

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**TENACIFICAÇÃO DO POLIÉSTER INSATURADO PELA
INCORPORAÇÃO DE URETANO**

TÂNIA LÚCIA LEAL

CAMPINA GRANDE-PARAÍBA
MARÇO DE 2001

TENACIFICAÇÃO DO POLIÉSTER INSATURADO PELA INCORPORAÇÃO DE URETANO

TÂNIA LÚCIA LEAL

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração: Tecnologia de Materiais Não-Metálicos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Laura Hecker de Carvalho

Campina Grande-Paraíba

Março de 2001



L435t Leal, Tânia Lúcia
**Tenacificação do poliéster insaturado pela
incorporação de uretano/Tânia Lúcia**
Leal.- Campina Grande: UFPB, 2001.
78p.:il.

Dissertação (Mestrado).UFPB/CCT
Inclui bibliografia

1. Rede Polimérica Interpenetrante 2. Uretano
3. Propriedades Mecânicas da blenda UP/PU
**4. Efeito da temperatura pós-cura nas propriedades
mecânicas**

CDU:66.095.26

TENACIFICAÇÃO DO POLIÉSTER INSATURADO PELA
INCORPORAÇÃO DE URETANO

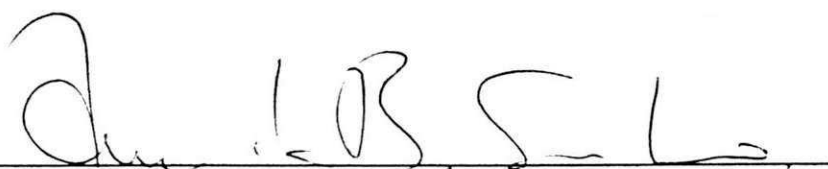
TÂNIA LÚCIA LEAL

Dissertação defendida e aprovada, em 9 de Março de 2001, pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores:



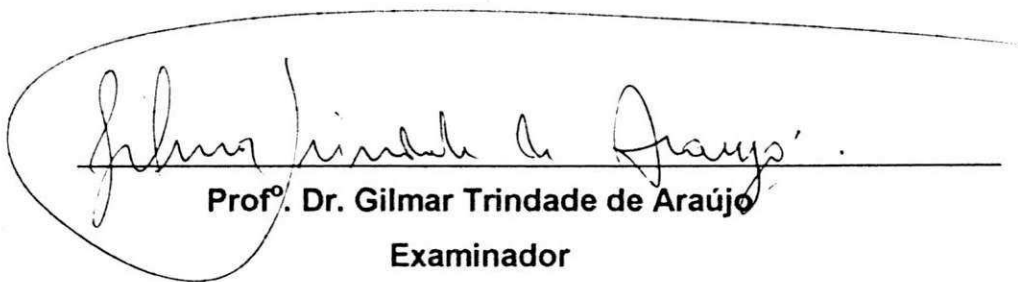
Prof.^o. Dr.^a. Laura Hecker de Carvalho

Orientadora



Prof.^o. Dr. Ariosvaldo Alves Barbosa Sobrinho

Examinador



Prof.^o. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

Examinador

Campina Grande - Paraíba

Março -2001

DEDICATÓRIA

A meus pais e irmãos, a minha orientadora Laura Hecker de Carvalho.

AGRADECIMENTOS

- À DEUS por me proteger e guiar sempre, permitindo a realização deste trabalho, dando-me forças para superar todas as dificuldades, principalmente de saúde e só posso dizer que aceito tudo com amor, que seja feita tua vontade, em tuas mãos me entrego em silêncio e em paz.
- À meus pais e irmãos, razão do meu viver.
- A orientadora, prof^a Dr^a Laura Hecker de Carvalho, pelo profissionalismo somado à generosidade, desempenho, dedicação e incentivo, que tornou possível a realização deste trabalho. Tudo que disser, será pouco para expressar minha gratidão.
- Aos médicos Adamastor, Helena, e ao Hemocentro, pela dedicação e amizade.
- À prof^a Dr^a Maria Cláudia Silva (em memória).
- Aos prof^{os}. Claudionor, Suédina, Analia Vasquez, pelo apoio e colaboração. À Tomás, Normanda, pela concessão de material bibliográfico.
- Aos meus colegas de mestrado: Josilene, Ilza, Veruska, Micheline, Vilma, Suelândia, Giscardi, Cristiano Zenaide, Guilhermino, em fim a todos os colegas que convivi durante este período, muitíssimo obrigada pelo apoio, incentivo e amizade.
- À CANDE, em particular Alessandro, pela ajuda durante os ensaios de impacto.
- Ao prof^o Dr. José Roberto M. D'Almeida, pela realização dos ensaios do MEV.
- Ao prof^o Dr. Antônio Gouveia, e o Químico Hermano, pela realização de análise IR.

- À coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Química, na pessoa do professor Luiz Gonzaga Sales Vasconcelos.
- Às secretárias da coordenação de Pós-Graduação Maria José e Maricé pela atenção e amizade.
- A todos os que contribuíram direta e indiretamente para a realização desta pesquisa.
- À CAPES pelo financiamento desta pesquisa.

SUMÁRIO

SIMBOLOGIA.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
CAPÍTULO I	
1- Introdução.....	1
CAPÍTULO II	
2 - Fundamentos Teóricos.....	3
2.1 -Blendas Poliméricas.....	3
2.2 -Miscibilidade e Compatibilidade em Blendas Poliméricas.....	6
2.3 -Influência da Cristalinidade na Miscibilidade e Compatibilidade.....	8
2.4 -Critérios usados para detectar Miscibilidade e Compatibilidade.....	9
CAPÍTULO III	
3 - Revisão Bibliográfica Específica.....	11
3.1 – Resina Poliéster.....	11
3.2 – Poliuretano.....	12
CAPÍTULO IV	
4 – Materiais e Métodos.....	27
4.1 - Materiais.....	27
4.1.1 – Resina Poliéster.....	27
4.1.2 – Estireno.....	29
4.1.3 – Pré-polímero Isocianato.....	29
4.1.4 – Polioli.....	30

4.1.5 – Uretano.....	31
4.1.6 – Desmoldante.....	32
4.2 – Métodos.....	33
4.2.1 – Matrizes Mistas.....	33
4.2.2 – Preparação dos Laminados.....	33
4.2.3 – Preparação dos Corpos de Prova.....	34
4.2.4 – Ensaio Mecânicos.....	34
4.2.5 – Espectroscopia Infravermelho.....	35
4.2.6 – Ensaio Morfológicos.....	36

CAPÍTULO V

5 – Resultados e Discussão.....	37
5.1 – Ensaio Mecânicos.....	40
5.2 – Efeito da temperatura Pós-cura nas Propriedades das Blendas UP/PU.....	47
5.3 – Espectroscopia Infravermelho.....	64
5.4 – Análise por Microscopia eletrônica de Varredura.....	67

