealing is applied to a sample obtained by batch process, it was increased its thermal and mechanical performance.

Key Words: Thermoplastic polyurethane, One step process, Two step process.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento dos primeiros poliuretanos começou na Segunda Guerra Mundial, com o objetivo de substituir a borracha vulcanizada, quando Otto Bayer obteve seu primeiro poliuretano em 1937, em Leverkusen, Alemanha (American Chemistry Council, 2005; Charlon, 2014; Szycher, 2013). Na década de 50, a família de poliuretanos já estava se dividindo entre poliuretanos elastoméricos, adesivos e espumas rígidas. Ao final da década de 60, foi introduzido no mercado o PU RIM (*PU Reaction Injection Moulding*), cuja tecnologia foi usada na carcaça de carros nos Estados Unidos em 1983 (Sharmin *et al.*, 2012).

Conceitualmente, poliuretanos são produtos da reação química entre um poliisocianato e um polioli em presença de um extensor de cadeia, originando o grupo funcional que os caracteriza, conhecido como uretano (Sharmin *et al.*, 2012). Um dos nichos dessa família de materiais são os poliuretanos termoplásticos (TPUs), conhecidos por aliar a facilidade de processamento de materiais termoplásticos com excelentes propriedades mecânicas (Cipriani *et al.*, 2012; Consultants, 2014; FCC, 2017; Pereira *et al.*, 2011).

Hoje, podem-se encontrar poliuretanos das mais variadas formas e em inúmeras aplicações, tais como em carros, roupas, estofados, eletrodomésticos, dentre outros utensílios e peças técnicas. Podem ser termofixos ou termoplásticos, rígidos ou flexíveis, expandidos ou compactos, de acordo com a necessidade requerida em cada aplicação (American Chemistry Council, 2005; Charlon, 2014). Fiorio *et al.* (2009) e Szycher (2013) classificam as aplicações dos poliuretanos entre materiais estruturais, tintas, adesivos e selantes.

Estima-se que de 2 a 3% da produção mundial de polímeros seja de poliuretanos (Consultants, 2013; Fiorio, 2011). Quando se fala especificamente de poliuretanos termoplásticos, acredita-se que 60% da produção global seja destinada ao mercado calçadista e de peças de engenharia. Em 2012, aproximadamente 133 toneladas foram destinadas ao mercado calçadista, enquanto 112 toneladas foram destinadas à fabricação de peças de engenharia. Em 2016, o mercado calçadista nacional apresentou consumo mensal médio de 239.200 kg (FCC, 2017). Previu-se que, em 2017, o continente asiático apresentaria um crescimento de produção de 7,0%. Em contrapartida, a previsão de crescimento foi de 2,6% para a América e 1,5% para Europa, Oriente Médio e África (Consultants, 2013).

Existe uma tendência mundial de estudos para substituição de materiais termofixos por termoplásticos, devido aos ganhos econômicos, ambientais e sociais envolvidos. No entanto, para garantir o seu bom desempenho, é necessário que haja completo entendimento de quais são as necessidades do mercado a que o produto se destina, bem como o conhecimento de suas características essenciais para esta aplicação. As propriedades mecânicas dos poliuretanos termoplásticos permitem que eles ganhem cada vez mais espaço em mercados que antes eram unicamente de polímeros termofixos, como rodas de carrinhos de supermercado ou skate, batentes, roldanas, gaxetas, peneiras mineradoras, capas de celular, mangueiras, solas, tacos e amortecedores para calçados, chuteiras, identificadores de gado, entre outros (Cipriani *et al.*, 2012; Consultants, 2013; FCC, 2017; Pereira *et al.*, 2011).

Pode-se dizer que as principais características de um polímero, como distribuição de massa molar, cristalinidade, propriedades mecânicas, condições de processamento ou desempenho da peça final estão não só relacionadas com sua formulação, mas também com seu processo de síntese (Cooper *et al.*, 1998; Szycher, 2013). Em poliuretanos, a síntese pode ocorrer em uma ou duas etapas. Atribuem-se como vantagens do processo em uma etapa o menor tempo de reação, menor custo envolvido e maior simplicidade dos parâmetros de controle. No processo de duas etapas, ressaltam-se como principais vantagens o maior controle

de toxicidade das matérias-primas, maior regularidade entre bateladas e maior controle de características do material (Szycher, 2013).

A maior parte dos poliuretanos termoplásticos descritos na literatura é sintetizada pelo método de duas etapas, porém não existem estudos avaliando TPUs sintetizados em escala industrial a partir da utilização dos dois métodos descritos anteriormente. Com base nessas considerações, este trabalho se propõe a avaliar a influência de diferentes processos de polimerização de poliuretanos termoplásticos (método em uma etapa e método em duas etapas) em suas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e reológicas.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a influência de dois processos de polimerização de poliuretanos termoplásticos, de uma (*One shot process*) e de duas (Pré-polímero) etapas, em suas propriedades reológicas, mecânicas, térmicas e morfológicas.

2.1. Objetivos específicos

Como objetivos específicos, podem-se citar:

- Sintetizar, em escala industrial, poliuretanos termoplásticos a partir de diferentes processos de polimerização, que podem ser chamados de processos de uma e de duas etapas;
- Avaliar a estrutura dos TPUs sintetizados, antes e depois de receberem tratamento térmico, via análises morfológicas e reológicas;
- Correlacionar o efeito da estrutura nas propriedades térmicas e mecânicas dos TPUs sintetizados, antes e depois de receberem tratamento térmico;
- Comparar o efeito do tratamento térmico nos TPUs produzidos por diferentes processos de polimerização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para fundamentar o processo de desenvolvimento deste trabalho, bem como a interpretação dos resultados obtidos, faz-se necessário o aprofundamento em alguns pontos importantes, como a natureza do material estudado, seus processos de obtenção e suas características.

3.1. Poliuretanos termoplásticos

Poliuretanos são formados pela reação de poliadição de um poliol de alta massa molar, um isocianato e um poliol ou amina de baixa massa molar (Charlon, 2014), formando o grupo uretano ilustrado na Figura 3.1.

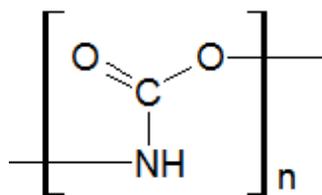


Figura 3.1. Representação do grupo uretano (Adaptado de Sharmin *et al.*, 2012).

O uretano é o grupo funcional dominante e que caracteriza a família de poliuretanos, mas podem estar presentes outros tipos de grupos funcionais, tais como uréia, amida, alofanato, biureto, entre outros, além de diferentes cadeias alifáticas e aromáticas. Essas profusão de grupos funcionais influenciam diretamente em características importantes do polímero, tais como rigidez, flexibilidade e cristalinidade, devido às diferentes interações intermoleculares que existem entre eles (Sharmin *et al.*, 2012; Vancso, 2004).

Pode-se dizer que, microscopicamente, os poliuretanos são estruturalmente heterogêneos. Apesar de ser considerado um único material, existe um grau de imiscibilidade entre seus segmentos. Ele é constituído de segmentos flexíveis (formados pelo polioliol de alta massa molar) e segmentos rígidos (formados pelo isocianato e polioliol e/ou amina de baixa massa molar) (Charlon, 2014; Szycher, 2013; Ylgör *et al.*, 2003; Ylgör *et al.*, 2015). Sabe-se que o maior nível de separação entre esses segmentos está diretamente relacionado ao aumento de resistência mecânica, devido ao maior grau de interação intermolecular que restringe o escoamento das cadeias poliméricas. Em função disto, as condições de processamento do material também são afetadas (Cooper *et al.*, 1998; Swolfs *et al.*, 2015; Szycher, 2013).

A Figura 3.2 representa um poliuretano com regularidade de segregação de fases. Pode-se observar que as ligações de hidrogênio ocorrem nas frações rígidas do polímero, o que justifica o aumento de propriedades mecânicas na condição de emparelhamento desses segmentos (Tang *et al.*, 2013).

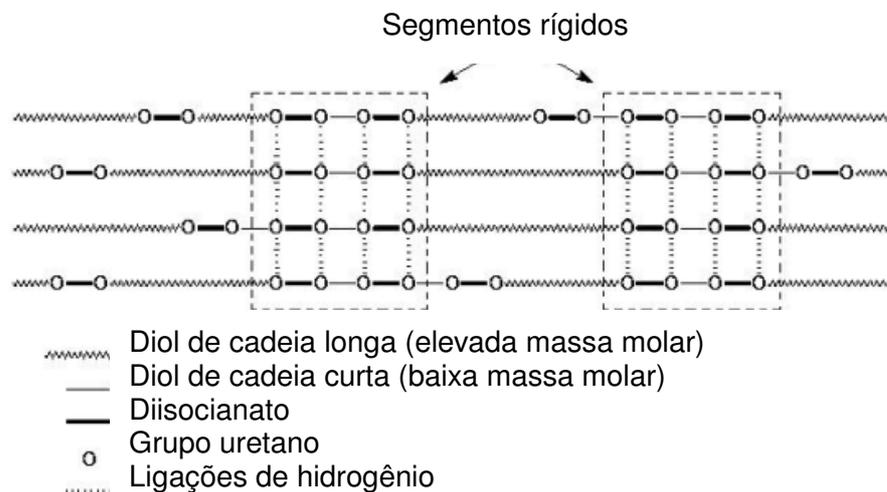


Figura 3.2. Separação de segmentos rígidos e flexíveis de poliuretanos (Adaptado de Fiorio, 2007).

A Tabela 3.1 apresenta as principais energias coesivas molares de grupos orgânicos tipicamente encontrados em poliuretanos. Percebe-se que as interações que mais contribuem para a coesão do poliuretano são provenientes dos grupos fenileno, amida e uretano, os quais se encontram mais densamente nos segmentos

rígidos. Esses valores justificam muitas propriedades dos poliuretanos de acordo com a variação da proporção entre os segmentos rígidos e flexíveis. Da mesma forma, sua flexibilidade pode ser explicada pela cadeia predominante de hidrocarbonetos provenientes do poliéter ou poliéster (poliol de alta massa molar), a qual é mais longa e possui menor energia coesiva (Szycher, 2013).

Tabela 3.1. Energia coesiva de diferentes grupos orgânicos (Szycher, 2013).

Grupo	Energia coesiva (kcal/mol)
-CH ₂ - (hidrocarboneto)	0,68
-O- (éter)	1,00
-COO- (éster)	2,90
-C ₆ H ₄ - (fenileno)	3,90
-CONH- (amida)	8,50
-OCONH- (uretano)	8,74

Ao se comparar a energia coesiva dos grupos éter e éster, também se torna possível justificar o fato de poliuretanos base poliéster possuírem melhores propriedades mecânicas em relação aos poliuretanos base poliéter. Isso se deve ao fato do grupo éster ter mais facilidade de cristalização em relação ao grupo éter, aumentando a densidade atômica dos segmentos flexíveis (BASF, 2014; Shanks *et al.*, 2012; Swolfs *et al.*, 2015; Vilar, 2014). Swolfs *et al.* (2015) explica que, apesar dos segmentos flexíveis serem predominantemente amorfos, certo nível de cristalinidade nesta fase contribui para o incremento das propriedades mecânicas do poliuretano. No entanto, é sempre importante considerar a aplicação da peça final, pois o poliéster, por exemplo, é mais suscetível à hidrólise (BASF, 2014; Hunstman, 2014; Merquinsa, 2014; Shanks *et al.*, 2012).

Outra diferença significativa entre poliuretanos base poliéster e poliéter está na flexibilidade do polímero, devido principalmente ao grau de organização que as cadeias conseguem adotar. O maior grau de polaridade do grupo éster o mantém mais separado dos segmentos rígidos, reduzindo a sua flexibilidade, principalmente a baixas temperaturas (Merquinsa, 2014; Shanks *et al.*, 2012). O Quadro 3.1

estabelece comparações entre as principais diferenças entre esses dois tipos de poliuretanos.

Quadro 3.1. Comparação entre TPUs base poliéster e poliéter (Modificado de Merquinsa, 2014).

Propriedade	TPU base poliéster	TPU base poliéter
Resistência mecânica	Excelente	Boa
Flexibilidade a baixas temperaturas	Aceitável	Excelente
Resistência ao envelhecimento ao calor	Boa	Fraca
Resistência à hidrólise	Muito fraca	Excelente
Resistência química	Excelente	Fraca
Resistência microbiana, a fungos, etc	Muito fraca	Boa
Adesão a substratos polares	Boa	Fraca
Processabilidade (ciclo de injeção)	Excelente	Aceitável

A flexibilidade dos poliuretanos termoplásticos se deve, além de sua composição química, às possíveis conformações da cadeia polimérica. Isto está relacionado às rotações das cadeias que permitem o empacotamento das moléculas e a formação de uma estrutura ordenada. A capacidade de uma cadeia polimérica se associar a outras moléculas a partir de ligações intermoleculares, como ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals, também contribui na formação de regiões semicristalinas (Cooper *et al.*, 1998; Szycher, 2013; Swolfs *et al.*, 2015).

Ligações C-O conseguem rotar em relação a seu eixo muito mais facilmente que ligações C-C, que têm seus movimentos restringidos devido aos átomos de hidrogênio ligados aos carbonos das ligações C-C. Este fato explica a diferença de flexibilidade entre poliolefinas e polímeros com diferentes grupos funcionais, como é o caso dos poliuretanos. De maneira geral, a presença de grupos funcionais mais volumosos tende a reduzir a temperatura de transição vítrea (T_g) do material, e interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, tendem a reduzir a mobilidade das cadeias, aumentando a temperatura de fusão cristalina (T_m) (Tang *et al.*, 2013). No caso de poliuretanos termofixos, suas ligações cruzadas limitam a

mobilidade das moléculas a tal ponto que sua molécula, depois de formada, não permite ser reprocessada (Cooper *et al.*, 1998; Szycher, 2013).

3.2. Isocianatos e Polióis

Isocianatos de diversos tipos são utilizados na fabricação de poliuretanos. Estima-se que cerca de 95% sejam derivados do tolueno diisocianato (TDI) e do difenilmetano diisocianato (MDI) (Ionescu, 2005). Em elastômeros termoplásticos, utiliza-se predominantemente MDI puro com funcionalidade 2,0, a fim de se produzir cadeias poliméricas predominantemente lineares (Charlon, 2014; Pytela *et al.*, 2003; Yamasaki *et al.*, 2007).

Os mecanismos de reação dos isocianatos são fundamentais para se entender a química dos poliuretanos. O grupo isocianato (-N=C=O) é muito reativo e possui uma distribuição de elétrons que permite sua reação com substâncias que contenham pelo menos um hidrogênio ativo, de acordo com a Figura 3.3.

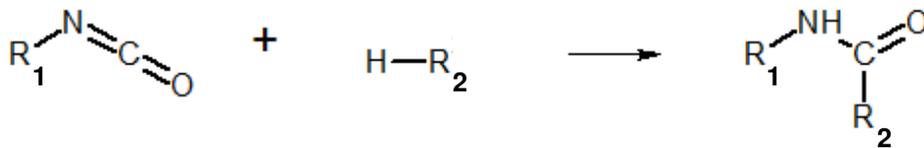


Figura 3.3. Reação genérica entre isocianato e composto com hidrogênio ativo (Adaptado de Szycher, 2013).

A maior parte das reações com isocianatos envolve uma adição à ligação dupla N=C. De maneira geral, isocianatos aromáticos possuem maior reatividade quando comparado aos alifáticos, pois o anel benzênico torna o carbono do grupo NCO mais suscetível ao ataque nucleofílico (Cooper *et al.*, 1998; Delebecq *et al.*, 2013; Szycher, 2013). Nesse tipo de reação, ocorre a polarização induzida pela alta eletronegatividade dos átomos de nitrogênio e oxigênio, que desloca a densidade eletrônica para esses átomos, deixando o carbono com a mínima densidade eletrônica possível (Delebecq *et al.*, 2013). A Figura 3.4 apresenta de maneira

genérica as principais reações dos isocianatos para formação dos principais grupos funcionais encontrados em poliuretanos.

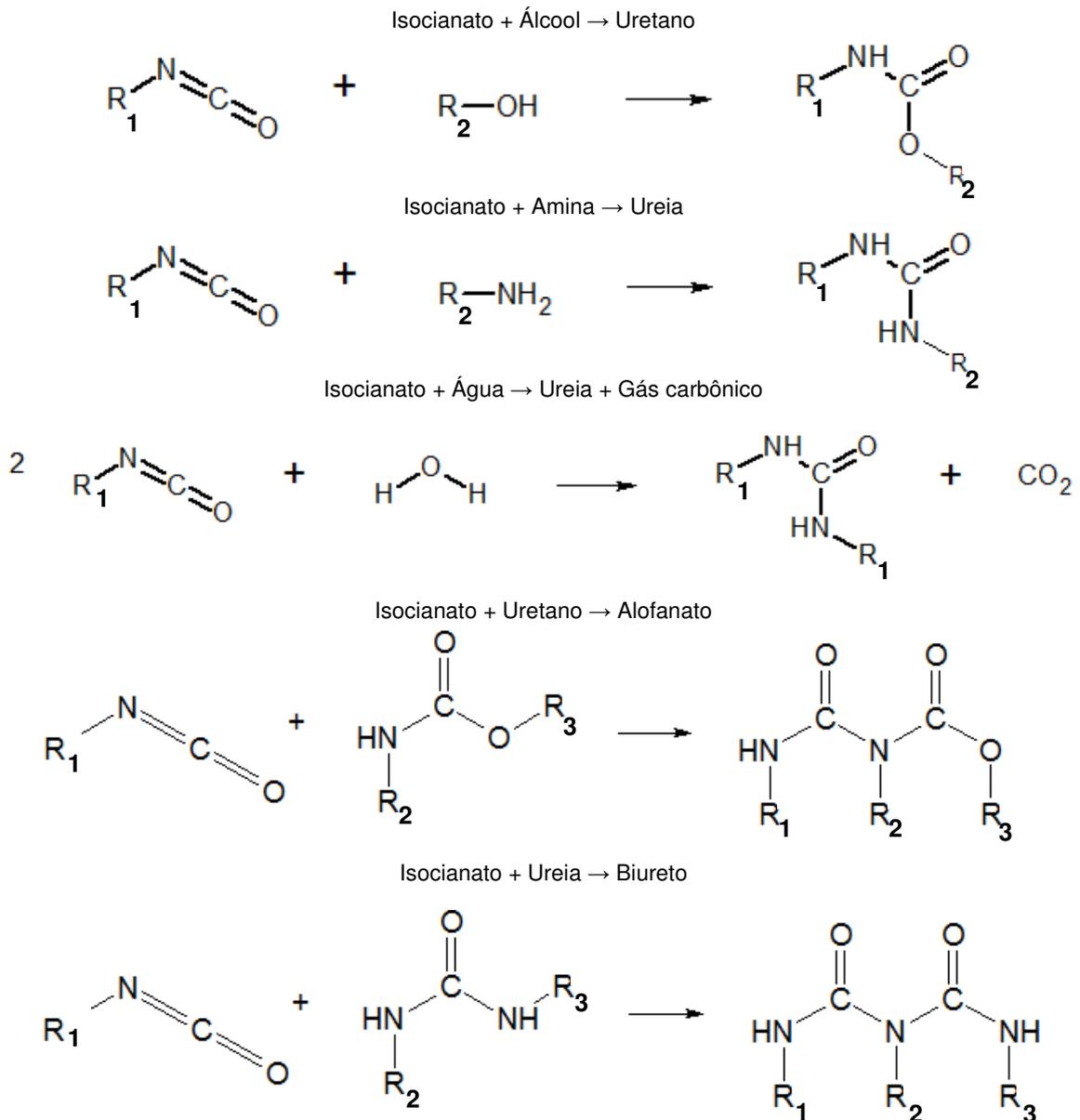


Figura 3.4. Reações de formação de grupos funcionais em poliuretanos (Adaptado de Delebecq *et al.*, 2013; Szycher, 2013; Villar, 2014).

Na reação entre o grupo isocianato e uma molécula com hidrogênio ativo, deve-se considerar, além da posição do grupo reativo na cadeia carbônica, o tamanho da molécula. Substituintes volumosos próximos ao grupo funcional diminuem a facilidade de reação, em virtude do impedimento espacial promovido por

eles (Cooper *et al.*, 1998). O Quadro 3.2 apresenta as velocidades relativas de reação de diferentes compostos com o grupo NCO. Os valores informados referem-se a uma reação química não catalisada a 25 °C.

Quadro 3.2. Velocidades de reação entre diferentes grupos com isocianato (Delebecq *et al.*, 2013; Herrington *et al.*, 1998; Yilgör *et al.*, 2015).

Composto com hidrogênio ativo	Estrutura típica	Velocidade de reação relativa
Amina alifática primária	R-NH ₂	100.000
Amina alifática secundária	RR'NH	20.000 – 50.000
Amina aromática primária	Ø-NH ₂	200 – 300
Hidroxila primária	-R-CH ₂ -OH	100
Água	HOH	100
Ácido carboxílico	R-COOH	40
Hidroxila secundária	RR'CH-OH	30
Ureia	R-NH-CO-NH-R'	15
Hidroxila terciária	RR'R''C-OH	0,5
Uretano	R-NH-CO-O-R'	0,3
Amida	RCO-NH ₂	0,1

Polióis são uma classificação genérica para alcoóis polihidroxilados, ou seja, com mais de um hidroxila terminal (-OH). Os polióis de alta massa molar mais comumente empregados na produção de poliuretanos são os polióis poliésteres ou polióis poliéteres, de acordo com a aplicação final. A massa molar destes polióis varia na faixa de 1000 a 6000 g/mol, sendo que, no caso de termoplásticos, os mais utilizados têm um peso médio de 2000 g/mol e funcionalidade 2,0 (Szycher, 2013).

Polióis de baixa massa molar são utilizados como extensor de cadeias e, devido às suas curtas cadeias carbônicas, contribuem com a rigidez do material, juntamente com o isocianato empregado. Em poliuretanos termofixos, é comum o emprego de polióis com funcionalidade maior do que 2,0. No entanto, não são aplicáveis a poliuretanos termoplásticos, devido à geração de ligações cruzadas e de muitas ramificações, que dificultam ou impossibilitam o seu processamento (Chung *et al.*, 2012; Fiorio, 2011). Nesses casos, dá-se preferência ao emprego de

dióis e diisocianatos, que produzem cadeias poliméricas lineares e facilitam seu processo de transformação termoplástica (Fiorio, 2011; Szycher, 2013). A maioria dos poliuretanos termoplásticos é preparada a partir da poliadição de um polioli poliéster, MDI e 1,4 – butanodiol como extensor de cadeia (Pytela *et al.*, 2003; Vilar, 2014; Yamasaki *et al.*, 2007).