CAPÍTULO VI

Conclusão.....	69
----------------	----

CAPÍTULO VII

Propostas para Trabalhos Posteriores.....	70
---	----

CAPÍTULO VIII

Referências Bibliográficas.....	71
---------------------------------	----

ANEXOS

Anexo 1 – Tabela 6 – Efeito da temperatura pós-cura nas propriedades Mecânicas das blendas UP/PU.....	77
--	----

Anexo 2 – Imagem das Amostras em função do teor de PU, independente Do poliol utilizado.....	78
Anexo 3 – Espectros da Blenda UP/PU.....	79

SIMBOLOGIA

ASTM	American Standards for Testing and Materials
CFC	Clorofluorcarbono
DBTDL	Dilaurato de dibutil estanho
DGEBA	Diglicídeo éter de bisfenol A
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EDN	Estireno do Nordeste
FTIR	Espectroscopia Infravermelho
HPN	Rede Polimérica Híbrida
IPN	Rede Polimérica Interpenetrante
IR	Infravermelho
MDI	Diisocianato de Difenilmetano
MEKP	Peróxido Metil Etil Cetona
Mpa	Mega Pascal
NCO	Isocianato
P160	Poliol 160
P230	Poliol 230
P310	Poliol 310
PBA	Poly (adipato de butilileno)
PHEMA	Poli (hidroxietil metacrilato)
PMMA	Poli metil metacrilato
PnBa	Poli (n-butyl acrilato)
PPG	Poly(óxido de propileno)
PS	Poliestireno
PU	Poliuretano
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RT	Resistência à Tração
T12	Dilaurato de dibutil estanho
T15	Pré-polímero isocianato
TDI	Diisocianato Tolileno

TDMP	Tri(dimetil amina metil)
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
UP	Poliéster Insaturado

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Seis multicomponentes básicos da estrutura polimérica.....	5
Figura 2	Diagrama de fase líquido-líquido de misturas poliméricas.....	6
Figura 3	Estrutura química da resina poliéster ortoftálica.....	28
Figura 4	Estrutura Química do monômero de estireno.....	29
Figura 5	Estrutura aproximada do uretano.....	38
Figura 6	Características de cada poliols.....	38
Figura 7	Reações possíveis de mistura da blenda UP/PU.....	39
Figura 8	Espectros dos grupos químicos da blenda UP/PU.....	66
Figura 9	Micrografias das blendas UP/PU.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades da Resina Poliéster.....	28
Tabela 2	Características dos Polióis.....	31
Tabela 3	Composição do Material para Obtenção do Uretano.....	32
Tabela 4	Propriedades Mecânicas da Resina Mista UP/PU.....	40
Tabela 5	Resistência ao Impacto da Resina Mista UP/PU.....	44
Tabela 6	Efeito da Temperatura Pós-cura nas Propriedades das blendas UP/PU...77	
Tabela 7	Análise dos Grupos Químicos contidos nas Blendas.....	65

RESUMO

Blendas poliméricas têm grande interesse industrial por serem um método barato e eficiente de modificação das propriedades de polímeros. A escolha dos componentes de uma blenda permite o ajuste das suas propriedades à fins específicos.

A tendência atual da indústria química é a crescente utilização de derivados da biomassa ou seja, produtos de origem vegetal de fonte renovável, no desenvolvimento de novos produtos em substituição aos derivados de petróleo.

No presente trabalho foram desenvolvidas blendas de poliéster insaturado/poliuretano (blendas UP/PU) com o objetivo de obter produtos, à base de poliéster, mais tenazes. Investigou-se blendas compostas de um único poliéster insaturado e três poliuretanos distintos. Os poliuretanos empregados neste trabalho provêm de fontes renováveis, e foram obtidos pela reação de polióis derivados do óleo de mamona, com diferentes teores de hidroxila, com um pré-polímero contendo grupos funcionais isocianato também derivado do óleo de mamona.

As propriedades mecânicas (em tração e impacto) das blendas foram investigadas em função do tipo e teor de PU, bem como de pós-cura por 1h a duas temperaturas distintas (80 e 150°C). As blendas foram inspecionadas visualmente e caracterizadas por espectroscopia no IV (FTIR) e suas superfícies de fratura foram analisadas por MEV.

Os resultados obtidos indicam que blendas UP/PU, à base de poliéster insaturado, geram produtos mais tenazes e que, em geral, para os sistemas investigados: 1) a RT e resistência ao impacto das blendas que não foram pós curadas tenderam a aumentar com a reatividade (teor de hidroxila) do polioli usado na síntese do PU; 2) o módulo e o alongamento eram independentes do tipo de PU; 3) a elevados teores (15%) de PU a segregação de fases foi evidente; 4) as propriedades de todos os sistemas investigados tenderam a diminuir com a pós-cura em altas temperaturas (150°C); 5) um melhor conjunto de propriedades foram obtidas para as blendas pós-curadas a 80°C por 1 h; 6) propriedades de impacto otimizadas foram obtidas para blendas contendo 10% de PU.

ABSTRACT

There is a strong industrial interest on the development of polymer blends as this is a low cost and efficient method to modify polymer properties. The appropriate choice of components allows the adjustment of the properties of the blend to specific needs.

Nowadays the use of biomass derivatives by the chemical industries is growing steadily as these vegetable products and byproducts come from renewable sources and are substituting petroleum based products.

In the present work, unsaturated polyester/polyurethane blends (UP/PU blends) were developed with the aim to produce tougher polyester based products. Blends of a single commercial unsaturated polyester and three different polyurethanes were investigated. The polyurethanes employed in this work come from natural sources and were obtained by reacting polyols, derived from castor oil, having distinct hydroxyl content, with an isocyanate capped pre-polymer also derived from castor oil.

The mechanical properties (tensile and impact) of the blends were investigated as a function of polyurethane kind and content as well as of post-curing for one hour at two different temperatures (80 and 150°C). The blends were visually inspected and characterized by fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR) and their fracture surfaces analyzed by scanning electron microscopy (SEM).

The results obtained indicate that tougher polyester based products can be obtained by blending with polyurethane and that, in general, for the systems under investigation: 1) both the tensile and the impact strengths of the blends which were not post-cured, tended to increase with the reactivity (hydroxyl content) of the polyol employed in the synthesis of the polyurethane employed; 2) the modulus and the elongation at break were not dependent on the kind of PU used; 3) there was strong phase segregation at higher (15%) PU contents; 4) the properties of all systems investigated tended to decrease with post-curing at high (150°C) temperatures; 5) better overall mechanical properties were obtained for the systems post-cured for 1h at 80°C and 6) optimized impact properties were achieved for the blends with 10% PU content.

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

A produção comercial de termoplásticos teve seu início na década de 30. A partir de então o desenvolvimento científico e tecnológico dos materiais poliméricos passou por uma enorme expansão. A evolução dos processos de polimerização e dos sistemas de catálise trouxe consigo o aparecimento de uma série enorme de novos polímeros comercialmente disponíveis. Durante as subseqüentes décadas de 40, 50, e 60 o desenvolvimento comercial de novos polímeros se tornou tamanho, que a variedade de monômeros para a produção destes polímeros parecia interminável (Manson e Sperling, 1976).

No decorrer da década de 70 e 80 e, principalmente, na atual década, tem se verificado uma desaceleração na produção comercial de novos polímeros, acompanhada de um aumento acentuado no número de técnicas de modificação de polímeros já existentes. Isso se deve ao fato de que a produção de novos polímeros tornou-se um processo muito dispendioso, levando-se em conta o longo tempo necessário para o desenvolvimento do sistema de polimerização e de equipamentos especiais. Portanto, as razões para o desaceleramento no aparecimento de novos homopolímeros são quase que estritamente econômicas. Em virtude destas restrições tem-se dado maior atenção ao emprego de novas técnicas de modificação ao invés da descoberta de novos polímeros. Mais recentemente tem-se utilizado uma outra tecnologia de modificação muito importante, ou seja, o desenvolvimento de blendas poliméricas (ROBESON, 1990).

No desenvolvimento de blendas poliméricas é possível aproveitar a tecnologia de produção dos materiais de partida, sem envolver a síntese de um novo polímero com propriedades finais desejadas.

As misturas podem visar tanto a obtenção de características novas, quanto à redução de custos. É comum a utilização de formulações poliméricas onde cargas minerais, ou fibrosas, estabilizantes, auxiliares de processamento, plastificantes, corantes, são empregados para adequar as propriedades do material à aplicação a que se destine e/ou baratear custos, ou aumentar a produtividade.

A tendência atual da indústria química é a crescente utilização de derivados da biomassa ou seja, produtos de origem vegetal de fonte renovável, principalmente os resíduos de origem vegetal, no desenvolvimento de novos produtos em substituição aos derivados de petróleo.

No presente trabalho, as propriedades mecânicas de uma blenda polimérica binária à base de poliéster insaturado e poliuretano foram determinadas em função do teor e tipo do poliuretano empregado. Para tanto, utilizou-se como componente majoritário da blenda, uma resina poliéster ortoftálica de uso geral, que apresenta excelente conjunto de propriedades mecânicas, porém é bastante quebradiça. O segundo componente da blenda foi um poliuretano, derivado do óleo de mamona, obtido pela reação entre um poliéster polioliol e um polioliol modificado com uma mistura de TDI. Estes pré-polímeros são derivados do óleo de mamona e foram cedidos pela Proquinor S. A. O poliuretano obtido apresenta menor rigidez e resistência à tração, e maior alongamento e resistência ao impacto, se comparado ao poliéster insaturado.

Quando misturado à resina poliéster, os grupos isocianato terminais, em princípio, podem reagir com os grupos hidroxila da resina poliéster, o que deve gerar um produto compatível. Espera-se desta forma tenacificar o poliéster, através da incorporação destes pré-polímeros, melhorando suas propriedades tênses e de impacto.

CAPÍTULO II

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Visando facilitar o entendimento e a leitura do texto, neste capítulo, aspectos gerais sobre as propriedades e características de blendas poliméricas utilizadas nesta dissertação serão apresentados.

2.1- BLENDA POLIMÉRICAS

Blendas poliméricas podem ser definidas de um modo abrangente ou restrito. Segundo a definição abrangente, blendas poliméricas são definidas como qualquer combinação de dois ou mais polímeros. Segundo a definição restrita, blendas poliméricas são a combinação física de dois ou mais polímeros sem que haja reação intencional ou substancial (reticulações, enxertia ou formação de blocos) entre eles (Sperling e Mishra, 1996).

Segundo os métodos de obtenção, as blendas poliméricas são classificadas basicamente em três categorias:

- blendas mecânicas (blenda);
- blendas por solução (casting);
- reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN).

A diferença básica entre os processos de obtenção das blendas mecânicas e por solução reside no fato de que as blendas mecânicas, em geral, são obtidas a quente, sob cisalhamento, com os polímeros total ou parcialmente fundidos,

enquanto que nas blendas por solução os polímeros são dissolvidos por solventes ou misturas de solventes que, após o processo de solubilização e homogeneização, são evaporados (Utracki, 1991).

O terceiro método para a obtenção de blendas poliméricas consiste na formação de reticulados poliméricos interpenetrantes.

Definem-se redes poliméricas interpenetrantes como a combinação de dois ou mais polímeros para formar um reticulado, onde pelo menos um dos componentes apresenta uma estrutura reticulada. Neste caso, o reticulado tem que ser polimerizado em presença de outro reticulado polimérico ou outro polímero. As IPN pertencem à classe geral de blendas poliméricas (Suthar, Xiao, e Frisch, 1996).

A maioria dos reticulados poliméricos interpenetrantes gera composições imiscíveis e freqüentemente, durante algum período da síntese, há separação de fases (Sperling e Mishra, 1996).

A definição abrangente compreende seis subclasses de combinações poliméricas, veja Figura 1.

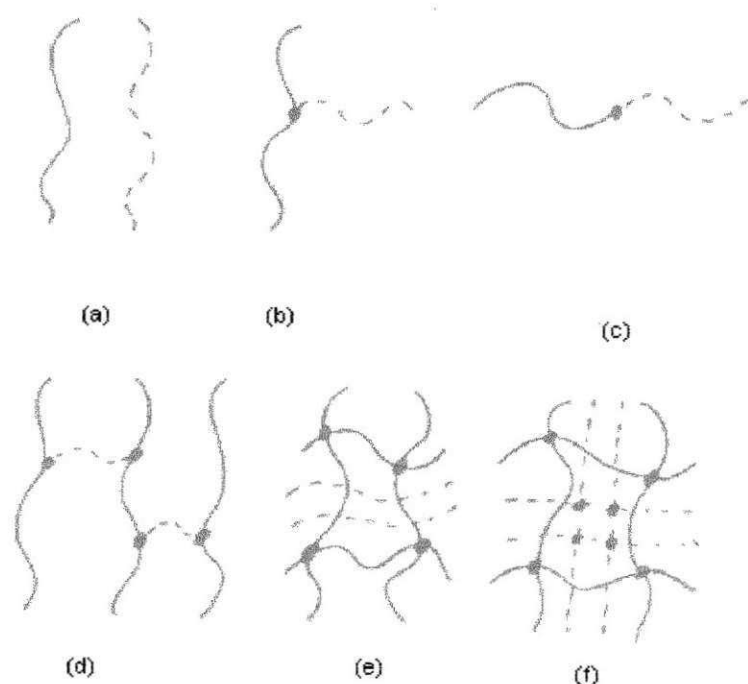


Figura 1 - Seis multicomponentes básicos da estrutura polimérica.