3.3. Métodos de síntese de poliuretanos termoplásticos

Os poliuretanos termoplásticos (TPUs) podem ser produzidos a partir de dois diferentes processos de polimerização: a técnica de uma etapa (*One shot process*) e de duas etapas (Pré-polímero). Esses processos podem ser realizados pelo sistema de batelada e posterior extrusão, ou por um sistema em extrusora contínua (Ylgör *et al.*, 2015).

Na polimerização por Pré-polímero, procede-se à reação química do polioli de alta massa molar com o isocianato, de maneira que as hidroxilas sejam consumidas, restando um excesso de grupos NCO nas terminações das cadeias, conforme representado pela Figura 3.5. O resultado desta etapa é um líquido de baixa massa molar, cuja viscosidade depende essencialmente do índice de terminais NCO (Akcelrud, 1999; Szycher, 2013; Ylgör *et al.*, 2015).

O polioli de baixa massa molar de funcionalidade 2,0 é adicionado como extensor de cadeia após a formação do Pré-polímero, reagindo com os grupos NCO remanescentes. O resultado da polimerização é um poliuretano com alta massa molar, porém essencialmente linear, permitindo seu processamento e solubilidade em solventes orgânicos. Poliuretanos com essas características podem, portanto, ser classificados como termoplásticos (Clemente *et al.*, 2014).

No processo de polimerização em uma etapa (*One shot process*), todas as matérias-primas são misturadas simultaneamente, conforme é representado pela reação genérica da Figura 3.6.

Nos processos por batelada, seja pela polimerização em uma ou duas etapas, o material reagido ainda é curado sob condições controladas de tempo e temperatura (Mitchell, 2003).

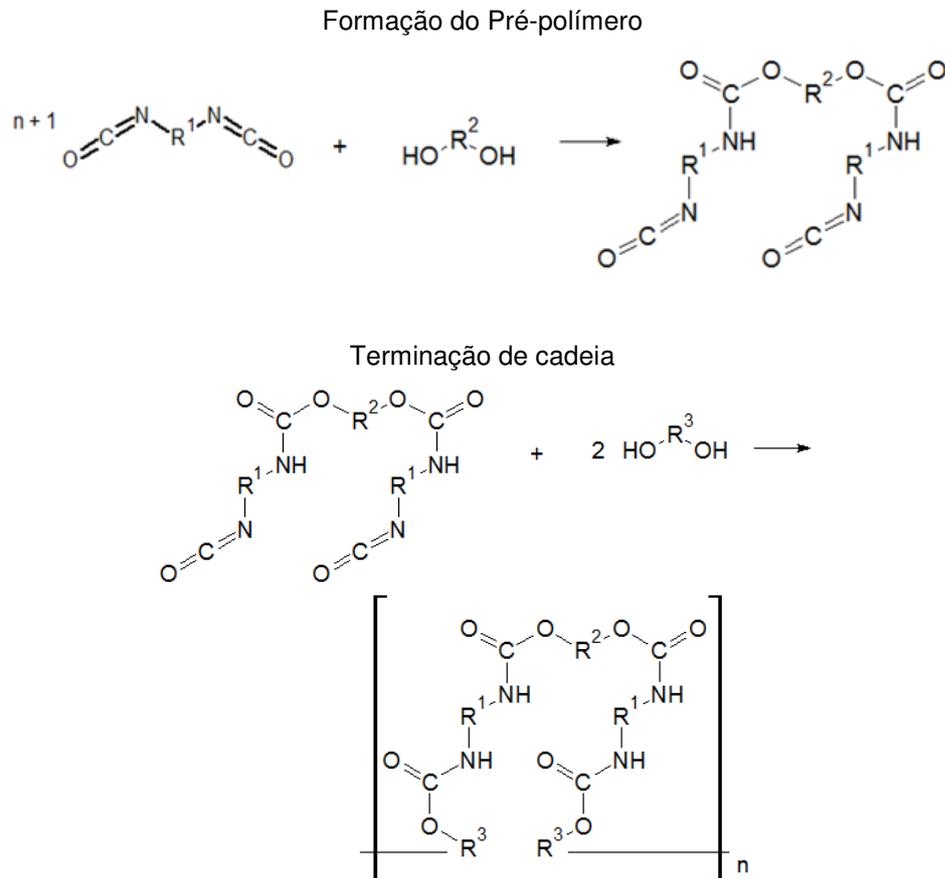


Figura 3.5. Reação genérica de formação do poliuretano a partir de Pré-polímero, na qual R^1 corresponde à cadeia do isocianato, R^2 à cadeia do poliál de alta massa molar e R^3 à cadeia do poliál de baixa massa molar (Clemente *et al.*, 2014; Rocha *et al.*, 2013).

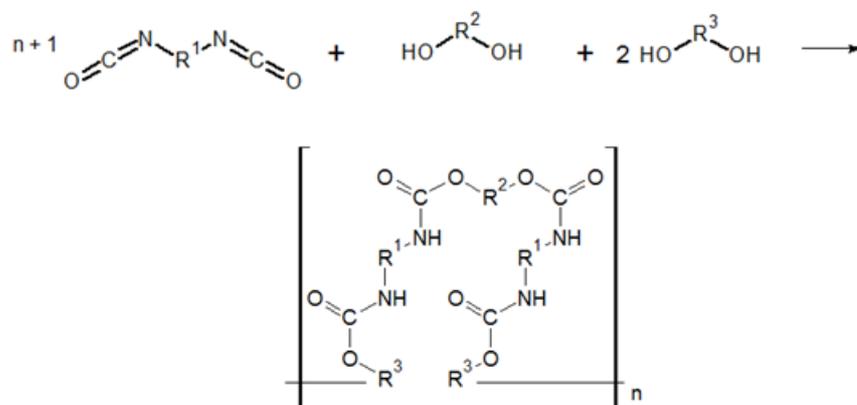


Figura 3.6. Reação genérica de formação do poliuretano a partir de *One Shot Process*, na qual R^1 corresponde à cadeia do isocianato, R^2 à cadeia do poliál de alta massa molar e R^3 à cadeia do poliál de baixa massa molar (Fiorio, 2011).

A Figura 3.7 apresenta esquematicamente o método de polimerização por Pré-polímero e *One shot process*, respectivamente.

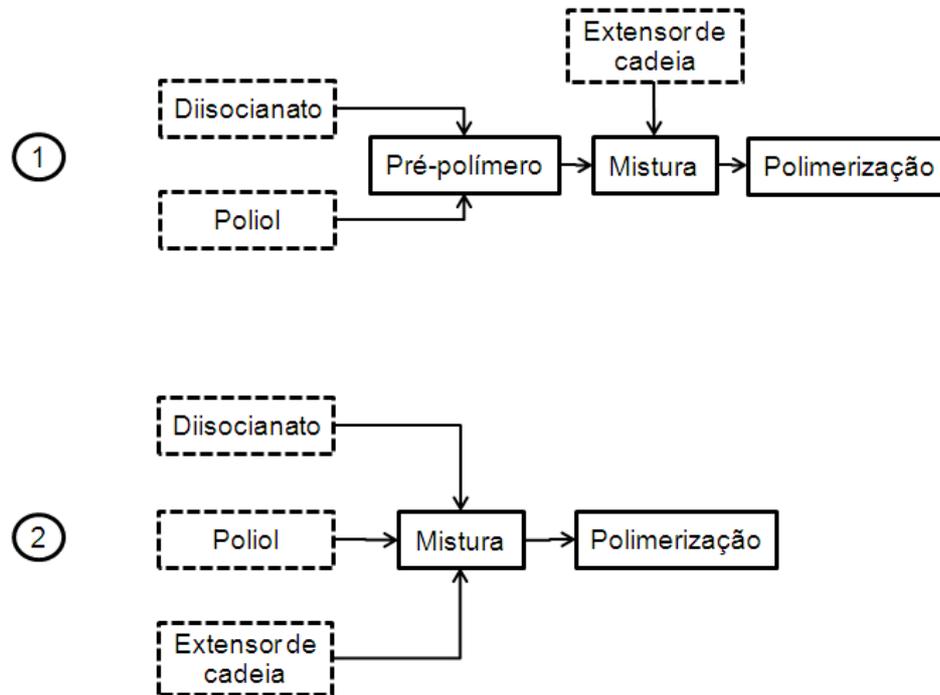


Figura 3.7. Polimerização por Pré-polímero (1) e *One Shot Process* (2) (Adaptado de Szycher, 2013).

Independendentemente de ser ou não realizada a pré-polimerização, a síntese de poliuretanos termoplásticos é feita a partir da técnica de polimerização em massa, diferenciada por Mitchell (2003) entre processo contínuo e descontínuo. Conceitualmente, a síntese do TPU por Pré-polímero promove uma maior separação dos segmentos rígidos e flexíveis, mas isso só é verdade se analisado sob a ótica das mesmas variáveis de processo (tipo de equipamento utilizado, condições de polimerização, etc). Utilizando-se as mesmas variáveis de processo nestas duas técnicas de síntese, pode-se dizer que a pré-polimerização garante melhores propriedades mecânicas do que a polimerização em uma etapa, na qual as fases rígidas e macias são dispostas aleatoriamente (Vilar, 2014; Ylgör *et al.*, 2015).

No entanto, o tipo de equipamento e as condições de polimerização também exercem influência sobre as características do material obtido, como tamanho de cadeia, polidispersão de massas molares, disposição dos blocos rígidos e flexíveis e

etc. Por esta razão, deve-se sempre considerar as variáveis entre equipamentos de produção quando se deseja comparar propriedades de TPUs sintetizados pela técnica de uma e de duas etapas. Algumas destas variáveis são abordadas no Quadro 3.3.

Quadro 3.3. Comparação entre polimerização em massa de processo contínuo e descontínuo (adaptado de Mitchell, 2003).

Polimerização em massa contínua	Polimerização em massa descontínua
Melhor controle de temperatura da reação	Difícil controle de temperatura da reação
Maior eficiência de mistura	Menor eficiência de mistura
Equipamentos mais robustos	Equipamentos mais simples
Mínima contaminação	Mais facilmente contaminável
Mínimo contato com umidade	Facilidade de interferência por umidade
Distribuição de massa molar mais estreita	Distribuição de massa molar mais ampla

Normalmente, utiliza-se uma relação de grupos NCO/OH maior do que 1,0 em ambas as técnicas de síntese, visando garantir as propriedades mecânicas do polímero a partir da completa reação dos monômeros utilizados (Charlon, 2014; Szycher, 2013; Ylgör *et al.*, 2015). O gráfico da Figura 3.8 estabelece uma relação entre o índice NCO/OH empregado e a massa molar estimada. Pode-se perceber que índices baixos favorecem a formação de terminações OH, enquanto que índices muito altos favorecem a formação de terminações NCO no polímero. Por isso, a maior massa molar é obtida com a relação NCO/OH com índices um pouco acima de 1,0.

Ao comparar-se a poliadição por pré-polímero (uma das técnicas de poliadição de poliuretanos) com polimerização radicalar e iônica, é possível identificar algumas diferenças básicas. Na polimerização radicalar, por exemplo, a alta massa molar do polímero já é alcançada logo no começo da reação, enquanto que polimerizações iônicas apresentam um crescimento mais lento do tamanho de cadeia. Em contrapartida, a poliadição a partir da técnica de pré-polimerização oferece a maior taxa de crescimento da cadeia apenas no final da reação, conforme Figura 3.9.

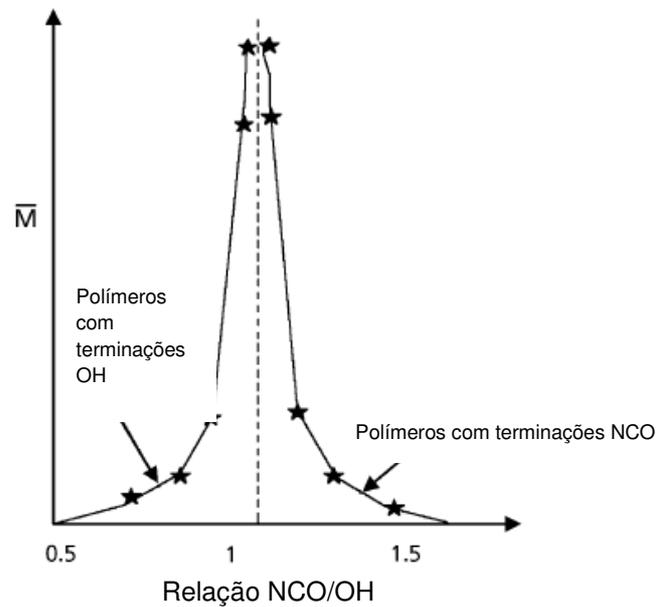


Figura 3.8. Relação entre massa molar e índice NCO/OH do poliuretano (Adaptado de Ionescu, 2008).

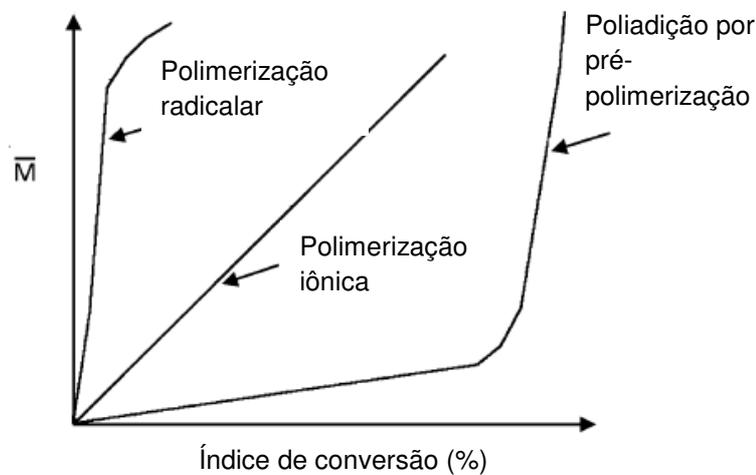


Figura 3.9. Comparação de crescimento molecular em polimerização radicalar, iônica e poliadição por pré-polímero (Adaptado de Ionescu, 2008).

3.4. Comportamento reológico dos polímeros

A relação de tensão e taxa de cisalhamento que sofre um material define o seu comportamento reológico, o qual pode ser usado para explicar suas características estruturais. Por exemplo, um determinado fluido pode ter a relação entre tensão e taxa de cisalhamento igual a uma constante, independente da deformação e do tempo. Nesse caso, o fluido é chamado de newtoniano. Os

polímeros fundidos, em sua maioria, apresentam essa relação variável, sendo ela dependente da intensidade, do tipo de deformação e do tempo. Nesses casos, o fluido é conhecido como não-newtoniano (Ávila *et al.*, 2010). A Equação 3.1 apresenta a relação entre viscosidade (η), taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e tensão de cisalhamento (σ) (Krieger, 2014).

(3.1)

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

O gráfico da Figura 3.10 apresenta as principais características que podem ser observadas em uma curva reológica. Em alguns materiais é possível observar, a baixa taxa de cisalhamento, um platô newtoniano (1), no qual a viscosidade é constante, mesmo com pequenas variações de cisalhamento. Nessa fase, a orientação do material (se houver) é destruída. À medida que se aumenta a taxa de cisalhamento, encontra-se uma fase linear (2), na qual há significativa redução de viscosidade em função do alinhamento das cadeias do polímero. O platô final (3), por sua vez, é alcançado quando há total alinhamento das cadeias poliméricas, porém é difícil de medi-lo experimentalmente (Franck, 2004; Schramm, 1994).

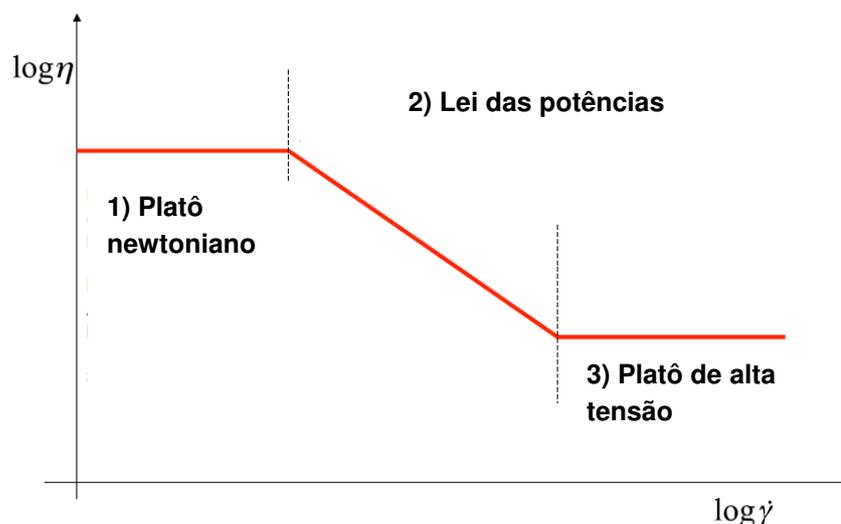


Figura 3.10. Principais fases em uma curva reológica (Franck, 2004; Schramm, 1994).

Franck (2004) correlaciona o comportamento dos materiais a baixas taxas de cisalhamento à características de sua estrutura molecular, como massa molar e distribuição de massa molar. O gráfico da Figura 3.11 correlaciona as viscosidades medidas nas menores taxas de cisalhamento à massa molar de um determinado polímero. Pode-se perceber que, em maiores taxas de cisalhamento (onde as cadeias tendem a se alinhar), as viscosidades se igualam. No entanto, à medida que as taxas se aproximam de zero, é possível identificar maior discrepância entre as medidas de viscosidade, estando elas proporcionais às massas molares apresentadas.

Para melhor entendimento do comportamento do material a baixas taxas de cisalhamento, são aplicados alguns modelos aos valores medidos experimentalmente (aparentes). Conforme afirma Andrade (2007), é comum assumir que o comportamento de um fluido não-newtoniano perto das paredes irá se comportar da mesma maneira que o fluido que passa pela região central. No entanto, apesar de ser importante uma avaliação da viscosidade do fluido sem nenhum tipo de modelo matemático, o emprego de correções é importante para projetar uma máxima aproximação entre a análise realizada e o comportamento real do material. Além disso, Schramm (1994) afirma que as correções são importantes quando se tem a intenção de comparar valores de viscosidade medidos em diferentes equipamentos.

Schramm (1994) e Martins (2009) ainda mencionam que, quanto mais não-newtoniano um material for, maior a necessidade de se aplicar modelos matemáticos. O gráfico da Figura 3.12 apresenta alguns desses modelos aplicados a uma curva de viscosidade aparente de um material genérico medido em reômetro capilar. Como é possível verificar, a diferença mais significativa das medidas de viscosidade aparece a baixas taxas de cisalhamento, onde as cadeias tendem a assumir um estado de maior conservação de energia.

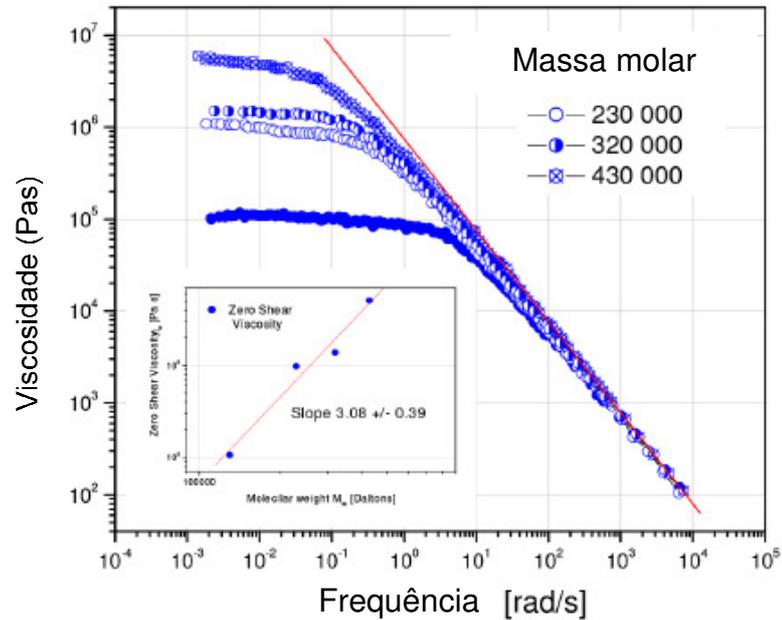


Figura 3.11. Correlação entre viscosidade a baixas taxas de cisalhamento e massa molar de um polímero (Franck, 2004; Moldenaers, 2006).

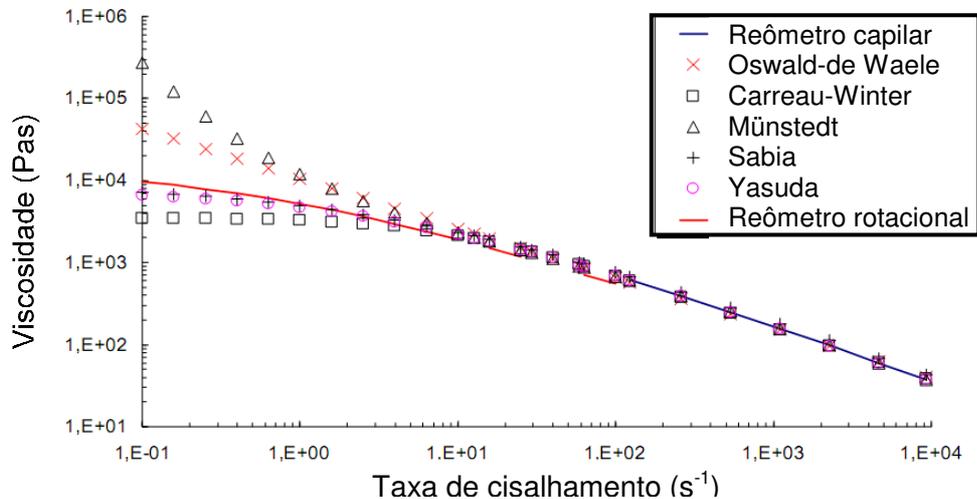


Figura 3.12. Principais correções matemáticas aplicadas aos valores de viscosidade aparente (Franck, 2004).

As equações 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 apresentam as correções de Weissenberg-Rabinowitsch, Bagley, Carreau-Yasuda e de Primeira e Segunda Tensão Normal, respectivamente. Como pode-se perceber, Weissenberg-Rabinowitsch é o modelo responsável por corrigir a taxa de cisalhamento na parede do capilar, enquanto que

Bagley corrige a pressão real do sistema e, conseqüentemente, afeta os valores de tensão e viscosidade (Martins, 2009).

(3.2)

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3} \left(\frac{3n+1}{4n} \right)$$

Na qual:

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

Q = vazão

R = raio do capilar

n = índice de lei das potências

(3.3)

$$\sigma = \frac{\Delta P}{2(L + \Delta L)}$$

Na qual:

σ = tensão corrigida

P = pressão do sistema

L = comprimento do capilar

(3.4)

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^{\alpha}\right)^{\frac{1-n}{\alpha}}}$$

Na qual:

η = viscosidade

$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento

λ = constante de tempo

a = parâmetro adimensional que descreve a região de transição entre $\dot{\gamma} = 0$ e a região de lei das potências

(3.5)

$$\sigma_{N1} = \sigma_{11} - \sigma_{22}$$

Na qual:

σ_{N1} = Primeira Tensão Normal

(3.6)

$$\sigma_{N2} = \sigma_{22} - \sigma_{33}$$

Na qual:

σ_{N2} = Segunda Tensão Normal

Liang (2011) e Schramm (1994) explicam que, ao entrar no capilar, as cadeias do polímero fundido tendem a se orientar, gerando uma alta dissipação de energia e ocasionando perdas de pressão, que precisam ser corrigidas. O modelo de Bagley foi criado para corrigir este fenômeno, representado pela Figura 3.13. Pode-se perceber que a diferença de pressão de um polímero newtoniano (a) será muito inferior à diferença de pressão causada em um polímero não-newtoniano (b), o qual sofrerá um alto turbilhonamento na entrada do capilar, causado por essa maior dificuldade de se orientar.

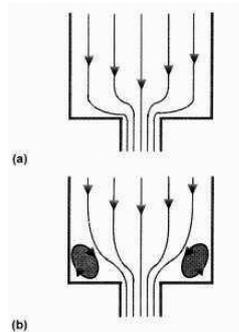


Figura 3.13. Representação da entrada de um polímero newtoniano (a) e não-newtoniano (b) em um capilar (Mitsoulis, 2003).

O modelo sugerido por Carreau-Yasuda, por sua vez, oferece uma aproximação mais realista do comportamento dos polímeros fundidos (Carreau-Yasuda, 1981; Winter, 2008). Andrade *et al.* (2007) afirma que o modelo Carreau-Yasuda é o que mais aproxima o comportamento não-newtoniano nas paredes do capilar a um fluido newtoniano. Por fim, a tensão normal está relacionada à anisotropia de um polímero que, no caso de polímeros fundidos, vem do nível de

orientação das moléculas em estado de equilíbrio (Dealy *et al.*, 2013; Mall-Gleissle, 2002).

A Figura 3.14 apresenta as faixas de cisalhamento dos principais processos de processamento de termoplásticos. As taxas de cisalhamento medidas pelas curvas reológicas costumam variar de 0,1 a 1000 s^{-1} , conforme mostrado nas figuras anteriores (3.11 e 3.12), abrangendo, portanto, as taxas de cisalhamento inerentes aos principais processos de transformação e também taxas mais baixas, relacionadas à estrutura molecular do material.

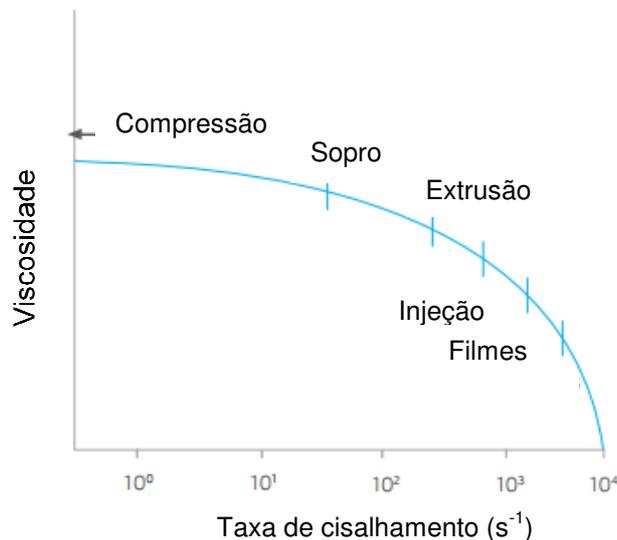


Figura 3.14. Taxas de cisalhamento em diferentes processos de transformação (Adaptado de Sabic, 2015).

Outras propriedades que ajudam a entender o comportamento dos polímeros são o módulo de armazenamento e o módulo de perda. O módulo de armazenamento é determinado a partir dos dados de tensão e deformação aos quais os materiais são submetidos. Conceitualmente, é uma medida de energia absorvida (armazenada) e recuperada em cada ciclo de carga ou frequência, em uma mesma amplitude de tensão. O módulo de armazenamento (E') é uma medida reversível e corresponde à resposta elástica do material. A Equação 3.7 apresenta o cálculo de determinação de E' , no qual σ_0 é a amplitude da tensão aplicada, ϵ_0 é a

amplitude da deformação resultante e δ é o ângulo de defasagem entre essas amplitudes, representado pela Figura 3.15 (Lorandi, 2016).

(3.7)

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta = E^* \cos \delta$$

O módulo de perda (E''), por sua vez, mede a energia dissipada na forma de calor a partir de determinada frequência aplicada. Ao contrário do módulo de armazenamento, o módulo de perda é uma medida irreversível e corresponde a uma resposta viscosa e está representado pela Equação 3.8 (Lorandi, 2016).

(3.8)

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta = E^* \sin \delta$$

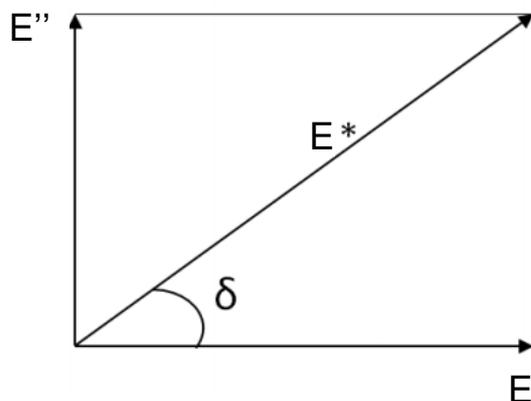


Figura 3.15. Representação da relação trigonométrica entre o módulo complexo (E^*), de armazenamento (E') e de perda (E''), com ângulo δ (Lorandi, 2016).

O fator de perda ou tangente de perda ($\tan \delta$), utilizada para determinação da temperatura de transição vítrea, é calculada a partir da razão entre módulo de perda e de armazenamento, conforme apresentado na Equação 3.9.

(3.9)

$$\tan \delta = E''/E'$$

3.5. Comportamento morfológico dos poliuretanos termoplásticos

A disposição de blocos rígidos e flexíveis dos poliuretanos se aproxima do modelo estrutural de cristalização de micela franjada, no qual há cristais dispersos (blocos rígidos) em uma matriz amorfa (blocos flexíveis), caracterizando um polímero semicristalino. Esses cristalitos são segmentos moleculares provenientes de diferentes cadeias poliméricas, alinhados um ao outro em ordem tridimensional. Dessa maneira, uma mesma cadeia pode participar de vários cristalitos (Canevarolo, 2006; Freitas, 2014). Nesse modelo, o evento térmico de fusão ocorre pela desorganização dos blocos rígidos (fase cristalina), enquanto o evento térmico de transição vítrea ocorre pela alteração da mobilidade dos blocos flexíveis (fase amorfa) (Ylgör *et al.*, 2003).

É importante ressaltar que o processamento tem influência direta no nível de organização dos segmentos rígidos e flexíveis. É muito comum que haja, após a produção de peças, um tratamento térmico conhecido como recozimento ou *annealing*, o qual fornece mais energia para as cadeias poliméricas se organizarem para a formação de regiões semicristalina, a partir do incremento de temperatura. A finalidade desta etapa é promover o maior alinhamento possível entre os segmentos rígidos e flexíveis que, ao serem processados, foram desorganizados. A Figura 3.16 ilustra um TPU nos estados sólido e fundido. Observa-se que a temperatura fornecida ao polímero promove a fusão dos blocos organizados, que voltam a se alinhar à medida que o material é resfriado, ocorrendo novamente a cristalização destes segmentos.

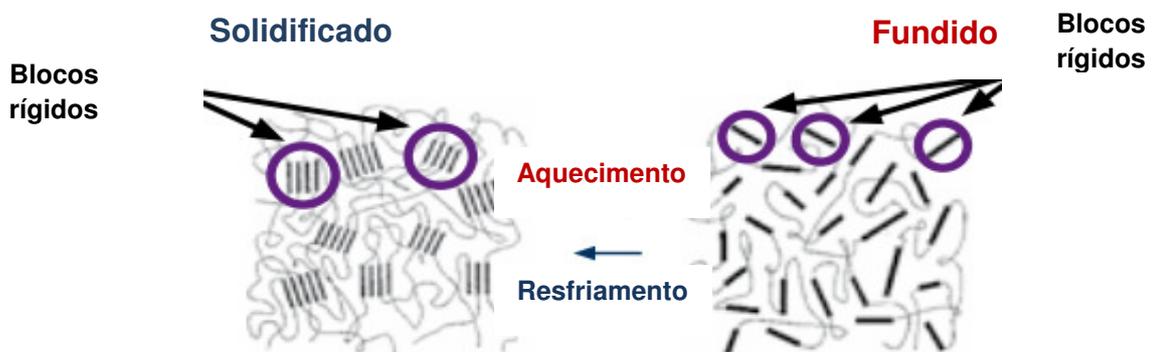


Figura 3.16. Representação da morfologia de um TPU sólido e fundido (Adaptado de Hunstman, 2014).

O nível de alinhamento entre blocos rígidos e flexíveis está diretamente relacionado com as condições usadas para resfriar o poliuretano termoplástico após seu processamento no estado fundido, além das condições de formulação e de processo já discutidas. Isso significa que altas taxas de resfriamento não propiciam às cadeias poliméricas energia suficiente para promover o alinhamento de suas fases cristalinas, justificando a necessidade do tratamento térmico mencionado. De maneira geral, o *annealing* contribui com as propriedades mecânicas do polímero, como maior rigidez e resistência à deformação (Yanagihara, 2013; Ylgör *et al.*, 2003). Swolfs *et al.* (2015) explica que o incremento do desempenho mecânico do material ocorre principalmente devido ao aumento das interações intermoleculares entre as cadeias de poliuretanos, como pontes de hidrogênio, que se encontram em maior proporção na fase cristalina. A representação do efeito do *annealing* pode ser observada a partir da Figura 3.17.

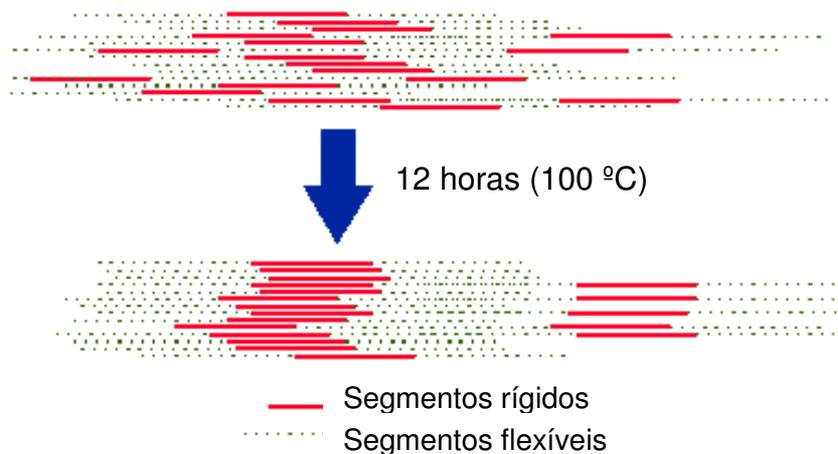


Figura 3.17. Representação do processo de *annealing* em TPU (FCC, 2017).

Em resumo, as características de processamento, morfologia, estrutura e propriedades dos TPUs estão diretamente relacionadas com os itens citados abaixo (Akcelrud, 1999; Swolfs *et al.*, 2015; Ylgör *et al.*, 2015):

- Características do processo de síntese, tais como técnica de polimerização empregada, polimerização contínua ou descontínua, condições de mistura,

temperatura e tempo de reação, reatividade e compatibilidade dos monômeros, catálise, etc.;

- Estrutura química, quantidade de ligações de hidrogênio que as cadeias conseguem formar, simetria estrutural, grau de separação de segmentos rígidos e flexíveis, capacidade de cristalização do polímero;

- Composição química e volume de segmentos rígidos e flexíveis no polímero.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em parceria com o Grupo FCC, localizado na cidade de Campo Bom – Rio Grande do Sul. A etapa de síntese de TPU em escala industrial, utilizando os métodos de uma e duas etapas, foram realizadas na empresa FCC. A Figura 4.1 apresenta as etapas realizadas para o desenvolvimento deste estudo.

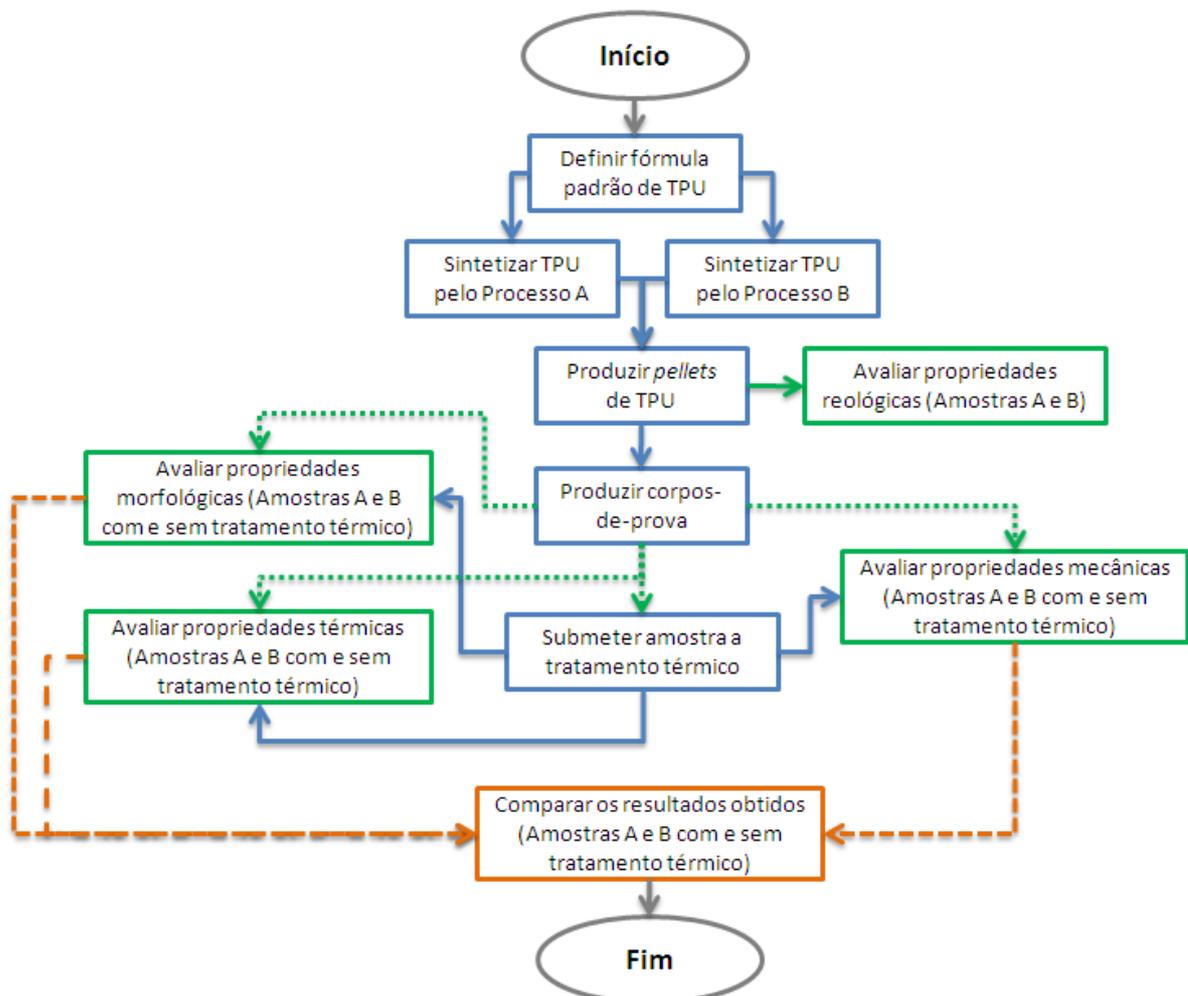


Figura 4.1. Fluxograma das etapas desenvolvidas neste estudo.

4.1. Definição da fórmula padrão

A avaliação das propriedades do poliuretano obtido por diferentes processos de síntese foi feita a partir da definição de uma formulação padrão de um TPU produzido e comercializado pelo Grupo FCC, de nome comercial Fortiprene® TPU 5127/D60. Trata-se de um TPU de base MDI (Desmodur® 44 MC) e polioli poli (adipato de butileno), este último também produzido pelo Grupo FCC.

Este TPU é destinado à aplicação de tacos de sapato feminino, batentes, engrenagens, roldanas, gaxetas, extrusão de perfis, lâminas e tubos, dentre outras. Suas especificações técnicas são determinadas com base nas necessidades de suas aplicações e estão descritas no Quadro 4.1.

Quadro 4.1. Especificações técnicas do Fortiprene® TPU 5127/D60 (FCC, 2017).

Propriedade	Especificação	Unidade	Método
Dureza	57 – 63	Shore D	NBR 14454
Abrasão PFI	<30	mg	NBR 14825
Tensão de ruptura	> 32	MPa	ASTM D412
Alongamento na ruptura	> 500	%	ASTM D412

4.2. Síntese do TPU

A formulação padrão do Fortiprene TPU foi produzida a partir de dois processos de polimerização em massa distintos. A primeira polimerização foi realizada em um processo de batelada (descontínuo), a partir da técnica de síntese por Pré-polímero ou processo em duas etapas (denominado de **Processo A**). Por sua vez, a segunda polimerização foi feita em extrusora contínua a partir da técnica de síntese *One Shot Process* ou processo em uma etapa (denominado de **Processo B**).

As especificações técnicas dos monômeros utilizados para reação através de ambos processos estão listadas nos Quadros 4.2, 4.3 e 4.4.

Quadro 4.2. Especificações técnicas do difenilmetano diisocianato (MDI).

Propriedade	Especificação	Unidade
Pureza (base seca)	100	%
Teor de NCO	33,6	%
Acidez	< 5	ppm

Quadro 4.3. Especificações técnicas do polioli poli (adipato de butileno).

Propriedade	Especificação	Unidade
Viscosidade	800 - 1200	cP
Índice de hidroxila	52 - 58	mg KOH/g
Umidade	< 0,05	%
Acidez	< 1	%

Quadro 4.4. Especificações técnicas do 1,4 – butanodiol.

Propriedade	Especificação	Unidade
Pureza	> 99,5	%
Umidade	< 0,05	%
Cor	< 5	APHA

4.2.1. Processo A – Pré-polímero ou duas etapas

A reação entre o MDI e o polioli poliéster pelo método de duas etapas (processo A) foi realizada com excesso de NCO (razão molar NCO/OH > 1). Em seguida, foi adicionado um álcool de baixa massa molar (1,4 - butanodiol) como extensor de cadeia. Durante a reação de pré-polímero, também foram adicionados aditivos, como antioxidante, branqueador ótico e auxiliar de fluxo. Os aditivos envolvidos no processo de fabricação, assim como o catalisador usado, não serão discutidos no trabalho, por se tratarem de segredos industriais.

Ao final da reação, a mistura foi mantida aquecida, com o objetivo de garantir a completa reação dos reagentes e a solidificação do material (cura do polímero). Em seguida, procedeu-se à sua moagem, homogeneização e extrusão, realizada em extrusora mono-rosca. O Quadro 4.5 apresenta as principais condições de processo

controladas na produção de TPU em batelada via processo de Pré-polímero. Os controles de temperatura existentes na etapa de polimerização são feitos a partir de medições por termômetro digital, enquanto a etapa de extrusão possui termostatos acoplados ao equipamento em 12 zonas distintas. As matérias-primas, por sua vez, têm suas temperaturas controladas a partir de termostatos presentes em seus tanques de armazenamento.

Quadro 4.5. Principais parâmetros do processo de síntese por batelada (Pré-polímero) (FCC, 2017).

Parâmetro	Faixa	Unidade
Temperatura do MDI	45 - 60	°C
Temperatura do polioli poliéster	70 - 80	°C
Temperatura do extensor de cadeia	25 - 40	°C
Temperatura de cura	100 - 120	°C
Tempo de cura	3 - 8	min
Quantidade da batelada	100 - 150	kg
Taxa de extrusão	100 - 130	kg/h
Temperatura de extrusão	220 - 250	°C

4.2.2. Processo B – *One Shot Process* ou uma etapa

A síntese do TPU pelo método de uma etapa (processo B) foi feita em um reator tubular (extrusora reativa), o qual dosa a proporção de MDI, polioli poliéster e 1,4 – butanodiol da formulação padrão. Os mesmos aditivos mencionados no processo por batelada foram dosados por alimentadores ao longo do percurso da extrusora. A reação de polimerização ocorreu ao longo deste percurso. O Quadro 4.6 apresenta as principais condições de processo controladas na produção de TPU em processo contínuo por *One Shot Process*. As temperaturas das matérias-primas são controladas a partir de termostatos presentes em seus tanques de armazenamento, enquanto as temperaturas de processo são controladas por termostatos presentes em 24 zonas de aquecimento da extrusora contínua.

Quadro 4.6. Principais parâmetros do processo de síntese por Processo contínuo (*One Shot Process*) (FCC, 2017).

Parâmetro	Faixa	Unidade
Temperatura do MDI	45 – 60	°C
Temperatura do poliéster	70 – 80	°C
Temperatura do extensor de cadeia	25 – 40	°C
Quantidade da batelada	300 – 500	kg
Taxa de extrusão	150 – 250	kg/h
Temperatura de extrusão	170 - 200	°C

4.3. Preparação de corpos-de-prova

As amostras de TPU originadas dos processos A e B (amostras A e B, respectivamente), foram produzidas na forma de *pellets* e, então, secas em estufa com circulação de ar forçada, durante 4 horas a 100 °C. Sabe-se da importância da secagem de TPUs antes de seu processamento por moldagem por injeção, dadas as características higroscópicas do grupo éster, o qual é suscetível à quebra por hidrólise (BASF, 2014; Merquinsa, 2014; Shanks *et al.*, 2012). Em função disto, reduziu-se a umidade dos *pellets* a níveis inferiores a 0,3% para então proceder-se à injeção dos corpos-de-prova.