A Figura 1 (a) ilustra uma blenda polimérica de definição restrita; a Figura 1 (b) mostra um copolímero enxertado, onde o extremo de uma face de cadeia está enxertado no centro comum de distribuição da outra cadeia; a Figura 1 (c) ilustra um copolímero de bloco, diferindo do copolímero enxertado, pois a junção está num dos extremos das duas cadeias poliméricas participantes; a Figura 1 (d) representa uma única rede composta de dois tipos de cadeias, conhecido como um polímero de ligações cruzadas, onde um dos tipos de cadeia está unido ao outro em ambos os extremos. A Figura 1 (e) mostra um semi-IPN, algumas vezes chamado pseudo-IPN composta de dois polímeros, um linear e um cruzado; a Figura 1 (f) ilustra um IPN composto de dois polímeros com ligações cruzadas. Os polímeros ilustrados nas Figuras 1 (a), (b) e (c) são termoplásticos, eles podem fluir quando aquecidos. Os polímeros das Figuras 1 (d), (e) e (f) são termofixos e não podem fluir quando aquecidos.

2.2- MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE EM BLENDA POLIMÉRICAS

Dependendo do grau de dispersão apresentado pelas fases da mistura polimérica, as blendas podem ser classificadas como miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis (De Meuse, 1995). Uma blenda imiscível é caracterizado por uma grosseira separação de fases, enquanto que uma blenda miscível se caracteriza por uma íntima mistura a nível molecular (Teyssié, 1988), cujo comportamento é convenientemente comparado a sistemas monofásicos (Olabisi e Robertson, 1979). Por sua vez, as blendas parcialmente miscíveis se apresentam nas situações intermediárias (Teyssié, 1988).

A Figura 2 apresenta o comportamento da miscibilidade de diversos sistemas em função da temperatura e composição para sistemas binários.

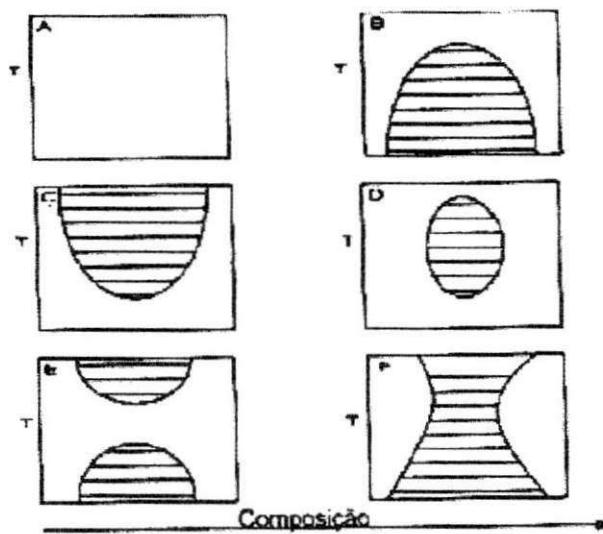


Figura 2 – Diagrama de fase líquido-líquido de misturas poliméricas binárias (Newman, 1978)

Na Figura 2, observa-se que a miscibilidade em A não é afetada nem pela temperatura nem pela composição. Entretanto, para composição particular, em B há uma temperatura superior de solução crítica (UCST) abaixo da qual a mistura é imiscível, em C, há uma temperatura inferior de solução crítica (LCST) acima da qual a mistura é imiscível. A combinação desses dois tipos de comportamento de fases representados por B e C pode resultar no comportamento de fases ilustrado por D e E onde ambos os sistemas exibem UCST tanto quanto LCST. Em F esse comportamento não é observado; não existe UCST nem LCST (Mangajarav, 1986), mas sim, uma faixa de composição acima e abaixo dos quais há imiscibilidade.

O estado mais improvável seria uma mistura miscível e homogênea dos componentes. Uma blenda compatível poderia estar no estado imiscível, entretanto as fases teriam alguma interação específica ou alguma mistura parcial nos contornos das fases. Uma blenda incompatível é imiscível e leva a propriedades finais bem inferiores àquelas dos componentes individuais (Hage, 1989).

A compatibilidade em blendas poliméricas pode ser estudada através do seu comportamento mecânico, pela relação propriedade mecânica versus composição. Assim pode-se classificar o comportamento de blendas como aditivo ou compatível e incompatível. Blendas ditas compatíveis apresentam propriedades mecânicas com valores intermediários aos dos seus componentes individuais e proporcionais à sua composição. Por vezes há sinergismo de propriedades, mas este fato é raro. As blendas incompatíveis não apresentam sinergismo nem tampouco aditividade em suas propriedades mecânicas. Neste caso, os valores obtidos são inferiores aos de seus componentes individuais, devido ao fraco grau de adesão interfacial e à segregação de fases. A compatibilidade pode ser promovida por uma série de técnicas, entre as quais destacam-se formação de reticulados interpenetrantes.

A maior parte das blendas poliméricas é heterogênea visto que a maioria dos polímeros existentes são imiscíveis entre si (Kozlowski, 1995). Essa possibilidade é ampliada a medida em que se realizam misturas poliméricas partindo de polímeros semi-cristalinos cuja estrutura supermolecular, por natureza, apresenta-se de forma heterogênea; composta por uma fase cristalina e outra amorfa. Nesse caso, até mesmo a compatibilidade do sistema é comprometida em virtude do grande número de fases e, por consequência, maior quantidade de interfaces presentes no sistema (Paul e Newman, 1978), acarretando grandes concentrações de tensões internas e, possivelmente, piores propriedades mecânicas.

2.3 – INFLUÊNCIA DA CRISTALINIDADE NA MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE

Os polímeros denominados cristalinos na realidade são semi-cristalinos, ou seja, apresentam partes cristalinas e zonas amorfas que não se cristalizam. Portanto, este tipo de polímero por si só apresenta um sistema com duas fases, cristalina e amorfa. Cada uma destas fases possuindo características e propriedades bastante diferentes. Quando utilizamos um polímero cristalino como integrante de uma blenda polimérica devemos estar conscientes que não poderemos ter um sistema miscível, desde que partimos de um sistema com duas fases. Este fato diminui a chance de obtermos um sistema compatível (HAGE, 1989).

Geralmente a blenda compatível onde pelo menos um dos componentes é cristalizável são miscíveis no estado fundido, mas durante o resfriamento estas blendas separam-se em duas ou mais fases, pondo em risco a compatibilidade do sistema. Isto porque, neste caso, existirão inúmeras interfaces dentro do sistema (Cruz, 1995).