A injeção dos corpos-de-prova das amostras A e B foram feitas em injetora da marca Himaco, modelo Actual 1100-410 LHN, com especificações técnicas descritas no Quadro 4.7. O Quadro 4.8, por sua vez, apresenta as condições de injeção utilizadas para a produção de corpos-de-prova das amostras A e B.

Quadro 4.7. Especificações técnicas da injetora Himaco Actual 1100-410 LHN (Himaco, 2016).

Especificação	Valor	Unidade
Diâmetro da rosca	35	mm
Pressão máxima de injeção	2941	kgf/cm ²
Volume máximo de injeção	138	cm ³
Relação L/D	21	-

Quadro 4.8. Parâmetros de injeção do Fortiprene® TPU 5127/D60 (FCC, 2017).

Parâmetro	Especificação	Unidade
Velocidade de carga	80	rpm
Pressão de injeção	1470	kgf/cm ²
Temperatura – Zona 1 e 2	195	°C
Temperatura – Zona 3	190	°C
Tempo de injeção	25	s
Tempo de resfriamento	25	s

Parte dos corpos-de-prova injetados foram submetidos a um tratamento térmico (*annealing*), durante 12 horas em estufa a 105 ± 2 °C. A finalidade desta etapa é promover o maior alinhamento possível entre segmentos rígidos e flexíveis que, ao serem processados no estado fundido, foram desorganizados, conforme já discutido na revisão bibliográfica deste trabalho.

4.4. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Para identificar possíveis diferenças estruturais das amostras sintetizadas, utilizou-se a técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O ensaio foi realizado em espectrômetro de infravermelho, modelo FTIR Cary 630 (Agilent), disponível no laboratório do Grupo FCC, através da técnica de Refletância total atenuada (ATR), no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} . Os corpos-de-prova injetados previamente, com e sem tratamento térmico (*annealing*), foram analisados por essa técnica.

4.5. Propriedades morfológicas

A caracterização morfológica dos TPU sintetizados foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura FEI Inspect F50, no modo de elétrons secundários (SE), disponível no Laboratório Central de Microscopia e Microeletrônica da PUCRS. Foi utilizada uma faixa de aumento de 100 a 3.000 vezes e voltagem de 10 kV.

As amostras analisadas são provenientes das placas injetadas, a partir das quais metade dos corpos-de-prova foram submetidos ao *annealing* e outra metade não, a fim de se analisar os dois casos consecutivamente. As amostras foram dispostas em *stubs* e cobertas por uma fina camada de ouro. As imagens obtidas por essa técnica referem-se à superfície dos corpos-de-prova.

4.6. Cromatografia por permeação em gel (GPC)

A determinação das massas molares numérica média (M_n), ponderal média (M_w) e distribuição de massa molar ou polidispersividade foram realizados por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), utilizando um cromatógrafo Waters equipado com uma bomba isocrática-1515 (eluente: tetrahidrofurano – THF; fluxo: 1 mL/min) e detector de índice de refração -2414 da Waters Instruments com coluna Styragel, disponível no Laboratório de Cromatografia da Faculdade de Química da PUCRS. Para esta análise, utilizou-se uma solução dos *pellets* das amostras A e B em DMF, a uma concentração aproximada de 1 mg/mL.

4.7. Propriedades reológicas

A reologia dos materiais foi avaliada a partir dos gráficos de tensão e viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento, construídos a partir da análise em reômetro capilar modelo RG 25 da marca Goettfert, disponível no laboratório do Grupo FCC. As medições em reômetro capilar seguem a norma técnica ASTM D5099.

A análise foi realizada utilizando-se os *pellets* de TPU sem nenhum tipo de tratamento térmico (*annealing*). Para essa análise, exige-se uma secagem mais crítica em relação àquela realizada para injeções de corpos-de-prova. Para tal, utilizou-se temperatura de 160 °C durante 4 horas, sob vácuo. Esta etapa é feita em um sistema propício para secagem de *pellets*.

O rotor utilizado para construção das curvas possui 1 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento. As taxas de cisalhamento utilizadas foram de 0,1; 0,5; 1; 2; 5;

10; 50; 100; 500 e 1000 s⁻¹ na temperatura de 205 °C. O Quadro 4.9 apresenta as correções aplicadas a cada tipo de medida do equipamento.

Quadro 4.9. Correções aplicadas à taxa de cisalhamento, tensão e viscosidade.

Correção	Taxa de cisalhamento	Tensão	Viscosidade
Weissenberg-Rabinowitsch	X		X
Bagley		X	
Normal		X	
Carreau-Yasuda			X

4.8. Propriedades térmicas

Para avaliar a estabilidade térmica dos TPU sintetizados, utilizou-se a análise termogravimétrica (TGA) em um equipamento SDT da TA Instruments, modelo Q600. Os ensaios foram realizados em um intervalo de temperatura de 25 °C a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C/min sob atmosfera de N₂.

Os eventos térmicos que ocorrem com os polímeros sintetizados foram determinados, sob efeito de aquecimento ou resfriamento, a partir da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento de DSC da TA Instruments, modelo Q20, em ciclos de aquecimento de 10 °C/min e de resfriamento de 5 °C/min, em atmosfera de nitrogênio (N₂). Esta técnica está baseada na norma ASTM D3418.

Os ensaios de TGA e DSC foram realizados utilizando amostras produzidas a partir de filmes de TPU. Os *pellets* foram solubilizados em solvente dimetilformamida (DMF), aplicados em uma lâmina plana para formação de filme de 1 mm de espessura e então o solvente foi evaporado. Após isso, procedeu-se ao processo de *annealing* para apenas metade das amostras produzidas, permitindo que os filmes com e sem tratamento térmico pudessem ser comparados paralelamente.

Todos os equipamentos utilizados para caracterização das propriedades térmicas foram disponibilizados pelo Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da PUCRS.

4.9. Propriedades mecânicas

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada a partir de corpos-de-prova provenientes de placas injetadas. As dimensões aproximadas de ensaio foram de 11 x 6 x 2 mm. O equipamento utilizado foi de modelo DMA Q800, marca TA Instruments. A faixa de temperatura trabalhada é de -40 a 80°C, com taxa de 3 °C/min. A amplitude de trabalho utilizada foi de 15 µm, com um sinal de força de 125% e carga de 0,01 N. Metade da amostragem foi submetida ao tratamento térmico, enquanto a outra metade não. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Faculdade de Química da PUCRS.

O Quadro 4.10 reúne detalhes dos ensaios mecânicos realizados para avaliação das amostras A e B. Os corpos-de-prova, depois de injetados, foram acondicionados em ambiente laboratorial, com temperatura controlada de 23 ± 2 °C por 12 horas para, posteriormente, serem analisados.

A repetibilidade das análises seguiu os critérios das referências normativas citadas no Quadro 4.10. Além disso, avaliaram-se as propriedades mecânicas antes e depois do tratamento térmico dos corpos-de-prova injetados (*annealing*), sob a condição de 12 horas a 105 ± 2 °C. Os equipamentos utilizados para a caracterização destas propriedades mecânicas foram disponibilizados pelo laboratório do Grupo FCC.

Quadro 4.10. Principais ensaios mecânicos avaliados nas amostras A e B.

Análise	Unidade	Referência normativa	Equipamento
Dureza	Shore D	ASTM D2240	Durômetro de bancada
Resistência à abrasão PFI	mg	NBR 14825	Abrasímetro PFI
Tensão em 20% de alongamento	MPa	ASTM D412	Dinamômetro EMIC DL-500 BF
Tensão em 100% de alongamento	MPa	ASTM D412	Dinamômetro EMIC DL-500 BF
Tensão em 300% de alongamento	MPa	ASTM D412	Dinamômetro EMIC DL-500 BF
Resistência à tração	MPa	ASTM D412	Dinamômetro EMIC DL-500 BF
Deformação permanente (<i>tension set</i>)	%	ASTM D412	Dinamômetro EMIC DL-500 BF
Alongamento na ruptura	%	ASTM D412	Dinamômetro EMIC DL-500 BF
Resistência ao rasgo	N/mm	ASTM D624	Dinamômetro EMIC DL-500 BF
Deformação permanente à compressão (DPC ou <i>compression set</i>) (22h/70°C)	%	ASTM D395	Placas compressoras

O equipamento utilizado para análise de dureza foi um durômetro Shore D, que mede a resistência à penetração do corpo-de-prova produzido. São realizadas 3 medidas em cada corpo-de-prova, em um total de 3 corpos-de-prova.

No ensaio de resistência à abrasão PFI, 6 corpos-de-prova foram submetidos, sob uma força de 60 N, a uma lixa de ataque padronizado pela norma ABNT NBR 14460 (2005). O resultado final é a perda de massa medida, em miligramas (mg).

O equipamento utilizado para o ensaio de resistência à tração é um dinamômetro EMIC DL-500 BF, com microcomputador acoplado e programa Tesc. O método consiste em submeter o material à tração, a uma velocidade de afastamento das garras de 200 ± 20 mm/min, com célula de carga de 5000 N, e com determinação dos módulos de força em 5%, 20%, 100% e 300% de alongamento do corpo-de-prova, além de tensão de ruptura, percentual de alongamento na ruptura e deformação permanente (*tension set*), medida após a ruptura. Foram utilizados 5 corpos-de-prova para a medição, cujo modelo está ilustrado no **Anexo A**.

O equipamento que realiza o ensaio de resistência ao rasgo é um dinamômetro EMIC DL-500 BF, com microcomputador acoplado e programa Tesc. O método consiste em efetuar a continuação do rasgo em elastômeros, com velocidade de afastamento de 200 ± 10 mm/min e célula de carga de 5000 N. Foram utilizados 5 corpos-de-prova para a medição, cujo modelo está ilustrado no **Anexo B**.

O ensaio de deformação permanente à compressão (DPC ou *Compression Set*) consiste na submissão de corpos-de-prova circulares à compressão de 25% do total de sua espessura, durante 22 horas a 70 °C. Foram utilizados 3 corpos-de-prova para a medição.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 5.1 apresenta os *pellets* das amostras produzidas pelos processos A (pré-polímero) e B (*one shot*). A partir deles, foram injetados corpos-de-prova utilizados nos ensaios de caracterização, apresentados na Figura 5.2. Percebe-se relativa diferença de aparência dos grãos e placas, de acordo com o processo a partir do qual foram produzidos. O processo B produziu amostras com menor nível de amarelamento, o que é uma grande vantagem do ponto de estratégia de vendas, pois materiais incolores são mais atrativos comercialmente.



Figura 5.1. *Pellets* das amostras produzidas pelos processos A e B.

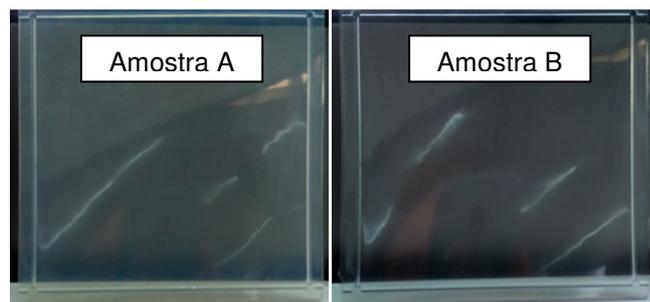


Figura 5.2. Corpos-de-prova das amostras produzidas pelos processos A e B.

Essa variação se deve principalmente às menores temperatura empregadas na extrusão do processo B, uma vez que as matérias-primas já são alimentadas na própria extrusora reativa. No processo A, por sua vez, a polimerização ocorre em uma etapa anterior. Por isso, o que alimenta a extrusora são partículas picadas do TPU sintetizado, as quais requerem maior quantidade de energia para fusão e processamento.

5.1. Caracterização dos TPUs pela espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 5.3 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para os dois tipos de poliuretanos termoplásticos sintetizados, antes e depois de receberem tratamento térmico (*annealing*). Os mesmos espectrogramas podem ser encontrados separadamente no **Apêndice A**. Pode-se verificar que, em todos os casos, na região de 3200 cm^{-1} não houve detecção de banda característica, correspondente à presença de grupos hidroxila. Da mesma forma, não houve detecção de banda característica do grupo isocianato (2250 cm^{-1}). Isso indica que houve completa reação dos monômeros pelos dois processos de síntese. De acordo com Silverstein *et al.* (1995), as hidroxilas livres localizam-se no intervalo de número de onda de 3550 a 3200 cm^{-1} . Outros autores também utilizaram a técnica de espectroscopia na região do infravermelho para assegurar a completa reação dos monômeros de poliuretanos e também visavam à ausência dos picos correspondentes a hidroxilas e isocianatos (3200 e 2250 cm^{-1} , respectivamente) (Vega-Baudrit *et al.*, 2012; Khairiah *et al.*, 2010).

Observou-se a presença de banda em 3328 cm^{-1} , associada à ligação N – H do grupo funcional amida. Silverstein *et al.* (1995) atribui o intervalo correspondente a esta ligação de 3520 a 3180 cm^{-1} . Outros autores identificaram essa ligação em uma região muito próxima a este trabalho (Lee *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2012; Yilgör *et al.*, 2015).

Entre o intervalo de 1640 a 1700 cm^{-1} localizam-se as bandas referentes à ligação C = O de amidas secundárias, de acordo com a literatura (Silverstein *et al.*,

1995). Da mesma forma, este grupo também está presente no grupo funcional uretano, e pode ser identificada na banda em 1700 cm^{-1} . Lee *et al.* (2009), LI *et al.* (2012) e Yilgör *et al.* (2015) encontraram a mesma banda em caracterização de poliuretanos termoplásticos e também o grupo característico de carbonilas (C = O) a 1730 cm^{-1} . Além disso, Silverstein *et al.* (1995) atribui outro intervalo de grupos C - O que se situam entre 1000 a 1300 cm^{-1} , característico de ésteres e lactonas. Por isso, há possibilidade de que a banda encontrada a 1222 cm^{-1} seja referente à ligação de éster presente nos TPUs sintetizados.

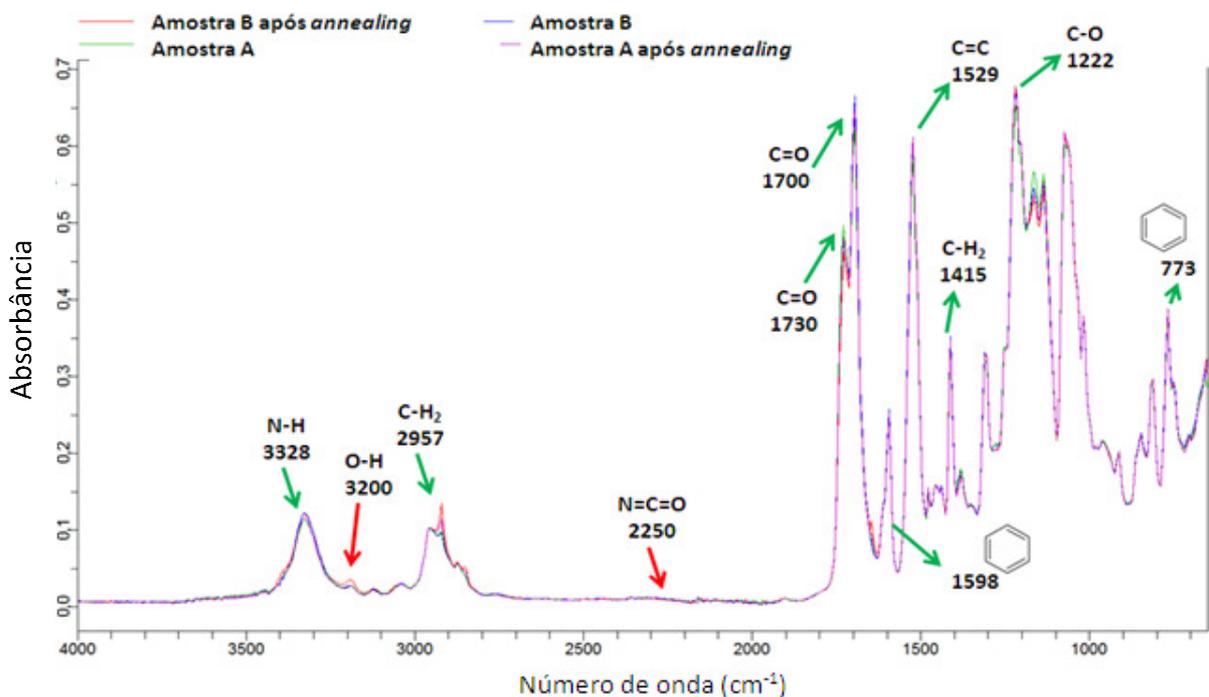


Figura 5.3. Espectros no infravermelho das amostras de A e B de TPU antes e depois do tratamento térmico.

Em seu trabalho de caracterização de poliuretanos, LI *et al.* (2012), atribuiu as bandas encontradas em 1598 e 773 cm^{-1} a vibrações característica do anel benzênico, presente no isocianato aromático utilizado na síntese dos TPUs descritos neste trabalho. Também foram identificadas as bandas referentes às vibrações características do C - H em 2957 e 1415 cm^{-1} . Da mesma forma, Lee *et al.* (2009) atribuiu a banda em 1529 cm^{-1} à vibração da ligação C = C.

O Quadro 5.1 reúne os números de onda identificados nas amostras de TPUs produzidos pelos Processos A e B, antes e depois de receberem tratamento térmico. Não foram identificadas diferenças significativas entre os espectros, considerando as regiões investigadas.

Quadro 5.1. Resumo dos números de onda investigados nas amostras A e B de TPU antes e depois do tratamento térmico.

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligação
3328	N – H
2957	C – H
1730	C = O (uretano)
1700	C = O (poliéster)
1598	Anel benzênico
1529	N – H
1415	C – H
1222	C – O (éster)
773	Anel benzênico

5.2. Propriedades morfológicas

A Figura 5.4 apresenta as imagens capturadas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as amostras A e B com e sem tratamento térmico, nas respectivas ampliações: 100, 200, 500, 1000, 2000 e 3000 vezes.

Em todas as amostras é possível verificar, em menor ou maior grau, linhas contínuas, que sugerem diferentes níveis de alinhamento das cadeias poliméricas. Na amostra A, por exemplo, observa-se uma maior definição dessa orientação após o *annealing*. De todas as amostras analisadas, a amostra A, produzida a partir da técnica de pré-polímero, foi a que apresentou visualmente menor nível de alinhamento. Isso pode ser explicado pelo processo de polimerização utilizado, uma vez que o processo realizado em extrusora contínua (processo B) deve favorecer o maior nível de alinhamento entre as cadeias poliméricas.

Swolfs *et al.* (2015) afirma que o alívio de tensões residuais pode influenciar as imagens capturadas por MEV. Segundo o autor, isso pode ser corrigido a partir do tratamento térmico pós preparação dos corpos-de-prova ou proporcionando aos corpos-de-prova um resfriamento mais lento possível, minimizando desta forma o aparecimento de tensões. Dong *et al.* (2016) apresentou imagens em MEV de poliamidas tensionadas em diferentes níveis de alongação (0, 100, 300 e 500%) e foi possível perceber que, quanto mais alongadas, mais definidas estes alinhamentos ficavam.

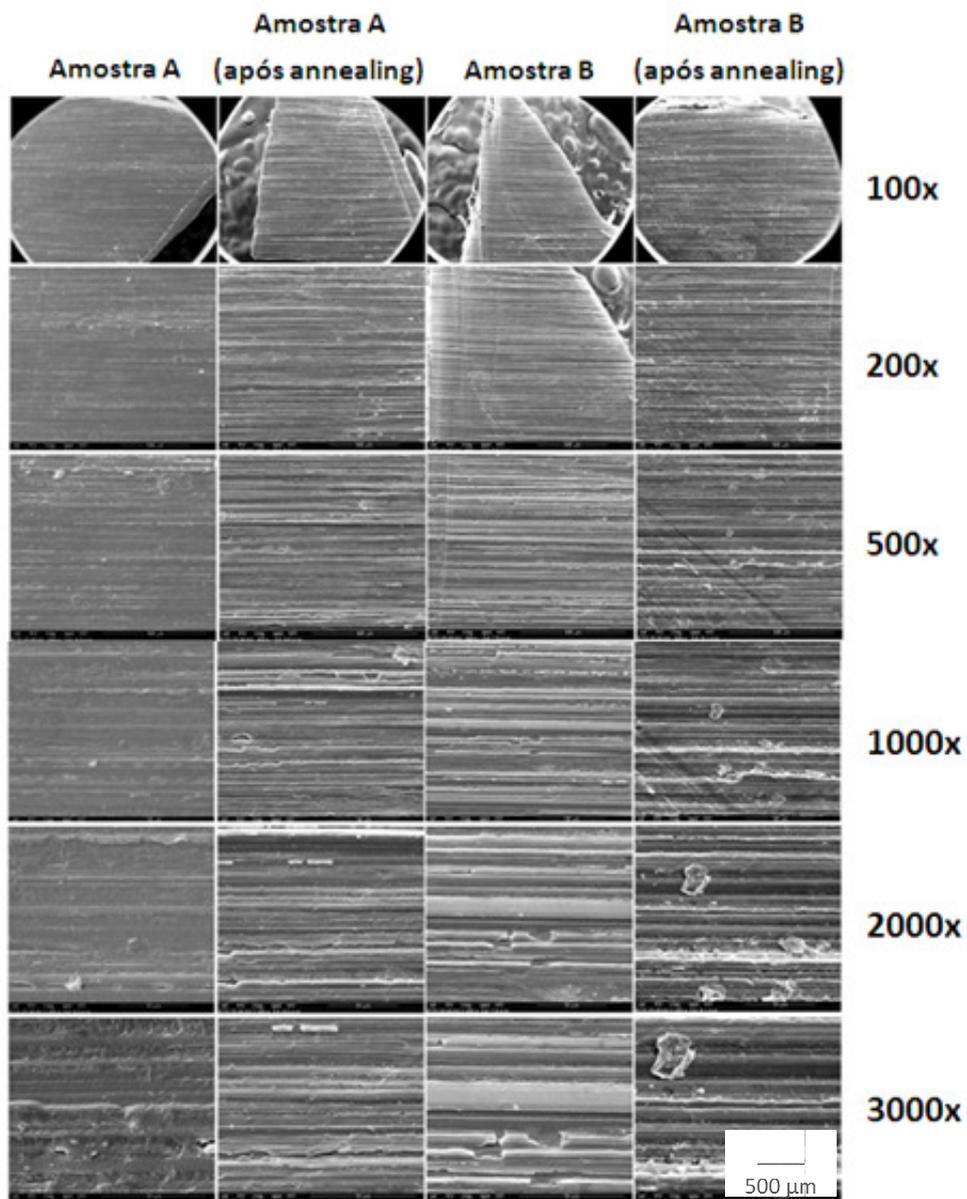


Figura 5.4. Imagens de MEV das amostras A e B com e sem tratamento térmico.

Constatou-se que a amostra B, a partir da resolução de 1000 x, apresenta possíveis fragmentações de material polimérico que não conseguiram plastificar no momento do processamento por injeção, a partir do qual foram produzidos os corpos-de-prova para análise. Pode-se supor que são frações de maior massa molar, cuja energia necessária para cristalização é maior e, por isso, não conseguiram fundir no momento da injeção.

Por esta razão, pode-se dizer que o tratamento térmico apresentou maior nível de influência na amostra A, na qual houve incremento do nível de alinhamento das cadeias poliméricas.

5.3. Cromatografia por permeação em gel (GPC)

A Tabela 5.1 apresenta os valores de massa molar numérica média (Mn), massa molar ponderal média (Mw) e de polidispersividade para as amostras A e B, determinados a partir da técnica de GPC.

Tabela 5.1. Determinação de massas molares e polidispersividade das amostras A e B.

Medida	Amostra A	Amostra B
Mn (g/mol)	289977	357333
Mw (g/mol)	979082	1059948
Polidispersividade	3,38	2,97

A amostra B possui massas molares ligeiramente maiores em relação à amostra A e, além disso, sua polidispersividade é menor. Canevarolo (2006) afirma que a faixa de polidispersividade esperada para polímeros de poliadição está entre 2 e 5. Ambas amostras estão dentro do intervalo previsto na literatura.

Yamasaki *et al.* (2007) avaliou as massas molares de TPUs de nome comercial Elastollan[®]C 85A-10, fabricados pela empresa Basf. Com base em seus resultados, igualmente obtidos pela técnica de GPC em comparação a padrões de poliestireno, obtiveram-se valores de polidispersividade superiores a 5,0. Isso indica

que os processos de síntese utilizados para produção das amostras A e B são aparentemente mais controlados, gerando uma polidispersão mais estreita em relação ao TPU Elastollan[®]C 85A-10.

Observa-se que a polidispersividade das cadeias poliméricas foi fortemente influenciada pelo processo empregado. O Processo A, realizado em batelada descontínua, não oferece o mesmo nível de distribuição de massa molar que o Processo B, realizado em reator tubular contínuo. A menor polidispersão de massas molares obtido em processos contínuos é respaldado pela literatura (Mitchell, 2003). Além disso, Franck (2004) associa a baixa polidispersão à facilidade das cadeias poliméricas adquirirem maior nível de orientação molecular. Isso explica o fato da amostra A ter apresentado menor alinhamento nas imagens capturadas em MEV antes de seu tratamento térmico.

A Figura 5.5 apresenta o gráfico de distribuição de massas molares das amostras A e B. Apesar de possuir uma menor polidispersividade, é possível supor que as maiores massas molares encontradas na amostra B justifiquem o aparecimento dos fragmentos poliméricos não dispersos observados nas imagens de MEV. Além disso, o maior percentual de cadeias poliméricas menores, presentes na amostra A, pode ter facilitado a plastificação do material durante a injeção e, por esta razão, não foram observados pontos não dispersos nas imagens de microscopia desta amostra.

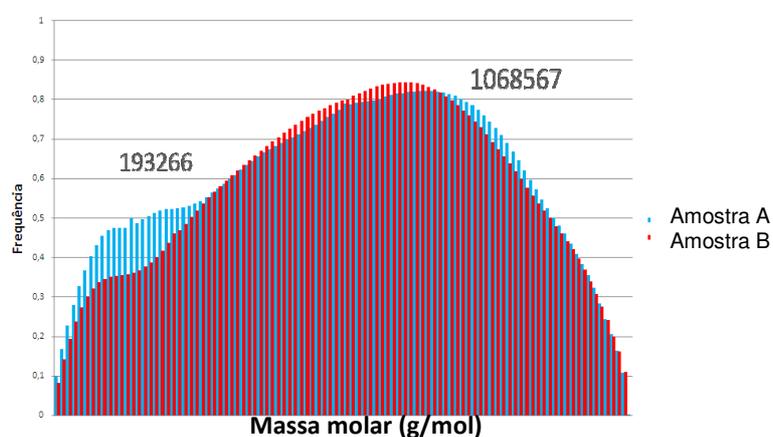


Figura 5.5. Distribuição de massas molares das amostras A e B.

5.4. Propriedades reológicas

Yamasaki *et al.* (2007) afirma a importância de se considerar a história térmica do polímero, uma vez que as propriedades reológicas são fortemente afetadas pelas reações de degradação que começam a ocorrer no estado fundido. Por esta razão, este trabalho também se ateve às propriedades térmicas do material, para que este pudesse ser estudado de maneira global.

O gráfico da Figura 5.6 apresenta o decréscimo da medida de viscosidade (η) com o aumento da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para as amostras A e B na temperatura de 205 °C. Em contrapartida, o mesmo gráfico apresenta um aumento da medida de tensão (σ) à medida que se aumenta a taxa de cisalhamento. Esse comportamento apresenta a relação entre viscosidade, taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento de fluidos não-newtonianos, nos quais a viscosidade decai e a tensão aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento (Krieger, 2014).

As medidas apresentadas não foram corrigidas por nenhum modelo matemático e, por isso, são chamadas de aparentes. Os pontos em azul correspondem à viscosidade e tensão medidas para a amostra A (pré-polímero), enquanto que os pontos em vermelho são referentes às medidas para a amostra B (*one shot*).

No gráfico da Figura 5.7, os valores de viscosidade aparente foram corrigidos para os modelos Weissenberg-Rabinowitsch e Bagley. Nesse conjunto, Weissenberg-Rabinowitsch é o modelo responsável por corrigir a taxa de cisalhamento, enquanto que Bagley corrige a pressão real do sistema e, conseqüentemente, afeta os valores de tensão e viscosidade (Martins, 2009).

Nota-se que os modelos Weissenberg-Rabinowitsch e Bagley aproximam os pontos de valores de tensão e viscosidade das duas amostras em taxas de cisalhamento mais altas, como por exemplo em 1000 s⁻¹. Isso pode ser explicado pela diferença de pressão gerada pela entrada do material no capilar da análise, a

qual é maior em fluidos não-newtonianos e está associada à capacidade de alinhamento das cadeias poliméricas.

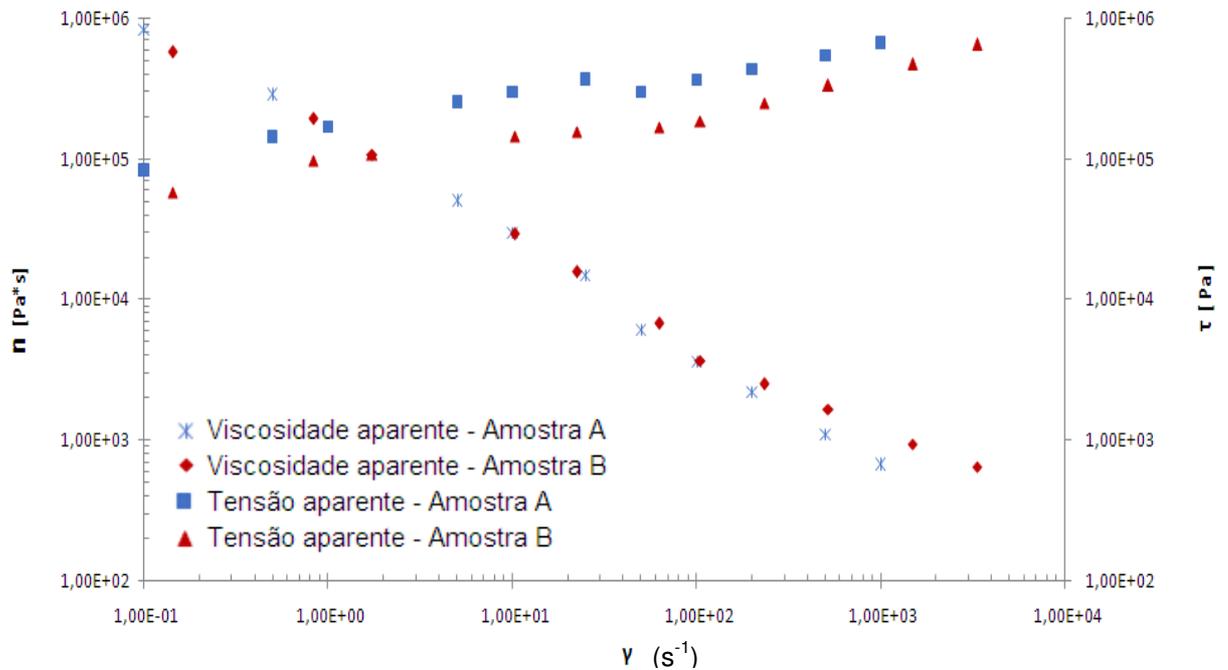


Figura 5.6. Viscosidade e tensão aparentes em diferentes taxas de cisalhamento para as amostras A e B de TPU.

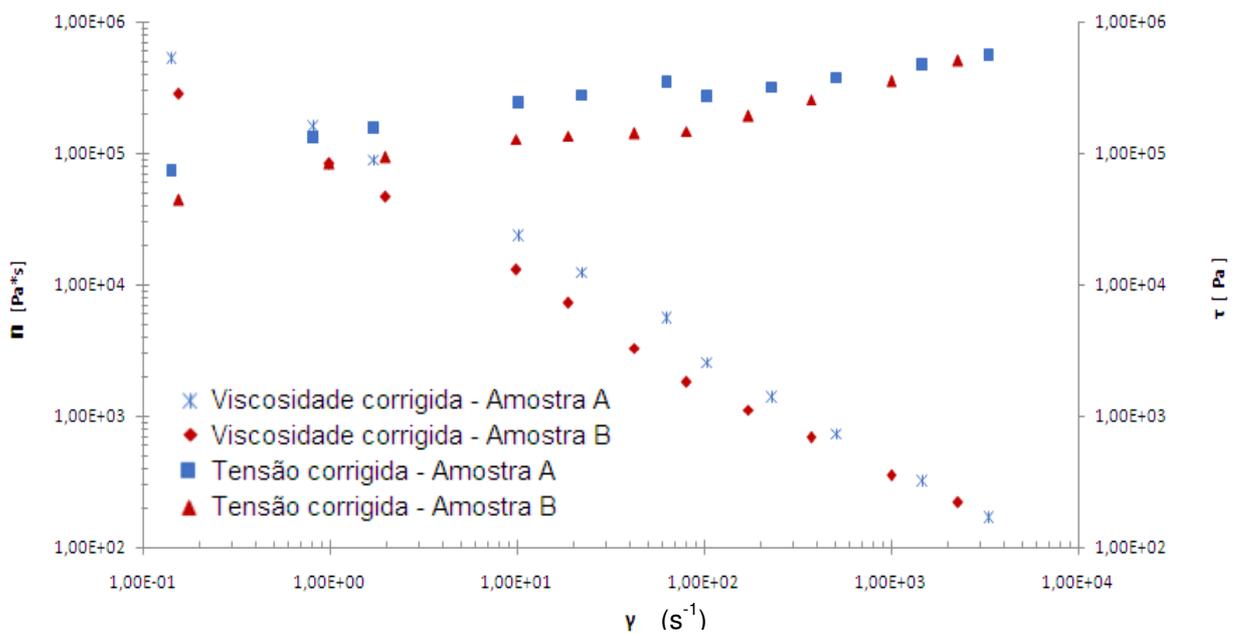


Figura 5.7. Viscosidade e tensão em diferentes taxas de cisalhamento para as amostras A e B de TPU corrigidas para os modelos Weissenberg-Rabinowitsch e Bagley.

No entanto, percebe-se uma visível diferença entre as amostras quando aplica-se a correção do modelo Carreau-Yasuda, que, conforme sugerido por Winter (2008), oferece uma aproximação mais realista do comportamento dos polímeros fundidos. Como é possível observar pelo gráfico da Figura 5.8, a amostra produzida pelo processo B (*one shot*) possui um patamar newtoniano a baixas taxas de cisalhamento. A viscosidade constante a baixas taxas de cisalhamento está associada à distribuição de massa molar mais estreita (Vlachopoulos, 2010). Esse platô, conforme já referenciado por Franck (2004), ocorre quando as cadeias que antes estavam orientadas começam a se “entrelaçar”, assumindo um estado de maior conservação de energia.

Não foi observado, para nenhuma das amostras, o platô newtoniano em altíssimas taxas de cisalhamento, conforme já referenciado por Franck (2006). Nesse caso, não é possível dizer se isso ocorreu devido à sensibilidade do equipamento ou à dificuldade de alinhamento completo das cadeias poliméricas das amostras A e B.

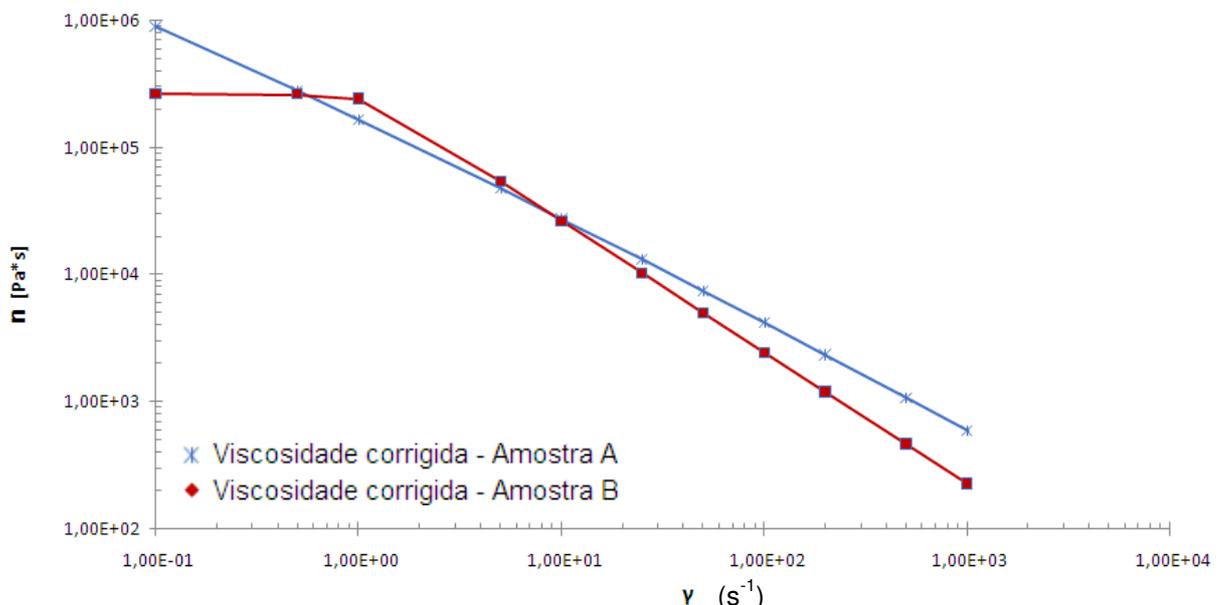


Figura 5.8. Viscosidade em diferentes taxas de cisalhamento para as amostras A e B de TPU corrigidas pelo modelo Carreau-Yasuda.

Depois do platô newtoniano identificado inicialmente na amostra B, observa-se que as viscosidades dos dois materiais tendem a se igualar, à medida que a taxa

de cisalhamento aumenta. Ocorre novamente um distanciamento nas medidas de viscosidade nos pontos de taxa de cisalhamento que variam entre 100 e 1000 s⁻¹. É nesse intervalo que se encontram os principais processos de transformação aplicados a esse material (injeção e extrusão) (Sabic, 2015). Por isso, pode-se dizer que há a possibilidade da amostra B ser mais facilmente processável, considerando altas taxas de cisalhamento.

O gráfico da Figura 5.9 apresenta os valores de tensão em função de taxa de cisalhamento quando na condição da correção de tensão aparente para tensão normal. Conforme Dealy *et al.* (2013) afirma, a tensão normal está relacionada à anisotropia de um polímero que, no caso de polímeros fundidos, vem do nível de orientação das moléculas em estado de equilíbrio.

Franck (2007) explica que, quanto maior foi a taxa de cisalhamento imposta ao polímero, maior é a energia aplicada para que ele atinja o máximo de orientação possível de suas cadeias. Em taxas menores, ele tende a relaxar, isto é, tende a voltar ao seu estado de conservação de energia, que possui maior nível de entrelaçamentos entre suas cadeias poliméricas.

A tensão normal pode ser decomposta em diferentes níveis. No primeiro nível, que ocorre em taxas de cisalhamento abaixo de 100 s⁻¹, a diferença de tensão normal está diretamente relacionada ao inchamento do material depois de cessado o cisalhamento ao qual foi submetido (Mall-Gleissle, 2002). Ou, conforme referenciado por Franck (2007), ao nível de entrelaçamentos que o material adotará em seu estado de conservação de energia. Para taxas de cisalhamento maiores, espera-se que ele assumira um comportamento próximo ao newtoniano, ou seja, com tensão constante em diferentes taxas de cisalhamento e, conseqüentemente, uma diferença de tensão normal próxima a zero (Dealy *et al.*, 2013).

Como é possível observar, a amostra B, produzida em reator tubular pela técnica de *one shot*, possui menor diferença de tensão normal em relação à amostra A (pré-polímero) durante todo o intervalo de taxa de cisalhamento testado. Franck

(2007) afirma que baixas variações de tensão normal estão relacionadas à distribuição estreita de massa molar do polímero. Isso vai ao encontro da análise de viscosidade a partir da correção de Carreau-Yasuda, que sugere que o patamar newtoniano encontrado em baixas taxas de cisalhamento para a amostra B indica uma distribuição estreita da massa molar (Vlachopoulos, 2010).

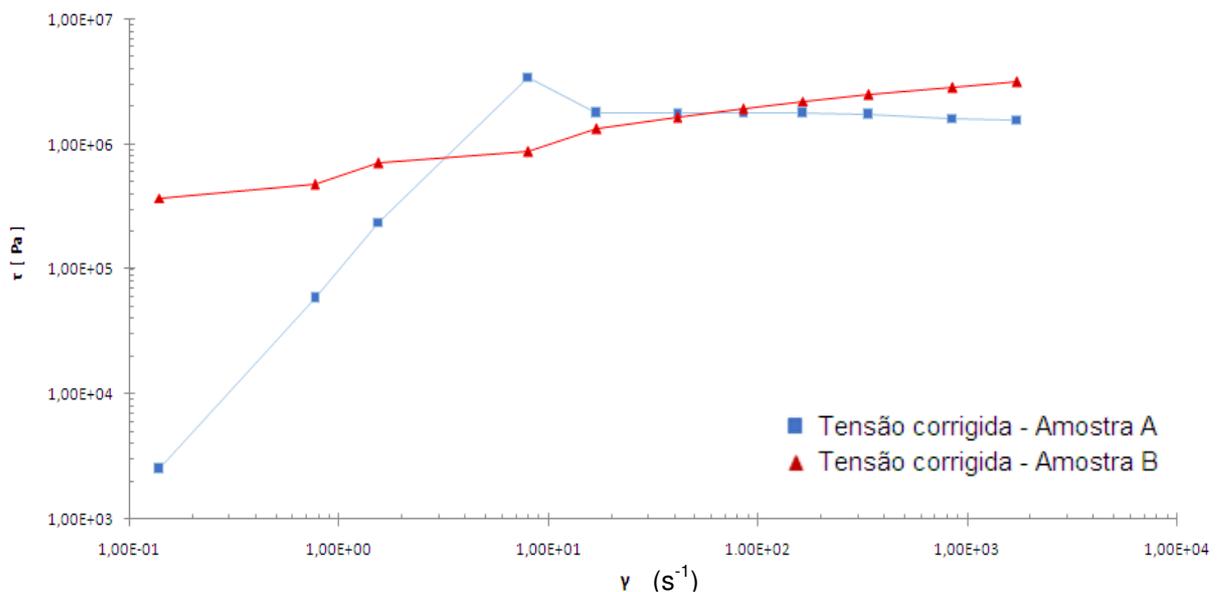


Figura 5.9. Tensões normais em diferentes taxas de cisalhamento para as amostras A e B de TPU.

A amostra A, por sua vez, possui diferentes níveis de variação da tensão normal, conforme referenciado por Dealy *et al.* (2013). É possível perceber seu comportamento próximo ao newtoniano em taxas de cisalhamento acima de $10\ s^{-1}$, além de uma maior tendência a promover maior número de entrelaçamentos, após cessado o cisalhamento, em relação à amostra B. Estas suposições já foram observadas nas imagens em MEV, nas quais a amostra B pareceu possuir maior facilidade para a orientação molecular. Além disso, a menor polidispersão determinada pela técnica de GPC justifica o comportamento próximo ao newtoniano encontrado pelas correções dos modelos Carreau-Yasuda e de Tensão Normal para a amostra B. Esses fenômenos não foram observados na amostra A, provavelmente pelo fato de sua maior polidispersão facilitar o entrelaçamento entre as cadeias poliméricas. A Tabela 5.2 e 5.3 reúnem as medidas de taxa de cisalhamento, tensão e viscosidade aparentes e corrigidas, previamente apresentadas em forma de gráficos, para a amostra A e B, respectivamente.

Tabela 5.2. Medidas de taxa de cisalhamento, tensão e viscosidade para a amostra A.

Taxa de cisalhamento		Tensão			Viscosidade		
Aparente	Weissenberg-Rabinowitsch	Aparente	Bagley	Normal	Aparente	Weissenberg-Rabinowitsch e Bagley	Carreau-Yasuda
1000	3308	669630	551472	1574312	670	167	589
500	1473	544010	465692	1618792	1088	316	1068
200	515	433575	379200	1723081	2168	736	2324
100	232	361915	320662	1771534	3619	1382	4157
50	104	300238	267745	1791938	6005	2568	7389
25	63	368490	344003	1795229	14740	5495	13042
10	22	297230	279048	1752663	29723	12526	27330
5	10	253133	237010	3445051	50627	23076	47388
1	1,7	168254	154423	237765	168253	89571	164399
0,5	0,8	143616	130398	58913	287233	158399	276468
0,1	0,1	83074	73054	2493	830768	515354	887144

Tabela 5.3. Medidas de taxa de cisalhamento, tensão e viscosidade para a amostra B.