2.4 – CRITÉRIOS USADOS PARA DETECTAR MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE

A escolha de um critério para se estudar miscibilidade em blendas poliméricas é normalmente baseado na medida de alguma propriedade que mostra características de cada componente individual. Um dos primeiros critérios usados para estudar miscibilidade é a transparência ótica da mistura, segundo este critério, deve-se tomar algumas precauções quando os filmes forem muito finos, ou quando os dois componentes apresentarem índices de refração semelhantes ou, quando a fase dispersa apresentar dimensões menores que o comprimento de onda da luz, já que nestes casos, os filmes podem apresentar transparência (Paul e Newman, 1978).

A fusão é caracterizada pela transição do estado sólido e ordenado para o estado líquido e desordenado. É uma transição de fase de primeira ordem, ou seja, é acompanhada por uma mudança brusca na energia interna, volume específico, etc., ocorrendo sempre em temperaturas definidas. Por outro lado, a temperatura de transição vítrea (T_g) marca o início do movimento segmental onde ocorre a transição do estado vítreo para o borrachoso e é acompanhado por uma mudança gradual em suas propriedades termodinâmicas, físicas, etc; não ocorrendo mudança de fase, mas sim, mudança na mobilidade molecular (Rabello, 1990).

A principal limitação na utilização da temperatura de transição vítrea (T_g), ocorre quando ambos os componentes têm temperaturas de transição muito próximas.

Quando a blenda polimérica é miscível a correlação entre a T_g da blenda e a composição pode ser determinada. Uma das mais simples correlações é a equação de FOX (Olabisi e Robeson, 1979):

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2} \quad \text{eq. 2}$$

Onde w_1 e w_2 são as frações percentuais em massa dos respectivos componentes e Tg , Tg_1 e Tg_2 são temperaturas de transição vítrea da blenda, do componente 1 e do componente 2, respectivamente. Uma outra equação para determinar Tg de uma blenda é a de GORDON-TAYLOR (Olabisi e Robeson,, 1979):

$$Tg = \frac{K_1 w_1 Tg_1 + w_2 Tg_2}{K_1 w_1 + w_2} \quad \text{eq. 2.1}$$

Onde K_1 é uma constante e w_1 e Tg_1 como descritos acima.

Devido ao fato de que sistemas totalmente imiscíveis apresentam baixas propriedades tênséis, ao contrário dos sistemas miscíveis ou parcialmente miscíveis, os ensaios de tensão-deformação também podem ser utilizados para caracterizar blendas poliméricas (Akcelrud et all, 1987). Porém, é importante lembrar que mesmo não sendo miscível, desde que apresente alguma propriedade mecânica útil, uma blenda polimérica pode ser caracterizada como compatível.

CAPÍTULO III

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECÍFICA

Até 1068, o número de pares de polímeros miscíveis reportados constava de um total de 12 combinações possíveis. Olabisi e Robeson (1979) contabilizaram um total de 180 pares de polímeros miscíveis. Hoje se estima em mais de 500 a combinação de polímeros miscível. No entanto, a grande maioria das combinações possível de blendas poliméricas não é miscível, ocorrendo separação de fases (De Meuse, 1995).

Existem poucos estudos referindo-se a IPNs à base de poliuretano, a maioria deles focalizam a morfologia e as propriedades físicas do produto final.

3.1- RESINA POLIÉSTER

As resinas poliésteres pertencem a uma família de polímeros de alto peso molecular, resultando de condensação de ácidos carboxílicos com glicóis, classificando-se como resinas saturadas ou insaturadas. No caso da resina poliéster insaturada, emprega-se matéria-prima que contenha antes e após a reação química de sua fabricação, grupos reativos na forma de dupla ligação na cadeia carbônica (Hoechst do Brasil).

Existem dois tipos de resinas plásticas disponíveis no mercado, classificadas conforme sejam ou não fundidas pelo calor: resinas termoplásticas e termofixas.

As resinas termoplásticas apresentam-se no estado sólido à temperatura ambiente, sendo processadas ou moldadas por meio de aquecimento, fusão ou resfriamento, em moldes apropriados. Este procedimento pode ser realizado

várias vezes, o que permite a reciclagem do material. Apresentam excelente resistência química, porém suas propriedades mecânicas deixam a desejar em temperaturas moderadamente elevadas (Hoechst do Brasil).

As resinas termofixas são fornecidas normalmente na forma física de líquido viscoso, que após a adição de produtos químicos apropriados (acelerador, catalizador), transformam-se do estado líquido para sólido. Tal transformação é definido como cura ou polimerização e é irreversível.

3.2- POLIURETANO

O desenvolvimento e uso dos poliuretanos sempre levantou discussões, pelo fato de liberarem gás cianídrico durante a fase de processamento e por serem expandidos na produção de espumas com o CFC, que contribui para a destruição da camada de ozônio que envolve o globo terrestre. Hoje, estes problemas podem ser minimizados ou eliminados: utilizando no processamento do poliuretano, um pré-polímero à base de polioliol de origem vegetal e substituindo o TDI por MDI e na expansão do poliuretano, substituindo o CFC por água ou gases inertes (Sabatini e Chierice, 1997).

Um dos polióis naturais mais usados para a síntese da fase poliuretana em IPNs é o óleo de mamona, por possuir três grupos reativos em sua cadeia (Kim e Sperling, 1997).

O óleo de mamona (óleo de rícino) é um insumo que pode ser obtido comercialmente com alto grau de pureza. É um dos mais satisfatórios materiais para reações uretanas, por se constituir fonte natural, renovável e proveniente de cultura abundante em países de clima tropical, e não causar agressões ao ambiente. Os polióis derivados de óleo de mamona são menos tóxicos que os poliéteres, além de serem biodegradáveis. Somando-se a essas características

ainda tem a vantagem em se obter poliuretano de melhor qualidade com propriedades superiores. Essas características são de extrema importância, pois vão ao encontro da tendência mundial em substituir os derivados de petróleo por produtos alternativos (Sabatini e Chierice, 1997).

Tem-se observado que as propriedades mecânicas de materiais poliméricos com estrutura de rede interpenetrante, são superiores àqueles polímeros usuais. Em particular, a resistência tênsil máxima de rede polimérica interpenetrante é muito maior do que a dos seus constituintes, devido ao aumento da densidade das ligações cruzadas na rede interpenetrante.

Hsieh e Han (1990), obtiveram redes poliméricas interpenetrantes enxertadas (graft-IPN) de estrutura PU-gr-epóxi e foram analisadas através da espectroscopia do infra-vermelho e das propriedades tênsis. Obtiveram quatro pré-polímeros de poliuretano, com diferentes massas molares que foram obtidos a partir do uso de : a) PPG [poli(óxido de propileno)] com massa molar 400 e 1000 e b) PBA [poli (adipato de butileno)] com massa molar 700 e 1000 respectivamente. A fonte de isocianato empregado foi o MDI, tendo o butanodiol como extensor de cadeia.

A redução na intensidade relativa dos picos do isocianato (2270 cm^{-1}) sobre os picos epóxi (920 cm^{-1}), que não participaram da reação de enxertia do poliuretano, foi utilizada como indicativa do grau de enxertia entre os grupos isocianato e os grupos hidroxila pendentes na resina epóxi.

Ambos os tipos (baseados em PPG e PBA) de IPNs de enxertia, exibiram aumento na resistência à tração com o teor de PU até um valor máximo, que ocorreu na faixa PU/epóxi 19/81 – 27/73, após o qual decresceram.

As propriedades tênsis das redes enxertadas foram superiores às das redes interpenetrantes não enxertadas, o que foi atribuído ao maior grau de interpenetração promovido pela estrutura de enxertia. Os estudos mostraram, que o emprego de uma estequiometria correta NCO/OH na mistura extensor de

cadeia/reticulador, leva a produtos com resistência maior do que os obtidos em estudos anteriores, quando a reação de enxertia foi ignorada. Redes enxertadas interpenetrantes PU/epóxi com cadeias mais curtas de PU, obtidas a partir de PPG 400 ou PBA 700, apresentaram resistência à tração mais elevadas, o que foi atribuído à maior reticulação do PU com cadeias flexíveis mais curtas, além disso, as redes interpenetrantes de enxertia à base PBA apresentaram resistência mecânicas mais elevada do que às baseadas em PPG, e que, segundo os autores, pode ser devido a uma maior compatibilidade e mais resistência do PU à base de PBA.

Patel e Suthar (1988), obtiveram IPNs de PU/PnBa. Os poliuretanos foram obtidos através da reação do tolueno-2,4-diisocianato com grupos trifuncionais OH, contidos no óleo de mamona. Outros poliuretanos foram preparados variando a taxa de NCO/OH. O IPN PU/PnBa foi formado, expandindo o PU, acima descrito, em monômero de n-butil acrilato, utilizando etileno glicol dimetil acrilato como agente de cura, o n-butil acrilato e peróxido de benzoíla para iniciar a polimerização. Todos os filmes de IPNs foram caracterizados para análises de resistência a reagentes químicos, DSC, TG e propriedades mecânicas como resistência tênsil, módulo de Young, alongação.

A resistência a reagentes químicos mostrou que filmes de PU/PnBa são estáveis em todos reagentes padrões, mas tornam-se quebradiços e perdem o brilho na presença de metil etil cetona, tolueno e tetracloreto cabono. Os procedimentos térmicos dos IPNs foram estudados e comparados com o homopolímero de n-butil acrilato em termos de perda de peso em diferentes temperaturas. Ficou evidente que todos os IPNs são estáveis até 300 °C e perdem peso rapidamente próximo a 400 °C e decompondo-se completamente acima de 550 °C. Entretanto, a estabilidade térmica de nenhum dos IPNs muda apreciavelmente com aumento no teor de TDI no PU ou com o teor de poly (n-butil acrilato). A comparação da curva de TG mostrou que a estabilidade térmica de IPN foi muito maior do que o homopolímero de n-butil acrilato. DSC de todos os IPNs indicou temperatura de transição vítrea em torno de 40 °C,

evidenciando estabilidade térmica dos IPNs. Os IPNs PU/PnBa, exibiram propriedades mecânicas superiores às dos componentes individuais. As micrografias mostraram heterogeneidade, revelando a interpenetração de duas diferentes fases de PU e PnBa, apresentando domínio de PU superior ao PnBa interpenetrado.

Hsieh, et all (1991), obtiveram IPN de Poliuretano/Poliéster insaturado e relacionaram as propriedades mecânicas obtidas com a estrutura da blenda. Mostraram que as propriedades mecânicas dependiam de reações entre os grupos terminais OH do poliéster e grupos terminais isocianato do pré-polímero poliuretano e que houve formação de reticulado interpenetrante do PU e UP e formação de um IPN enxertado. Pré-polímeros de PU foram obtidos através da reação de polióis com diferentes comprimentos de cadeia (Poli-oxipropileno) glicol com 400-1000; poli (tetrametileno adipato) glicol 500 a 2000. Polímeros PU/UP e IPN de enxertia foram obtidos misturando-se os pré-polímeros PU obtidos acima e a resina poliéster com sistema acelerador/catalizador. Para os IPNs por enxertia, o processo foi similar, porém adicionou-se um excesso de PU, extensores de cadeia (1,4 butanodiol e metil dietanol amina) e agente de cura para o PU (trimetilol propano e trietanolamina) para garantir que a reação se completasse.

A resistência à tração aumentou com o teor de PU, até um valor máximo, tendendo a decrescer a teores mais elevados de PU. Verificou-se que, quanto menor o tamanho da cadeia do polioliol, que gerou o PU, maior a resistência à tração e que, para sistemas equivalentes, os uretanos derivados do PBA formaram blendas com propriedades superiores àquelas obtidas com uretanos derivados de PPG, o que foi atribuído à maior compatibilidade do PBA com o poliéster já que o PBA possui grupos ésteres em sua estrutura e o PPG não os possui. A resistência ao impacto das blendas tendeu a aumentar com o teor de uretano e com a massa molar do polioliol que o gerou. Este aumento foi significativo no caso dos IPNs enxertados e pouco relevante no caso dos copolímeros. Este comportamento foi atribuído à união dos segmentos uretânicos (macio) no reticulado rígido do poliéster, aumentando a ductilidade da matriz. Propriedades

otimizadas foram obtidas para o sistema PU(PBA-1000)/UP. A enxertia é maximizada quando os grupos terminais OH da resina poliéster são considerados na estequiometria da reação.

Zhang e Ding (1997), produziram uma série de IPNs de PU/PMMA. Utilizaram o óleo de mamona para produzir o poliuretano. Os resultados experimentais indicaram aumento na resistência tênsil conforme aumentava-se a taxa de NCO/OH e de MMA e diminuição na elongação. A resistência máxima verificou-se no teor de 50% de MMA, teores mais elevados levaram esta propriedade a um decréscimo. Este comportamento foi atribuído às diferentes composições e condições de reação. As micrografias apresentaram regiões dominantes de MMA com o aumento do teor deste componente. Atribuiu-se este domínio ao seguinte: Os componentes são inicialmente miscíveis, e então ocorre separação de fases, com a polimerização e ligação cruzada. A afinidade entre ligação cruzada e separação de fase, determina a morfologia do IPN. Geralmente a morfologia e estrutura do IPN são determinados por fatores termodinâmicos e cinéticos. Os fatores que favorecem a miscibilidade diminuem a dimensão do domínio e acentuam a extensão da interpenetração das fases. A extensão da separação de fases, por sua vez, é controlada por fatores cinéticos. Com o aumento da viscosidade ocorre a tendência à redução da velocidade e extensão da separação de fases. Quando o teor de MMA aumentou, a viscosidade do sistema diminuiu, aumentando a velocidade e extensão da separação de fases e, portanto a fase de MMA passa a dominar na amostra. A estabilidade térmica do IPN foi melhor que a dos componentes puros e que exibiram efeito sinérgico distinto. Este efeito pode ser contribuído por dois fatores: A interpenetração entre PMMA e PU aumentou a coesão e melhorou o contato entre as duas fases. A despolimerização do produto de PMMA agiu como um radical removedor e retardou a degradação do material.