Taxa de cisalhamento		Tensão			Viscosidade		
Aparente	Weissenberg-Rabinowitsch	Aparente	Bagley	Normal	Aparente	Weissenberg-Rabinowitsch e Bagley	Carreau - Yasuda
1000	2282	651458	501846	3124394	651	220	226
500	1003	470053	353990	2840449	940	353	461
200	373	333877	256955	2502272	1669	690	1188
100	172	249545	193116	2216948	2495	1121	2430
50	81	185465	147808	1920793	3709	1831	4971
25	43	169313	140538	1639950	6773	3297	10168
10	19	156730	135907	1314731	15673	7249	26185
5	10	145993	128553	867197	29199	12969	53557
1	2	107839	93526	707701	107839	46992	240774
0,5	1	96838	83026	480667	193675	83236	261784
0,1	0	57493	44188	370037	574926	283810	262215

Mesquita (2010) afirma que outro indicativo de distribuição de massa molar é a relação de viscosidade do mesmo material em dois pontos distintos de taxa de cisalhamento. Quanto maior for esta relação, é provável que maior seja a distribuição de massa molar. Quanto mais próximos forem estes valores de viscosidade, maior a aproximação desde material do comportamento newtoniano, além de sugerir uma polidispersão mais estreita.

A Tabela 5.4 apresenta essa relação para a amostra A e B, considerando cada uma das três correções de viscosidade empregadas. Os valores de viscosidade utilizados foram aqueles calculados para as taxas de cisalhamento aparentes de 1000 e 0,1. Observa-se que a amostra B possui menores valores de η''/η' em relação à amostra A, indicando um maior estreitamento de massa molar. Esse indicador vai ao encontro das discussões acerca das correções Carreau-Yasuda e de tensão normal, que também indicam uma menor polidispersividade da amostra B.

Tabela 5.4. Relação entre viscosidade mínima e máxima das amostras A e B.

	η	Viscosidade		
		Aparente	Weissenberg-Rabinowitsch e Bagley	Carreau-Yasuda
Amostra A	η'	670	167	589
	η''	830768	515354	887144
	$\eta''/\eta' =$	1240	3086	1506
Amostra B	η'	651	220	226
	η''	574926	283810	262215
	$\eta''/\eta' =$	883	1290	1160

5.5. Propriedades térmicas

A avaliação de degradação térmica de poliuretanos termoplásticos é imprescindível, pois sua fusão ocorre em faixas muito próximas às temperaturas em que as ligações uretânicas começam a perder estabilidade (Hernández, 2008). Fiorio

(2011) refere-se às reações de transuretização, que podem ocorrer quando o material é exposto a temperaturas acima de sua fusão cristalina, alterando o comprimento dos segmentos rígidos e afetando o comportamento térmico das amostras. Hernández (2008) afirma que estes fenômenos podem iniciar cerca de 50 °C abaixo do começo da sua temperatura de degradação.

As Figuras 5.10 e 5.11 apresentam os resultados da análise termogravimétrica para a amostra A sem tratamento térmico e após *annealing*, respectivamente. Em sequência, a Figura 5.12 refere-se à análise da amostra B sem tratamento térmico e a Figura 5.13 à amostra B após *annealing*.

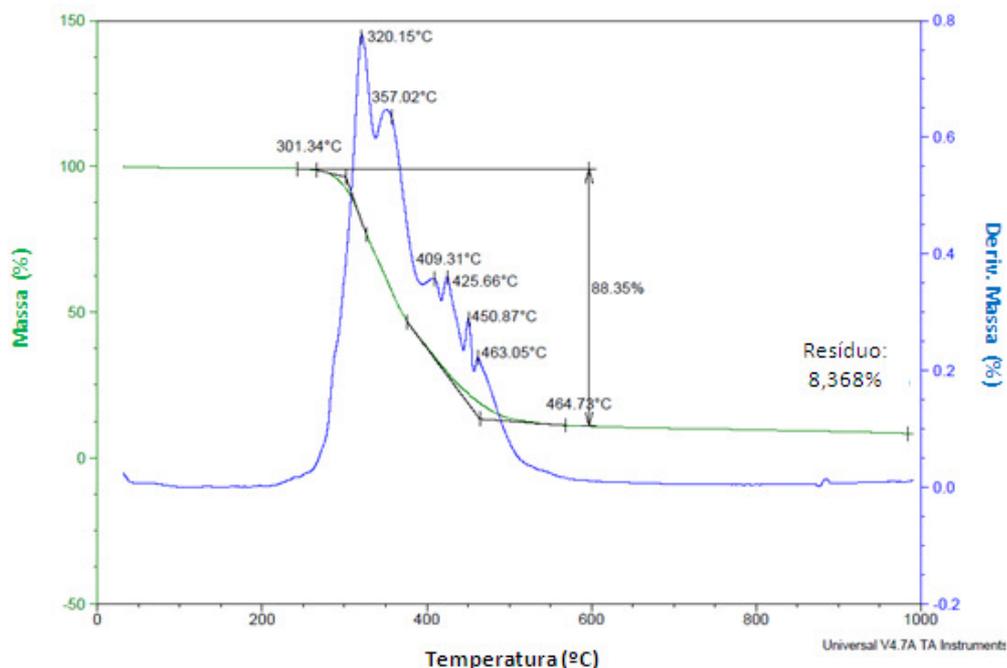


Figura 5.10. Análise termogravimétrica da amostra A sem tratamento térmico.

Conforme a literatura (Herrera *et al.*, 2002), o primeiro estágio de degradação de poliuretanos termoplásticos está associado à degradação dos segmentos rígidos (isocianato e polioliol de baixa massa molar) e, em um segundo estágio, à degradação dos segmentos flexíveis (polioliol de alta massa molar). Tang *et al.* (2013) afirma que a degradação dos segmentos rígidos ocorre entre as temperaturas de 250 e 350 °C, enquanto os segmentos flexíveis começam a degradar acima de 400 °C. Foi

possível observar, em todos os termogramas analisados, variação termogravimétrica nessas faixas, indicando a ocorrência de degradação polimérica.

Pode haver também perda de massa proveniente de degradação dos anéis aromáticos de MDI, o que normalmente ocorre a partir dos 600 °C, e posterior eliminação de compostos contendo carbono e hidrogênio (Herrera *et al.*, 2002). No entanto, pelas análises termogravimétricas apresentadas, não houve nenhuma alteração gravimétrica significativa acima desta temperatura.

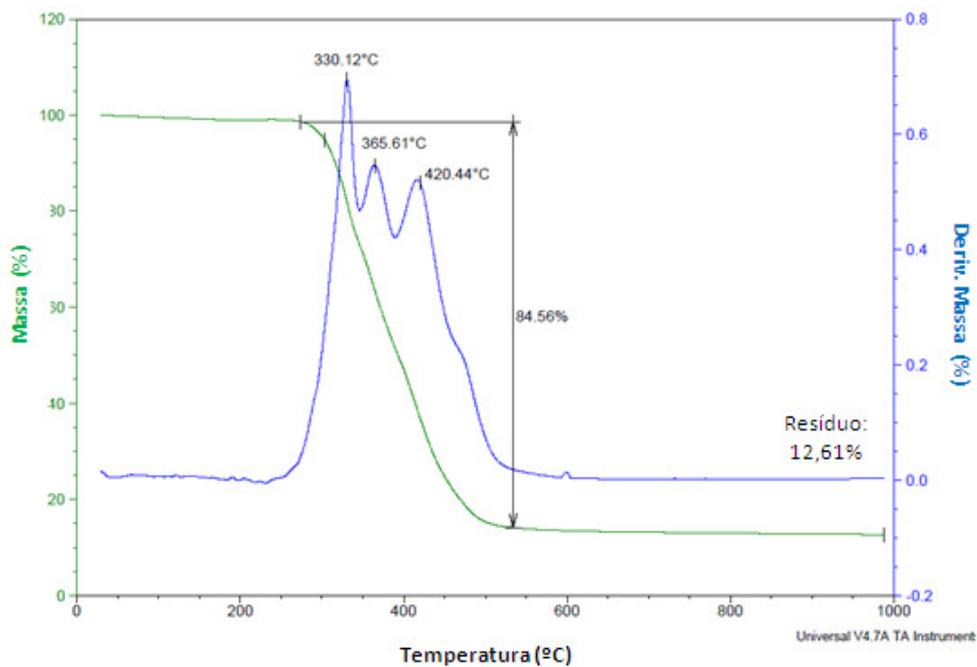


Figura 5.11. Análise termogravimétrica da amostra A com tratamento térmico.

Observou-se que a estabilidade térmica aumentou após o tratamento térmico das amostras A e B. Nesse caso, a amostra A mostrou-se mais sensível ao *annealing*, uma vez que o tratamento térmico incrementou o início da temperatura de degradação do material em aproximadamente 10 °C. A amostra B também teve um aumento em sua estabilidade térmica após o *annealing*, embora esta variação tenha se dado pelo aumento do início da temperatura de degradação em apenas 4 °C.

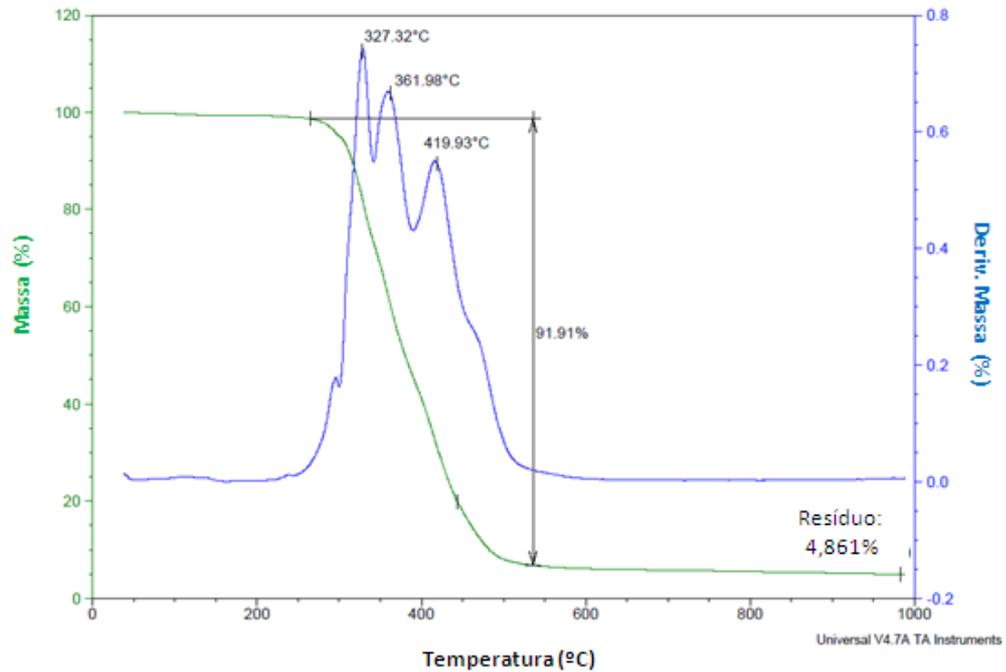


Figura 5.12. Análise termogravimétrica da amostra B sem tratamento térmico.

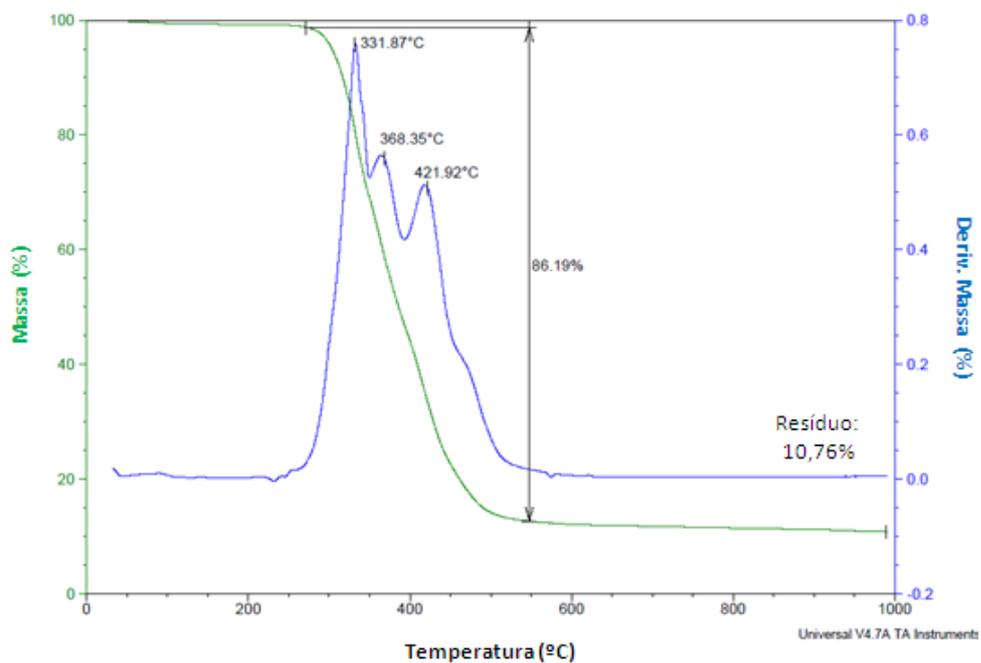


Figura 5.13. Análise termogravimétrica da amostra B com tratamento térmico.

Além disso, observa-se que as amostras B têm um *onset* maior em relação às amostras A. Conforme referenciado por alguns autores, maiores massas molares e polidispersividade mais estreita podem elevar a temperatura inicial de início de

degradação (Siquela, 2012; Lu *et al.*, 2002). Dessa maneira, o incremento da temperatura de começo de degradação pode estar relacionado às maiores massas molares e polidispersividade mais estreita das amostras obtidas pelo Processo B, conforme já discutido pela técnica de Cromatografia de Permeação em Gel e pelas avaliações de propriedades reológicas. Outro fator que contribui para o aumento do *onset* após tratamento térmico é o aumento da probabilidade de ocorrência de ligações de hidrogênio, as quais se concentram nos blocos rígidos de TPU. Ao promover o *annealing*, aumenta-se o seccionamento dessas regiões e, portanto, a energia coesiva desses blocos (Tang *et al.*, 2013). A Tabela 5.5 apresenta o *onset* determinado para cada amostra.

Tabela 5.5. *Onset* das amostras A e B com e sem tratamento térmico.

Amostra	<i>Onset</i> (°C)
A sem tratamento térmico	320,15
A com tratamento térmico	330,12
B sem tratamento térmico	327,32
B com tratamento térmico	331,87

Também é importante ser considerado que, sob certas circunstâncias, o grupo isocianato pode reagir com ele mesmo a partir da dimerização, trimerização, polimerização linear ou condensação com eliminação de dióxido de carbono, formando uretidinona, isocianurato, poli-1-náilon e carbodiimida, respectivamente (Lu *et al.*, 2002; Siquela, 2012) que, de acordo com Hernández (2008), começam a ocorrer em maior proporção a cerca de 50 °C abaixo do *onset*. A possibilidade de formação destes compostos durante a realização das análises termogravimétricas pode dificultar a interpretação dos estágios de degradação observados. Isso pode justificar um terceiro ponto de degradação observado em todas as amostras após as regiões de degradação dos segmentos rígidos e flexíveis. A amostra A, além disso, apresentou outros eventos de degradação, possivelmente provenientes dessas recombinações do grupo isocianato. É possível supor que esses estágios sucessivos de degradação sejam em decorrência do processo de polimerização empregado, o

qual gera cadeias poliméricas mais irregulares. O tratamento térmico, neste caso, ajudou na redução desses eventos.

Tang *et al.* (2013) também afirma que maiores quantidades de resíduo de cinzas podem indicar maiores energias coesivas nos blocos rígidos de TPUs, uma vez que podem ser o resultado de ligações cruzadas que se formaram durante o processo de degradação, como carbodiimidas. Isso deve justificar o aumento do percentual de resíduo das amostras A e B depois destas sofrerem tratamento térmico, que pode ter facilitado o empacotamento dos blocos rígidos e, conseqüentemente, aumentado a energia coesiva dos mesmos.

As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam, respectivamente, o primeiro ciclo da curva de calorimetria exploratória diferencial das amostras A e B (primeiro ciclo de aquecimento), antes e depois do tratamento térmico. Deve-se salientar que os ensaios realizados não ultrapassaram 200 °C, com o objetivo de evitar reações de transuretanização referenciadas por alguns autores (Lu *et al.*, 2002; Hernández, 2008; Fiorio, 2011; Siquela, 2012). As Figuras 5.16 e 5.17, por sua vez, apresentam os ciclos 2 (ciclo de resfriamento) e 3 (segundo ciclo de aquecimento) para estas mesmas amostras.

É possível verificar que, em todos os casos, o pico endotérmico de fusão cristalina só ocorre no primeiro ciclo de aquecimento. Conforme afirma Fiorio (2009), a temperatura de fusão cristalina está associada à fusão da fase cristalina do TPU, ou seja, aquela formada essencialmente pelo isocianato e pelo glicol de cadeia curta. Pode-se supor, portanto, que a velocidade de resfriamento não permitiu que o material que estava amorfo enquanto fundido voltasse a se organizar de tal maneira que o blocos rígidos voltassem a se alinhar.

Esta análise foi realizada primeiramente a uma taxa de resfriamento mais rápida, de 10 °C/min. Visto o desaparecimento do pico de fusão cristalina no segundo ciclo de aquecimento, imaginou-se que, reduzindo a temperatura de resfriamento para 5 °C/min, seria possível enxergar este fenômeno. Swolfs *et al.*

(2015) fala sobre a importância do resfriamento lento para poliuretanos fundidos, a fim de fornecer às cadeias tempo suficiente para cristalização dos segmentos rígidos. No entanto, nem a uma taxa de resfriamento 50% mais lenta que a inicial obteve-se o reaparecimento deste evento térmico.

Em adição a isso, é possível que tenha ocorrido a transuretanação de cadeias de TPU, diminuindo seu tamanho e, portanto, dificultando o alinhamento dos segmentos rígidos (Fiorio, 2011). Hernández (2008) relata que a maior proporção dessas reações ocorrem a cerca de 50 °C abaixo da temperatura de começo de degradação que foi determinada pela técnica de TGA, muito embora o fenômeno possa começar a ocorrer antes disso. Fiorio (2011) também observou diferenças no comportamento de fusão cristalina à medida que repetia os ciclos de aquecimento em uma mesma amostra.

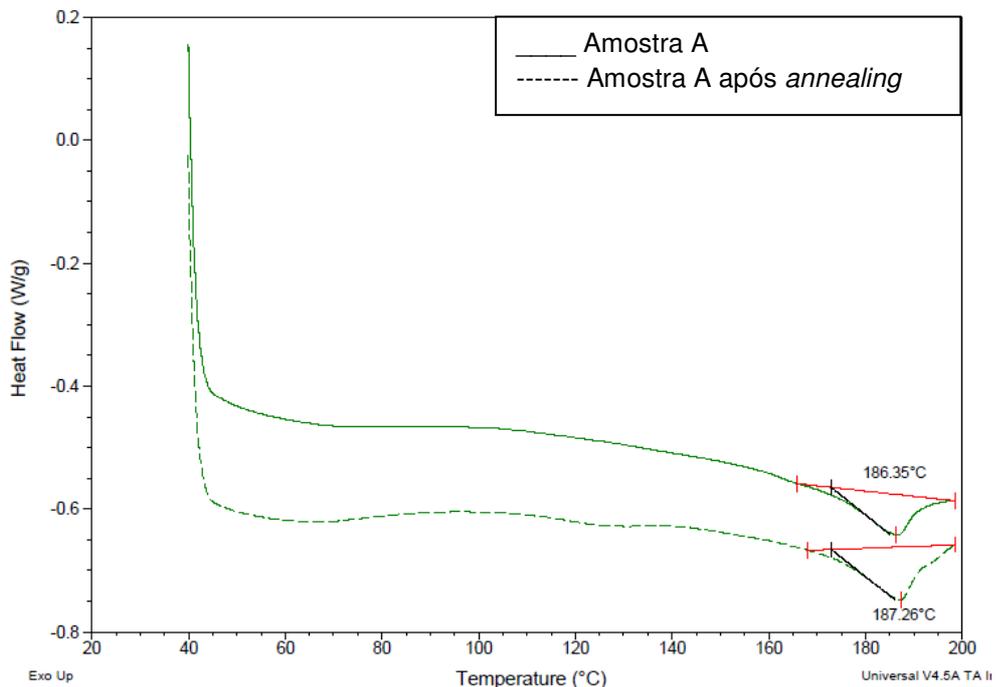


Figura 5.14. Termograma da amostra A com e sem tratamento térmico (ciclo 1).

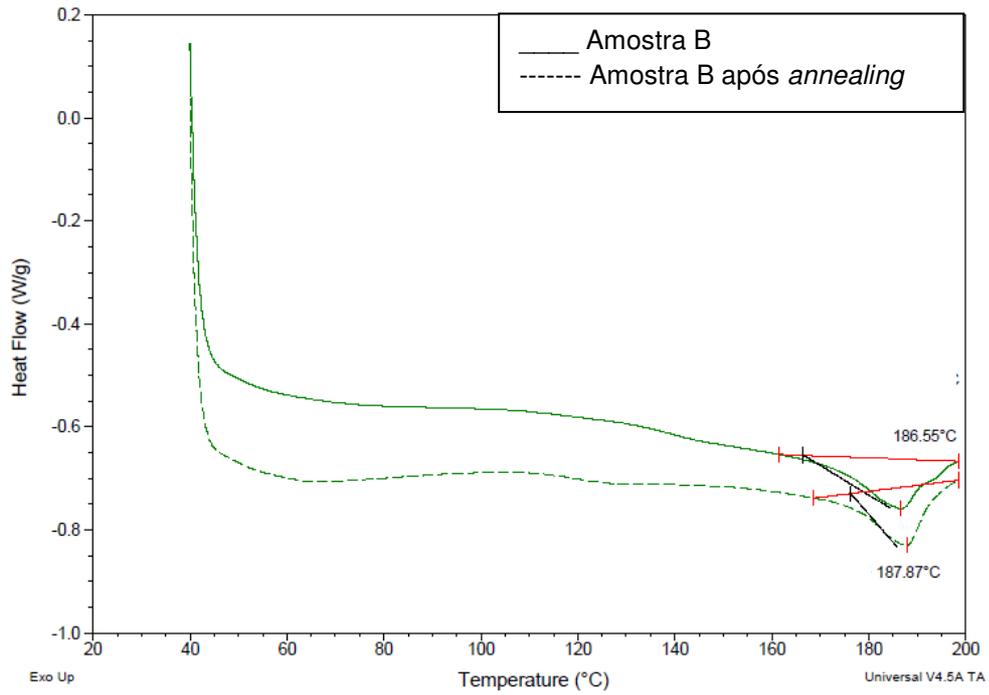


Figura 5.15. Termograma da amostra B com e sem tratamento térmico (ciclo 1).

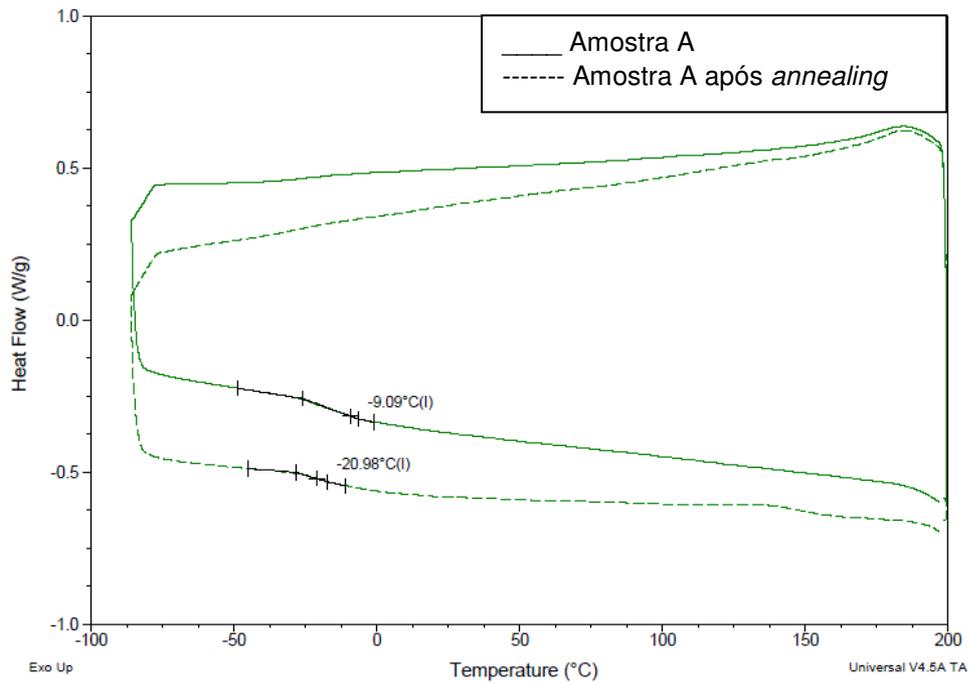


Figura 5.16. Termograma da amostra A com e sem tratamento térmico (ciclos 2 e 3).

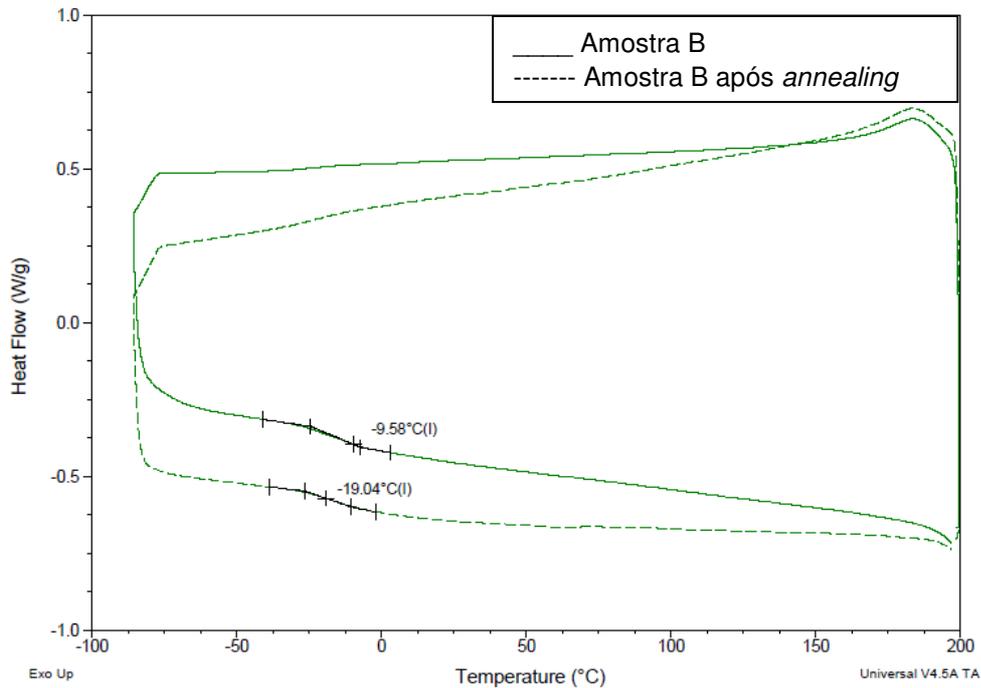


Figura 5.17. Termograma da amostra B com tratamento térmico (ciclos 2 e 3).

A Tabela 5.6 reúne as informações retiradas dos termogramas apresentados nas figuras anteriores. Pode-se observar que a temperatura de transição vítrea sofreu maior influência pelo tratamento térmico dado às amostras do que pela variação entre processo de síntese descontínuo (processo A) e contínuo (processo B).

Tabela 5.6. Entalpia de fusão e temperaturas de fusão cristalina e vítrea das amostras A e B.

Evento térmico	Amostra A	Amostra A (após annealing)	Amostra B	Amostra B (após annealing)
Temperatura de fusão cristalina (°C)	186,4	187,3	186,6	187,9
Entalpia de fusão (J/g)	5,0	6,8	8,4	8,9
Temperatura de transição vítrea (°C)	-9,1	-22,0	-9,6	-19,0

Souza (2013) explica que a característica amorfa e elastomérica dos poliuretanos se concentram em sua fase flexível, proveniente do poliéster, enquanto que a fase cristalina é dada pelo segmento formado por isocianato e glicol de cadeia curta. Por esta razão, a transição vítrea ocorre pelo grau de mobilidade dos

segmentos flexíveis, enquanto o comando da fusão cristalina se dá pelo nível de coesão dos cristalitos formados pelos segmentos rígidos. Isso explica o decréscimo da Tg nas amostras A e B após seu tratamento térmico, uma vez que aumentou-se o nível de separação entre segmentos rígidos e flexíveis. Dessa maneira, garantiu-se mais mobilidade aos segmentos flexíveis (fase amorfa) e maior coesão aos segmentos rígidos (fase cristalina).

Além disso, não foi possível perceber influência significativa do tratamento térmico para as temperaturas de fusão cristalina e entalpia de fusão. No entanto, identificou-se que as amostras B possuem maior entalpia de fusão em relação às amostras A. Esse fato pode ser explicado pelo processo empregado para a produção das amostras B (reator tubular contínuo), que favorece o alinhamento entre segmentos rígidos e flexíveis, aumentando a probabilidade de ocorrência de ligações de hidrogênio, concentradas nos blocos rígidos (Tang *et al.*, 2013).

5.7. Propriedades mecânicas

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam, respectivamente, as curvas de módulo de armazenamento, módulo de perda e fator de perda medidos pela análise dinâmico-mecânica das amostras A e B, antes e depois do tratamento térmico. A análise de DMA é imprescindível para se determinar a faixa de trabalho de um material, uma vez que é recomendado que esta esteja em uma faixa entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão (Aust *et al.*, 2001).

No entanto, é a temperatura do pico do módulo de armazenamento aquela relacionada com a ruptura e/ou falha mecânica do material. O pico do módulo de perda, por sua vez, está relacionado a alterações drásticas em desempenho mecânico, enquanto que o pico do fator de perda representa o momento em que o material está em equilíbrio entre os estados vítreo e borrachoso (Menard, 2004). Swolfs *et al.* (2015) explica que o equilíbrio entre os estados vítreos e borrachoso, denominada de transição vítrea, pode transitar entre uma grande faixa de temperatura, devido a uma série de fatores, tais como história térmica do polímero, deformação mecânica e nível de segmentação entre blocos rígidos e flexíveis.

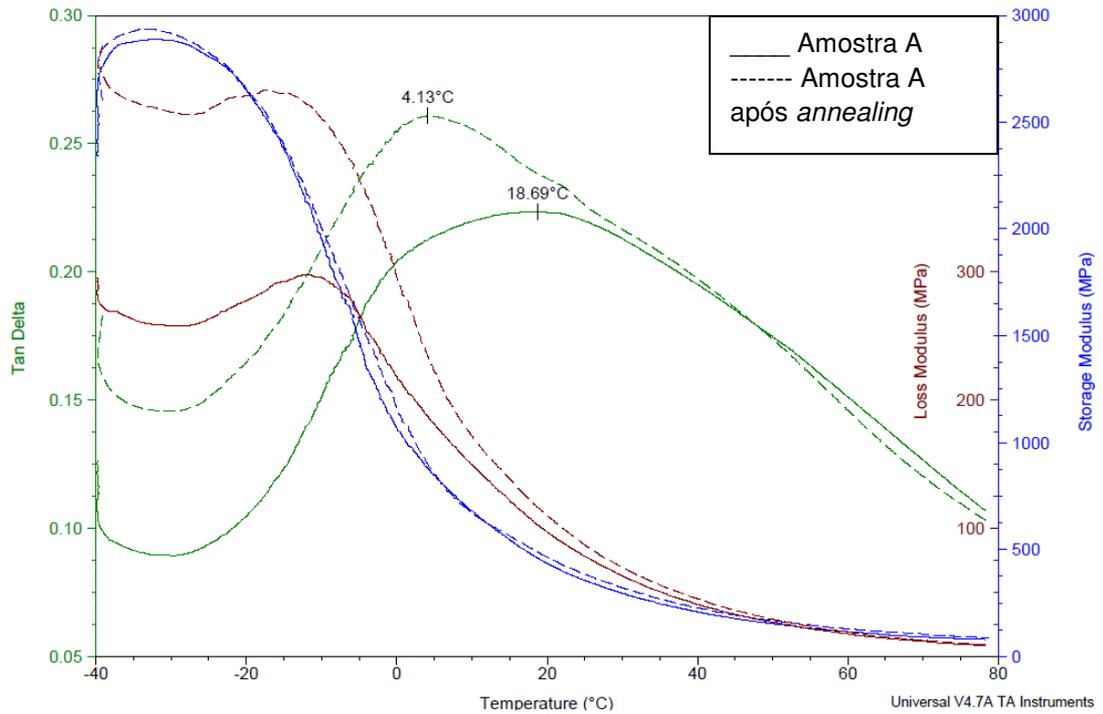


Figura 5.18. Análise de DMA da amostra A com e sem tratamento térmico.

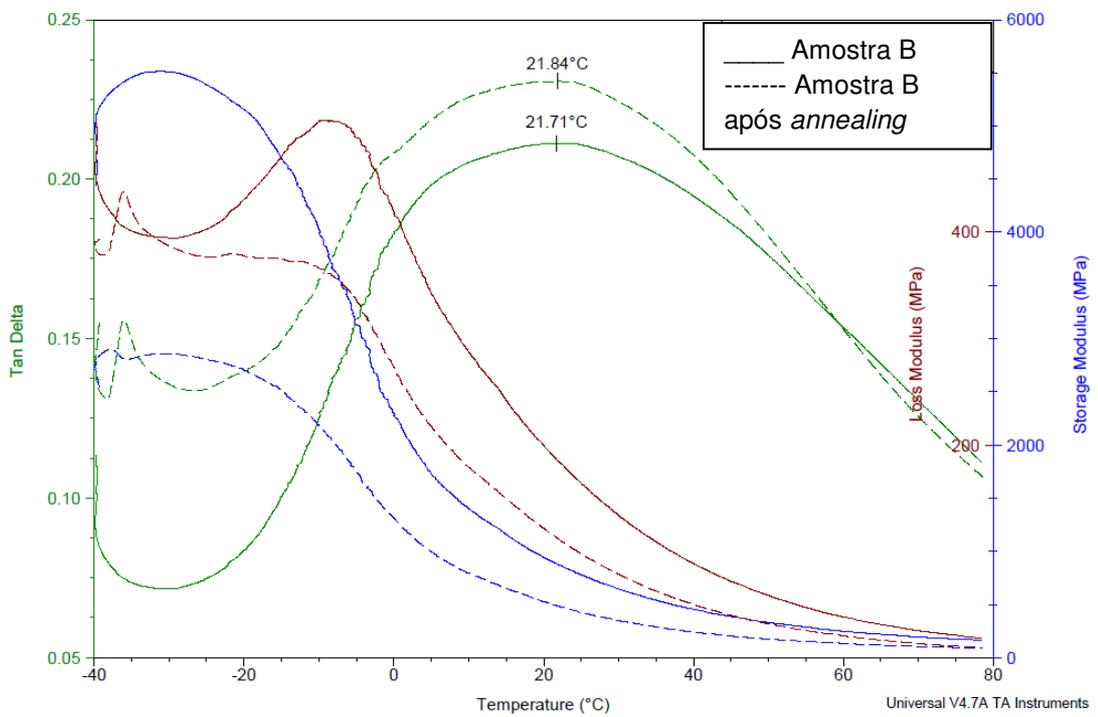


Figura 5.19. Análise de DMA da amostra B com e sem tratamento térmico.

É possível verificar que a amostra A teve pouca variação do módulo de armazenamento após receber tratamento térmico. Por sua vez, seu módulo de perda reduziu drasticamente. Franck (2004) atribui essa redução do módulo de perda às reduções de tensões residuais provenientes do processamento dos corpos-de-prova por injeção. Além do alívio de tensões, pode estar associado ao aumento do nível de segmentação de fases rígidas e flexíveis do TPU, conforme foi igualmente observado por Swolfs *et al.* (2015) e Yilgör *et al.* (2015). A amostra B, por sua vez, apresentou redução nos módulos de perda e armazenamento após seu tratamento térmico.

A Tabela 5.7 compara as temperaturas de transição vítrea determinadas a partir das técnicas de DSC e DMA. A história térmica dos polímeros pode explicar a diferença de Tg encontradas em cada uma dessas técnicas (Swolfs *et al.*, 2015). Enquanto que as análises de DSC foram realizadas em corpos-de-prova preparados a partir de uma solução evaporada para formação de filmes, as análises de DMA foram realizadas em corpos-de-prova injetados. Isso significa que a evaporação lenta do solvente possibilitou às cadeias poliméricas um maior tempo de acomodação e alinhamento, reduzindo o nível de tensões até mesmo nas amostras que não foram submetidas ao tratamento térmico. Esse maior nível de alinhamento das cadeias poliméricas pode ter ajudado a reduzir os valores de Tg encontrados pela técnica de DSC.

A injeção, por sua vez, é um processo que pode formar alto nível de tensões residuais nas peças produzidas, uma vez que o material fundido encontra rapidamente uma superfície fria (molde) e precisa se acomodar rapidamente, sem muito tempo para se organizar ordenadamente (Franck, 2004). Essa diferença de confecção dos corpos-de-prova pode ter sido crucial para os resultados encontrados nessas duas técnicas. Swolfs *et al.* (2015) constatou que o resfriamento lento dos poliuretanos termoplásticos fundidos é tão importante para o nível de segmentação dos blocos rígidos e flexíveis quanto o processo de *annealing*.

Outro fator que contribui para a diferença dos resultados de Tg encontrada é a espessura dos corpos-de-prova. As amostras analisadas em DSC foram retiradas de um filme fino, de 1 mm de espessura. As amostras analisadas em DMA, por sua vez, foram placas injetadas de 2 mm. Com isso, pode-se supor que as placas analisadas em DMA tiveram uma maior dificuldade de dissipação de energia, que ocorre na parte amorfa do polímero. Sabendo que a temperatura de transição vítrea é dada pela mobilidade dos blocos flexíveis presentes nos poliuretanos (Sousa, 2013), essa dificuldade de dissipação de energia pode ter implicado no aumento dessa fase de transição do nível de mobilidade das cadeias poliméricas.

Além disso, sugere-se que a amostra B possua uma segunda Tg, em aproximadamente $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este fenômeno pode ocorrer em materiais semicristalinos, como é o caso dos poliuretanos, em situações em que há alto nível de heterogeneidade entre os segmentos rígidos e flexíveis (Alves *et al.*, 2002). Nota-se esse pico antes e depois do tratamento térmico, o que reforça a ideia de que o processo B produz um material mais estável, sobre o qual o processo de *annealing* não exerce tanta influência.

Tabela 5.7. Comparação de valores de temperatura de transição vítrea pelas técnicas de DSC e DMA.

Material	Temperatura de transição vítrea (Tg) ($^{\circ}\text{C}$)	
	DSC	DMA
Amostra A	-9,1	18,7
Amostra A (após annealing)	-22,0	4,1
Amostra B	-9,6	21,7
Amostra B (após annealing)	-19,0	21,8

Menard (2004) e TA Instruments (2010) também alertam para as condições de taxa de deformação aplicadas ao teste e afirma que, com o aumento de sua frequência, a temperatura de transição vítrea tende a aumentar, uma vez que é preciso uma maior temperatura para facilitar a acomodação molecular do polímero. Isso justifica os maiores valores de Tg encontrados pela técnica de DMA, uma vez

que a análise de DSC avalia os eventos térmicos do polímero apenas com ciclos de aquecimento.

A Tabela 5.8 apresenta os resultados obtidos para os ensaios de propriedades mecânicas realizados nas amostras A e B de TPU. Os corpos-de-prova injetados foram analisados antes e depois da etapa de tratamento térmico (*annealing*).

Conforme os valores apresentados, percebe-se que o TPU produzido pelo processo B (processo de uma etapa) apresentou melhores propriedades mecânicas, principalmente em resistência à tração, deformação após ruptura e compressão. No entanto, deve-se salientar que ambos processos produziram materiais dentro das especificações técnicas desta linha de TPU, o Fortiprene[®] TPU 5127/D60. Ou seja, pode-se afirmar que as peças finais produzidas com os TPUs feitos pelo processo A ou B não terão seu desempenho comprometido, uma vez que ambos atendem aos seus requisitos prévios de comercialização do material.

Também foi possível verificar o grau de melhoria que o *annealing* fornece às propriedades mecânicas. Como pode-se observar, este tratamento térmico conferiu melhor desempenho em todos ensaios mecânicos. O desvio padrão entre os corpos-de-prova ensaiados também diminuiu após o *annealing*. Além disso, conforme já constatado pelas análises de propriedades térmicas (TGA e DSC), as amostras produzidas pelo processo A mostraram-se muito mais suscetíveis às melhorias de propriedades obtidas após serem tratadas termicamente, provavelmente devido à sua distribuição de massa molar mais ampla. Isso pode ser verificado devido às maiores variações de resultados após o *annealing* da amostra A, sugerindo que o nível de cristalização dessa amostra estava mais baixo (menor alinhamento entre blocos rígidos e flexíveis). Outras análises que justificam a ligeira superioridade das propriedades mecânicas da amostra produzida pelo processo B são as técnicas de GPC e caracterização reológica, que indicaram uma maior massa molar e menor polidispersividade.

Considerando o mesmo equipamento de produção, a técnica de polimerização por pré-polímero (processo A) teria a tendência de conferir melhores propriedades ao material, uma vez que promove uma maior separação dos segmentos rígidos e flexíveis e, portanto, maior grau de cristalinidade (Vilar, 2014; Ylgör *et al.*, 2015). Contudo, deve-se levar em conta que, além da variação da técnica de polimerização desses TPUs (pré-polimerização e *one shot*), há também a variável de troca de equipamento de produção (processo batelada e processo contínuo). Isso deve justificar o fato de que o TPU produzido pelo processo B (*one shot* e processo contínuo) apresentou melhores propriedades mecânicas, mesmo que a técnica de *one shot* seja conhecida por favorecer a disposição randômica dos blocos rígidos e flexíveis da estrutura de poliuretano.

Tabela 5.8. Resultados de propriedades mecânicas das amostras A e B de TPU.

Propriedade	Unidade	Amostra A	Amostra A (após annealing)	Amostra B	Amostra B (após annealing)
Dureza	Shore D	57 ± 1	58 ± 1	57 ± 1	58 ± 1
Resistência à abrasão PFI	mg	30 ± 3	28 ± 2	28 ± 2	26 ± 1
Tensão em 20% de alongamento	MPa	10,6 ± 0,4	11,4 ± 0,2	11,9 ± 0,3	12,9 ± 0,2
Tensão em 100% de alongamento	MPa	12,2 ± 0,2	14,9 ± 0,1	15,0 ± 0,2	16,7 ± 0,1
Tensão em 300% de alongamento	MPa	18,7 ± 0,9	21,2 ± 0,6	23,6 ± 1,0	25,5 ± 0,6
Resistência à tração	MPa	32,6 ± 2,1	36,4 ± 1,6	39,9 ± 1,5	41,1 ± 1,2
Deformação após a ruptura (<i>Tension set</i>)	%	90 ± 5	82 ± 4	86 ± 3	74 ± 2
Alongamento na ruptura	%	516 ± 5	509 ± 4	510 ± 5	500 ± 4
Resistência ao rasgo	N/mm	146 ± 3	148 ± 3	150 ± 2	156 ± 2
Deformação permanente à compressão (DPC ou <i>compression set</i>) (22h/70°C)	%	76 ± 4	67 ± 2	68 ± 3	62 ± 2

O gráfico da Figura 5.18, por sua vez, compila os resultados médios obtidos no ensaio de resistência à tração, numericamente apresentados na Tabela 5.7. Mais uma vez, é ressaltado que o tratamento térmico exerceu maior diferença no resultado de resistência à ruptura da amostra A (variação de 10,4%), quando comparado à amostra B (variação de 2,9%). Além disso, percebe-se que a diferença

de valores entre as amostras antes do *annealing* era de 18,3%. Após aplicado o tratamento térmico, essa diferença cai para 11,4%, reforçando a ideia de que o *annealing* favorece a aproximação de desempenho dos TPUs, independentemente da maneira como foram sintetizados.