Yang e Lee (1987), obtiveram uma rede interpenetrante PU/UP, e através da espectroscopia FTIR estudaram a cinética de reação. O uretano foi obtido com

a mistura estequiométrica do poli(ϵ -caprolactonetriol) e 4,4 difenil metileno diisocianato (MDI). Os resultados mostraram que a cinética de reação do PU difere se a reação for conduzida em solução ou em massa. A reação do PU na rede interpenetrante, antes do ponto de gel, assemelha-se à polimerização em solução e, após a geleificação, segue a cinética de reação em massa. Os resultados também mostraram que a reação do poliéster na rede interpenetrante difere substancialmente daquela seguida pela sua polimerização na presença de uma rede poliuretânica. A adição da fase PU altera o mecanismo da reação do poliéster, porém, a composição da rede interpenetrante e o tipo de iniciante empregado parece não afetar fortemente a polimerização

A morfologia de sistema de rede polimérica interpenetrante, em uma dada composição, é controlada pela miscibilidade química dos dois componentes, tensão interfacial e densidade das ligações cruzadas. Este último fator, é relacionado ao teor da ligação cruzada usada, bem como ao método de síntese. Geralmente, os IPNs têm uma morfologia bifásica, onde a dimensão do domínio da fase diminui com o aumento da densidade de ligações cruzadas (Hsu e Lee, 1985).

Lipatov et al., (1994), verificaram que a formação de rede polimérica interpenetrante é determinada por dois fatores: pela cinética da reação química da ligação cruzada das duas redes interpenetrantes; e pela condição de separação de fases que surge devido à imiscibilidade das duas redes constituintes.

Raymond e Bui, (1998), prepararam IPN utilizando resina epóxi e óleo de mamona. A morfologia e propriedades mecânicas foram determinadas. Utilizaram diglicídeo éter de bisfenol A (DGEBA) precursor da resina epóxi, 2,4-tolueno diisocianato (TDI) na razão de NCO/OH = 1,50; 2,4,6 – tris (dimetilaminametil)fenol em 1,5% como agente de cura. A morfologia observada

de epóxi/PU resultou de dois processos sucessivos : o enxerto da epóxi, na rede poliuretana e então a interpenetração de restos da rede epóxi curada e o molde.

O efeito de um ou outro processo na morfologia do IPN, pode tornar dominante, dependendo das condições experimentais de síntese, em particular, o teor de PU, composição química (NCO/OH, TDMP/DGEBA), a temperatura de cura, enfim, todos estes fatores afetariam a seqüência da gelificação das duas redes e possivelmente a separação de fases da mistura. O IPN exibiu uma morfologia homogênea, a uma composição de 3% da fase poliuretana, resultando uma alta compatibilidade entre a resina epóxi e óleo de mamona, ocorrendo uma boa interpenetração entre as duas redes e algum grau de enxerto entre as duas fases. Em alguns casos, os valores máximos são muito maiores do que àqueles obtidos por sistemas sem reação de enxerto. Esta resistência tênsil superior resulta de um grau de interpenetração como consequência da estrutura de enxerto. O IPN PU/ epóxi apresentou um máximo na resistência tênsil em 20% do teor de PU e cai drasticamente para valores acima de 30% de PU. A alongação apresentou um mínimo em 20% de PU, aumentando com o aumento do teor do PU. O módulo de Young, foi muito mais baixo que a da resina epóxi pura e diminuiu mais ainda com o aumento do PU, acima de 30%, entretanto, a estrutura de enxerto, não aumentou a resistência ao impacto, que provavelmente exige a formação de domínios borrachosos.

Chou e Lee, (1994) prepararam IPN de PU/UP, no teor de 20/80. O poliuretano constituiu-se de um poli (ε-caprolactone triol) com peso molecular médio de 800, MDI, o poliéster insaturado constituiu-se de anidrido maléico e propileno glicol; foram utilizados, dilaurato de dibutil estanho (T12) em alguns casos como catalisador na reação do PU; 2,5-dimetil bis (2-etil, hexanoylperoxy) hexano (DMB) e peróxido metil cetona (MEKP) como iniciadores e cobalto de naftaleno como acelerador. Os efeitos da temperatura e velocidade da reação química que poderia ser controlada pela quantidade do iniciador sobre o processo na separação de fases foram investigados. Devido à presença de grupos terminais de carboxilas na molécula do UP, existiu algum enxerto entre o

PU e a fase do UP, este enxerto acelerou a reação do PU, e retardou a reação do UP. Em 25 °C, o sistema reativo mostrou uma mudança de solução homogênea para uma mistura heterogênea, com partículas dispersas. Em 31 minutos houve formação do PU, em 50 minutos a separação de fases ocorreu no sistema, onde mostrou uma estrutura de partícula dispersa e estrutura interligada, isto sugere que, devido à reação lenta em 25 °C, o sistema primeiro passou de uma região de fase única para uma região metastável, resultando em nucleação e crescimento da separação de fases, provocando uma decomposição spinodal. Os efeitos produzem formas distintas de separação: termodinâmico e cinética de reação, acelerando a reação do PU e UP se obtém diferentes morfologias, acelerando a reação do UP se pode obter menos heterogeneidade. O sistema com a presença de T12 mostrou uma fase do PU mais dispersa. Isto poderia ser explicado pelo fato de que o tempo desde o princípio até a gelificação foi mais demorado para o sistema com menos T12, conseqüentemente, o domínio do PU disperso teve mais tempo para unir e formar uma estrutura mais contínua de PU. No sistema sem T12, o tempo necessário para formar a estrutura anterior foi o dobro.

A reação cinética de um IPN é muito mais complicada do que a de um único polímero. As reações químicas, que podem influenciar-se mutuamente, são complicadas pelas mudanças físicas que ocorrem durante a reação. Estas mudanças físicas incluem gelificação, transição vítrea e separação de fases. A gelificação ocorre quando o polímero muda de um líquido viscoso para uma estrutura de rede devido às ligações cruzadas. A transição vítrea ocorre quando o polímero muda do estado borrachoso para o estado rígido (vítreo). A separação de fases é o resultado da formação de domínios, que se deve à incompatibilidade dos constituintes no IPN. Estas mudanças físicas podem afetar as reações químicas contínuas e a qualidade do produto final. A transição vítrea pode inibir a polimerização pois a difusão molecular é muito mais difícil no estado vítreo do que no estado borrachoso ou líquido, como resultado apenas uma conversão limitada pode ser esperada (Hsu e Lee 1985).