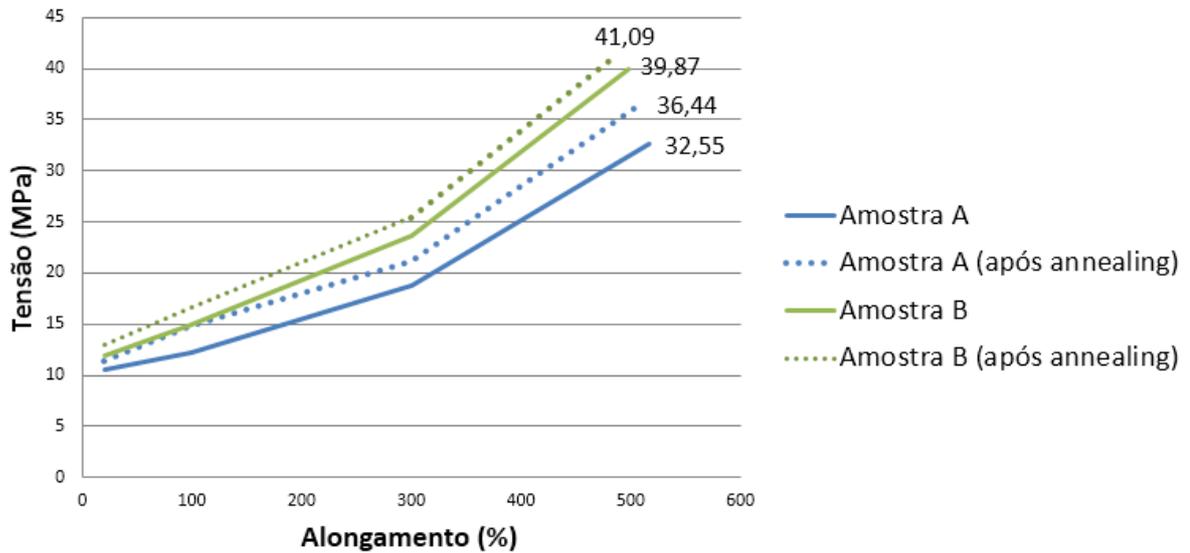


Figura 5.20. Gráfico de tração das amostras A e B de TPU, com e sem tratamento térmico.

6. CONCLUSÕES

Com base nas avaliações morfológicas, reológicas, térmicas e mecânicas, foi possível caracterizar uma mesma formulação de TPU, obtida a partir de diferentes técnicas de síntese (*one shot* e pré-polímero) e equipamentos de produção (batelada e extrusora contínua), antes e depois de receber tratamento térmico.

A análise morfológica em MEV apontou que o *annealing* foi de extrema importância para reforçar o alinhamento das cadeias poliméricas. Essa melhora de orientação das cadeias após tratamento térmico mostrou-se mais significativo para a amostra A, sintetizada pela técnica de pré-polímero em processo de batelada.

Essa suposição foi confirmada após análise em GPC, que avaliou massa molar numérica e ponderal média e polidispersividade das amostras. Verificou-se que a amostra B apresenta maior massa molar, o que deve justificar o aparecimento de frações não dispersas nas imagens em MEV. Além disso, o maior percentual de cadeias poliméricas menores na amostra A pode ter facilitado sua plastificação durante o processamento, desta maneira, não apresentando frações poliméricas não dispersas. Além disso, pode-se correlacionar a menor polidispersividade encontrada na amostra B à facilidade de suas cadeias poliméricas se alinharem. Isso explica o fato da amostra A não ter apresentado um alinhamento tão bem definido de suas cadeias poliméricas antes de seu tratamento térmico nas imagens em MEV.

O menor nível de polidispersividade da amostra B pôde ser confirmado através de modelos matemáticos de correção das curvas reológicas, que são Carreau-Yasuda e de Tensão Normal. Na amostra B, foi observado um

comportamento newtoniano, em determinadas taxas de cisalhamento, pelo modelos citados, o que sugere uma distribuição de massa molar mais estreita. A amostra A, por sua vez, parece apresentar maior tendência a promover entrelaçamentos entre cadeias poliméricas, cujo comportamento é típico de materiais com maior polidispersividade.

Todos os termogramas obtidos através de TGA mostraram degradação polimérica nas faixas sugeridas pela literatura. Contudo, observou-se que a temperatura de início de degradação aumentou após o tratamento térmico das amostras A e B. Por isso, ressalta-se a importância deste processo para a melhor segmentação das fases dos TPUs e, conseqüentemente, melhora na estabilidade térmica destes materiais.

As análises de DSC também sugeriram aumento da coesão dos TPUs após receberem tratamento térmico, uma vez que a entalpia de fusão aumentou e a temperatura de transição vítrea diminuiu. Novamente, foi possível perceber a importância do *annealing*, principalmente pela alta variação de temperatura de transição vítrea, uma vez que esta foi a característica mais impactada.

Por fim, as avaliações mecânicas das amostras de TPUs corroboraram todos os dados discutidos até então. A menor polidispersividade da amostra B, juntamente com sua maior facilidade de promover o alinhamento entre suas cadeias, propiciaram resultados mais altos de propriedades mecânicas. No entanto, o tratamento térmico fornecido às amostras aproximou seus resultados, sugerindo que, em uma aplicação final, ambos materiais poderiam ter desempenho mecânico similar.

Como conclusão final, ressalta-se a importância de se considerar a história térmica do polímero para qualquer tipo de caracterização. Sabe-se que a pré-polymerização favorece a segmentação dos blocos rígidos e flexíveis de TPU. Em contrapartida, o equipamento de processo descontínuo não propiciou um

crescimento de cadeias tão alinhadas quanto a técnica de uma etapa, realizada em equipamento contínuo.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos dados apresentados até então, é possível sugerir os seguintes estudos:

- Avaliação das propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e morfológicas de amostras produzidas pelas técnicas de uma e duas etapas pelo processo batelada;
- Avaliação das propriedades térmicas, mecânicas, reológicas e morfológicas de amostras produzidas pelas técnicas de uma e duas etapas pelo processo contínuo;
- Determinação da proporção entre segmentos rígidos e flexíveis dos poliuretanos termoplásticos sintetizados a partir das técnicas de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN¹H) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKCELRUD, Leni C, Síntese e Caracterização de Poliuretanos Segmentados Contendo Blocos de Peso Molecular Controlado . Parte 1 Preparação e Caracterização dos Materiais.

ALVES, N. M. *et al*, Glass transition and structural relaxation in semi-crystalline poly(ethylene terephthalate): a DSC study, **Polymer**, 43, 4111 – 4122, 2002.

AMERICAN CHEMISTRY COUNCIL. **History of Polyurethanes**. Disponível em: <<http://polyurethane.americanchemistry.com/Introduction-to-Polyurethanes/History>>. Acesso em: 25 abr. 2015.

ANDRADE; CRUZ, The Carreau-Carreau-Yasuda Fluids: a Skin Friction Equation for Turbulent Flow in Pipes and Kolmogorov Dissipative.

ÁVILA, Marcos A.; Bretas, Rosario E. S. **Reologia de polímeros fundidos**. 2ª Ed. São Carlos: 2010.257 p.

AUST, N; GOBEC, G, Size exclusion chromatography as a method for routine check-up and quality control of industrial thermoplastic polyurethane systems - Correlation between molecular weight and mechanical and thermal properties, **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 286, n. 2, p. 119–125, 2001.

BASF. **Thermoplastic Polyurethane Elastomers (TPU)**. Elastollan® Processing Recommendations. 2014.

CANEVAROLO JR., Sebastião V. **Ciência dos polímeros**. 2ª Ed. São Paulo: 2006. 280 p.

CHARLON, M *et al*, Synthesis , structure and properties of fully biobased thermoplastic polyurethanes , obtained from a diisocyanate based on modified dimer fatty acids , and different renewable diols, **EUROPEAN POLYMER JOURNAL**, v. 61, p. 197–205, 2014.

CARRÉ, C. *et al*, Syntesis and characterization of advanced biobased thermoplastic nonisocyanate polyurethanes, with controlled aromatic-aliphatic architectures, **EUROPEAN POLYMER JOURNAL**, v. 84, p. 759-769, 2016.

CIPRIANI, Elisa *et al*, Thermoplastic polyurethanes with polycarbonate soft phase: Effect of thermal treatment on phase morphology, **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 9, p. 1794–1800, 2012.

CHUNG, Y. *et al*, Glucose cross-linking of polyurethane copolymer and its impact on the elevation of mechanical properties and shape memory effect, **Fibers and polymers**, v. 33, 2012.

CLEMENTE, Marcelo *et al* . Desenvolvimento de tecnologia de pré-polímeros na síntese de poliuretanos empregados em combustíveis sólidos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 37, n. 6, p. 982-988, July 2014.

CONSULTANTS, Ial, Press Release: A GLOBAL OVERVIEW OF THE THERMOPLASTIC POLYURETHANE (TPU) MARKET, p. 5–7, 2013.

_____ : EUROPE , MIDDLEEAST & AFRICA (EMEA) , 2014, 2014.

COOPER, Stuart L.; Lamba, Nina M. K.; Woodhouse, Kimberly A. **Polyurethanes in Biomedical Applications**. CRC Press LLC, 1998.

DEALY, J. M.; Wang, J. Melt Rheology and its Applications in the Plastics Industry. 2013. XVI, 282 p.

DELEBECQ, Etienne *et al*, On the Versatility of Urethane / Urea Bonds: Reversibility, Blocked, 2013.

DONG, X. *et al*, Transient microstructure in long alkane segment polyamide: Deformation mechanism and its temperature dependence, **Polymer**, 97, 217 – 225, 2016.

FCC. **Fortiprene® TPU Poliuretano termoplástico**. Disponível em: <<http://www.fcc.com.br/produtos/elastomero-termoplasticos/fortiprenetpu/fortiprenetpu.html>>. Acesso em: 03 jan. 2017.

FIORIO, Rudinei, Síntese e caracterização de poliuretano termoplástico contendo poss via extrusão reativa, 2011.

FIORIO, Rudinei; Zattera, Ademir José; Ferreira, Carlos Arthur. Effects of the incorporation of low-molecular-weight diurethanes on thermal and rheological properties of thermoplastic polyurethane. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 112, 2896–2905 (2009).

FIORIO, Rudinei; Pistor, Vinicius; Bolner, Alexandre S.; Zattera, Ademir José; Petzhold, Cesar L. Caracterização térmica de poliuretano termoplástico (TPU) sintetizado por extrusão reativa. 1. Influência no teor de poss. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Foz do Iguaçu, 2009.

FRANCK, Aj, Understanding Rheology of Thermoplastic Polymers, **TA Instruments**, v. 118, p. 1–8, 2004.

_____, Normal stresses in shear flow, p. 1–4, 2007.

FREITAS, Rafael Luis Menezes. Efeito da temperatura de resfriamento sobre as propriedades de polímeros amorfos e semicristalinos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.

HERNÁNDEZ, Elena, Effect of Degradation During Processing on the Melt Viscosity of a Thermoplastic Polyurethane, n. Mdi, p. 22–25, 2008.

HERRERA, M; MATUSCHEK, G; KETTRUP, A, Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI, v. 78, p. 323–331, 2002.

HUNSTMAN. A guide to thermoplastic polyurethanes (TPU). 2014.

IONESCU, Mihail, **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane**, [s.l.: s.n.], 2008.

KHAIRIAH BADRI MAISARA SHAHROM RAJA SHAHROM, LIOW CHI TAO, NORHAFIZA YUHANA, NOR RABBI'ATUL ADAWAIYAN NORZALI, Wong Chee Sien, FTIR Spectroscopy analysis of the prepolymerization of palm-based polyurethane, **Solid State Science and Technology**, v. 18, n. 2, p. 1–8, 2010.

KRIEGER, The, Flow and Functional Models for Rheological Properties of Fluid Foods, 2014.

LEE, Young-Hee *et al*, Effect of hot pressing/melt mixing on the properties of thermoplastic polyurethane, **Macromolecular Research**, v. 17, n. 8, p. 616–622, 2009.

LI, Cong *et al*, Studies of 4,4-diphenylmethane diisocyanate (MDI)/1,4-butanediol (BDO) based TPUs by in situ and moving-window two-dimensional correlation infrared spectroscopy: Understanding of multiple DSC endotherms from

intermolecular interactions and motions level, **Polymer (United Kingdom)**, v. 53, n. 23, p. 5423–5435, 2012.

LIANG, Ji-Zhao, Correlation between entry pressure losses and elongation viscosity of polyethylene melts, **Polymer Bulletin**, v. 67, n. 9, p. 1935–1944, 2011.

LORANDI, Natália P; CIOFFI, Maria Odila H; JR, Heitor Ornaghi, Análise Dinâmico-Mecânica de Materiais Compósitos Poliméricos, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) of Polymeric Composite Materials, 2016.

LU, Qi-wei; HOYE, Thomas R; MACOSKO, Christopher W, Reactivity of Common Functional Groups with Urethanes: Models for Reactive Compatibilization of Thermoplastic Polyurethane Blends, p. 2310–2328, 2002.

MALL-GLEISSLE, Susanne E; MCKINLEY, Gareth H, The normal stress behaviour of suspensions with viscoelastic matrix fluids, p. 61–76, 2002.

MARTINS, Nilda, Rheological investigation of iron based feedstocks for the metal injection molding process, 2009.

MENARD, KP, Dynamic mechanical analysis, **Encyclopedia Of Polymer Science and Technology**, v. 9, p. 563–590, 2004.

MERQUINSA. Lubrizol. **TPU Elastomers Product Range**. Pearlcoat[®] TPU. 2014.

MESQUITA, Fábio A. Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão. São Paulo, 2010.

MITCHELL, Brian S. An Introduction to Materials Engineering and Science for Chemical and Material Engineering. ISBN 0-471-43623-2. 2003.

MITSOULIS, Evan; HATZIKIRIAKOS, Savvas G., Bagley correction: The effect of contraction angle and its prediction, **Rheologica Acta**, v. 42, n. 4, p. 309–320, 2003.

MOLDENAERS, Paula, *Rheology and Rheometry*, v. 32, n. 0, 2006.

PYTELA, Jindrich; Sufcak, Miloslav. Novel thermoplastic polyurethanes for adhesives and sealants. **Adhesives and Sealants Industry**. ProQuest Central: Pg 45. 2003.

ROCHA, Roberta Jachura *et al.* Síntese de poliuretanos modificados por óleo de mamona empregados em materiais energéticos. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 36, n. 6, p. 793-799, 2013.

SABIC. **High & low shear rate rheology**. Innovative plastics. 2015.

SHARMIN, Eram; ZAFAR, Fahmina, Polyurethane: An Introduction, **Polyurethane**, p. 3–16, 2012.

SCHRAMM, Gebhard, A Practical Approach to Rheology and Rheometry, **Rheology**, p. 291, 1994.

SILVERSTEIN, R. M.; Bassler, G. Clayton; Morrill, Terence. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5^a Ed. Rio de Janeiro: 1995. 387 p.

SIQUELA, Eduardo Armando; ENGENHARIA, Escola D E, Ministério da Educação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, 2012.

SOUZA, Débora Rosa da Silva. Preparação e caracterização de poliuretano à base de poli (ϵ – caprolactona) reforçado com nanocristais de celulose. Belo Horizonte, 2013.

SZYCHER, Michael. **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. 2^a ed. Estados Unidos: 2013. 629 p.

SWOLFS, Y *et al*, Linking the morphology of a high hard segment content polyurethane to its thermal behaviour and mechanical properties 1 Introduction 2 Experimental, v. 81, p. 1–11, 2015.

TA Instruments, **Analytical Chemistry**, v. 63, n. April, p. 317A–317A, 2010.

TANG, Qiheng *et al*, Study of the synthesis and bonding properties of reactive hot-melt polyurethane adhesive, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 3, p. 2152–2161, 2013.

VANCSO, G. J., European Polymer Journal: Editorial, **European Polymer Journal**, v. 40, n. 5, p. 883–884, 2004.

VEGA-BAUDRIT, José *et al*, Thermoplastic Polyurethanes-Fumed Silica Composites: Influence of NCO / OH in the Study of Thermal and Rheological Properties and Morphological Characteristics, **Thermoplastic - Composite Materials**, p. 12–24, 2012.

VILAR, Walter Dias. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 1998-1999. 300 p.

_____. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Curso proferido em Novo Hamburgo, de 4 a 6 de novembro de 2014.

VLACHOPOULOS, John; STRUTT, David, The role of rheology in polymer extrusion, 2010.

WINTER, H Henning, Capillary Rheometry, p. 1–11, 2008.

YAMASAKI, Satoshi *et al*, Effects of aggregation structure on rheological properties of thermoplastic polyurethanes, **Polymer**, v. 48, n. 16, p. 4793–4803, 2007.

CARREAU-YASUDA K., Armstrong RC, Cohen RE, Shear-flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes. *Rheol Acta* 20:163-178, 1981.

YANAGIHARA, Yu *et al*, Thermal annealing behavior and structure development of crystalline hard segment domain in a melt-quenched thermoplastic polyurethane, **Polymer (United Kingdom)**, v. 54, n. 8, p. 2183–2189, 2013.

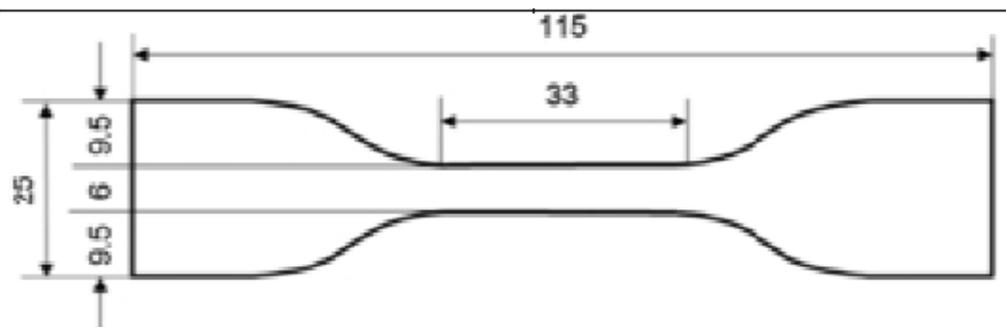
YILGÖR, E. *et al*, Comparison of hydrogen bonding in polydimethylsiloxane and polyether based urethane and urea copolymers, **Polymer**, v. 41, n. 3, p. 849–857, 2000.

_____, Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review, **Polymer (United Kingdom)**, v. 58, p. A1–A36, 2015.

_____, Rheology and Extrusion of Medical-Grade Thermoplastic Polyurethane. **Polymer Engineering and Science**, 2003.

ANEXO A

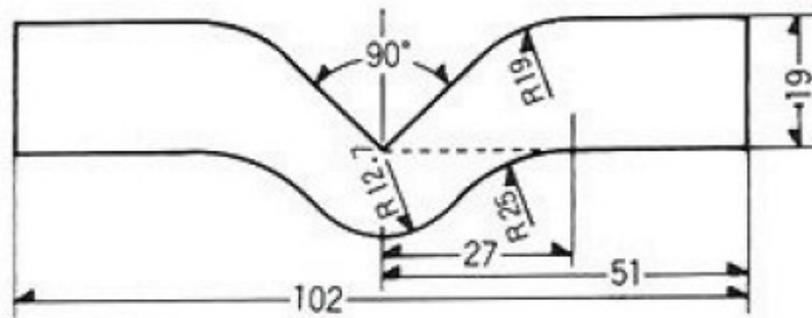
CORPO-DE-PROVA UTILIZADO NO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO



Medida	Especificações
Comprimento total	115 mm
Largura das extremidades	25 mm
Largura da secção central	6 mm
Comprimento da secção central	33 mm
Espessura	2,33 ± 1 mm

ANEXO B

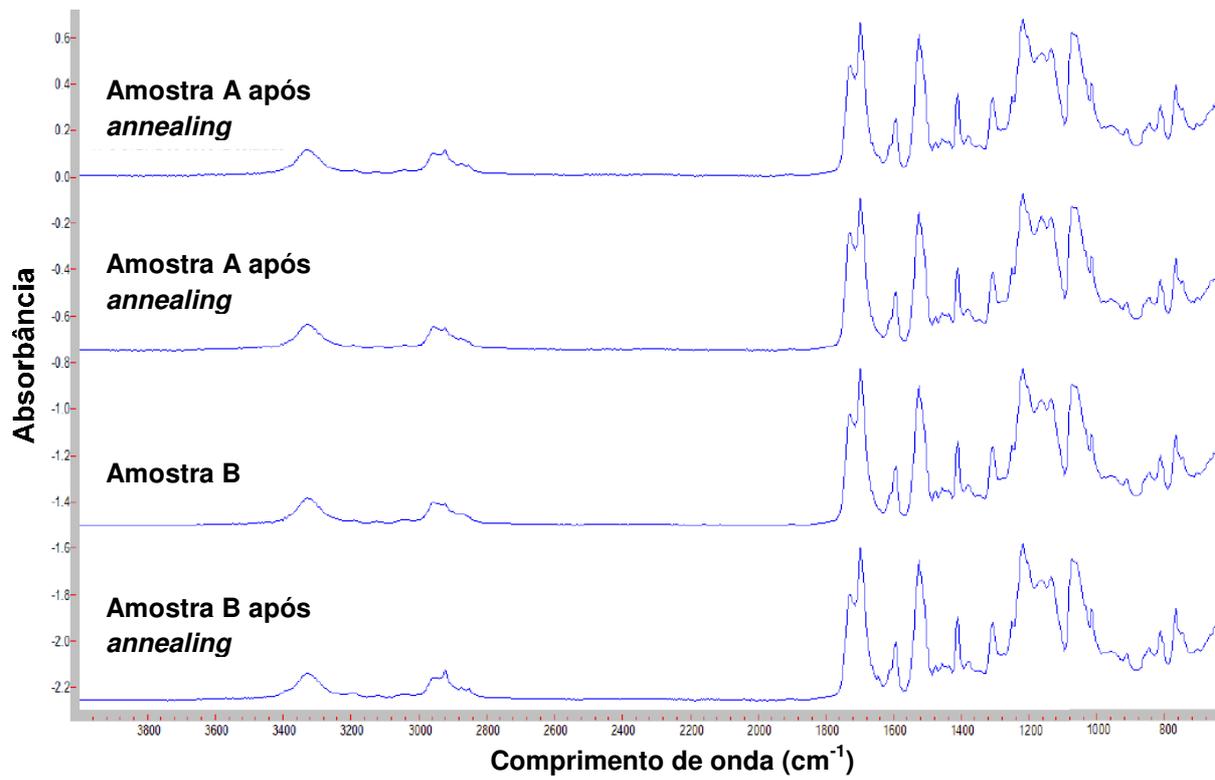
CORPO-DE-PROVA UTILIZADO NO ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO RASGO



Medida	Especificações
Comprimento total	102 mm
Largura	19 mm
Ângulo	90°
Espessura	2,33 ± 1 mm

APÊNDICE A

ESPECTROS DE FTIR DAS AMOSTRAS ANALISADAS





Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria Acadêmica
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: proacad@pucrs.br
Site: www.pucrs.br/proacad