Suthar, et al., (1994), fizeram uma revisão nos estudos sobre os efeitos cinéticos envolvidos na formação de IPN. Mostraram que a morfologia e propriedades na formação de IPNs são fortemente afetadas pela cinética de uma ou ambas as redes no IPN e que a presença de um segundo sistema polimérico (no IPN) pode causar vários efeitos significativos sobre a polimerização do primeiro. Estudos termoquímicos, mostraram que a reação é de difusão, controlada por altas conversões, onde a mudança reológica do sistema governa a cinética da polimerização. Estudos difratométricos mostraram que a separação de fases no IPN começa em baixos graus de conversão, aumenta com aumento no peso molecular e na fração volumétrica de copolímeros, e influencia essencialmente o mecanismo da decomposição spinodal na separação de fases. Entretanto, a separação de fases não influencia a cinética de polimerização. A cinética de separação de fases, estudada pela microscopia óptica, confirma o fato que a separação ocorre pela nucleação e crescimento, o qual é induzido pela relaxação da cadeia polimérica antes do início da polimerização e aumenta com o aumento da conversão. A separação de fases não ocorre devido à cinética lenta e sim à alta viscosidade do sistema polimérico. A cinética de reação do IPN foi seguida por IR, medindo-se a concentração do grupo funcional. A formação do PU puro e do PU no IPN, seguiram uma cinética de segunda ordem, e a formação do poliestireno puro e do PS no IPN seguiram mecanismos de primeira ordem. Foi observado que a interação entre as diferentes redes afeta a taxa de reação que aumentou com o aumento da temperatura.

Ajithkumar, Kansara e Patel (1978), analisaram os aspectos cinéticos das reações de polimerização de óleo de mamona e de dois pré-polímeros (R60 e R92) a base de óleo de mamona, que diferem entre si pelo número de hidroxilas, em reações com TDI. As polimerizações foram realizadas sob condições isotérmicas, variando-se a concentração de catalisador (dilaurato de dibutil estanho, DBTDL). A cinética das reações catalisadas seguem equações de primeira ordem enquanto que a das reações não catalisadas são descritas por duas equações independentes de segunda ordem para as reações dos grupos

NCO nas posições orto e para. O grupo isocianato na posição para (posição 4) exibe reatividade três vezes maior do que a do grupo na posição 2 (orto). As constantes de reação dos pré-polímeros a 30 °C foram três vezes maior do que a do óleo de mamona e suas energias de ativação eram menores no pré-polímero, tanto nos sistemas catalizados quanto nos não catalizados as velocidades de reação aumentam com o teor de catalisador até um determinado valor após o qual, aumentos subsequente não levam a aumentos na velocidade de polimerização. A cinética de reação dos polióis com o TDI seguiu a ordem R92 maior ou igual a R60 que por sua vez é maior que o óleo de mamona.

Athawale e Kolecar (1998), obtiveram redes poliméricas interpenetantes, compostas de poliuretano à base de óleo de mamona, do óleo de mamona modificado com glicerol e do óleo de mamona modificado com óleo de linhaça e glicerol, formando IPN distintos com polimetilmetacrilato. Os efeitos da modificação do polioliol, da taxa NCO/OH e composição do PU/PMMA sobre as propriedades mecânicas, químicas e térmicas foram analisadas. Observaram que a resistência tênsil aumentou e a alongação diminuiu com o aumento da taxa NCO/OH, provavelmente devido ao baixo peso molecular do PU em altas taxas de NCO/OH, como resultado o IPN PU/PMMA exibiu elevada resistência tênsil, entretanto o contrário foi observado com o aumento na composição do PU no IPN, onde a resistência tênsil diminuiu e a alongação aumentou. O IPN formado com poliuretano à base de óleo de mamona modificado com glicerol, exibiu elevada resistência tênsil comparando com o IPN à base do óleo de mamona sem modificação, e a alongação não sofreu grandes alterações. Isto pode ser devido ao fato de que o óleo de mamona modificado com glicerol resulta em mais ligações cruzadas resultando em elevada resistência tênsil. Aumentando a composição do PU no IPN, a resistência tênsil diminuiu e a alongação aumentou. Os IPNs obtidos não mostraram qualquer mudança quanto à resistência química na variação da taxa NCO/OH do PU e PU/PMMA, são estáveis no meio ácido e álcool, entretanto no clorofórmio, metil etil cetona, tetracloreto de carbono e tolueno, os IPNs mostraram variação de volume. A resistência térmica mostrou

que todos os IPNs foram estáveis até 250 °C, em 300 °C – 500 °C os IPNs perderam peso substancialmente e numa temperatura de 600 °C perderam completamente o peso, indicando que o efeito do polioliol não influenciou a estabilidade térmica.

A extensão da interpenetração é governada por muitos parâmetros tais como: método de síntese, natureza e compatibilidade da rede interpenetrante, solubilidade mútua, velocidade da polimerização. A total solubilidade mútua é requerida para que haja interpenetração molecular. A maior parte dos IPNs, que são sintetizados apresenta separação de fases, variando o tamanho da rede, muitos autores consideram os IPNs como compósitos polímero/polímero, onde uma das redes funciona como um enchimento para a rede polimérica já formada (Lipatov, et all, 1994).

A incorporação de componentes elastoméricos compatíveis dentro de uma rede melhoram a tenacidade e resistência ao impacto, muitas vezes mantendo as propriedades elásticas, para uma maior expansão (Hsu e Lee, 1985).

Como as propriedades mecânicas, dependem fortemente da morfologia da separação de fases, é importante entender a influência da formulação selecionada e cura prevista na segregação da fase elastomérica. Análises de resultados experimentais reportados na literatura mostra que a concentração das partículas da fase dispersa diminui com aumento da temperatura (Patel e Suthar, 1988).

A fração volumétrica da fase dispersa permanece praticamente constante, segue através de um máximo ou diminui com aumento da temperatura e o diâmetro médio das partículas pode aumentar ou diminuir com da temperatura.

As propriedades físicas, mecânicas e elétricas de um material termofixo, dependem da extensão de polimerização durante a cura, ou do grau de cura do material moldado.

A reação de cruzamento de termofixo é um processo exotérmico e o calor liberado tende a aumentar a temperatura do molde e acelerar a reação de cura. Por conseguinte, o controle da taxa de geração de calor e variação de temperatura durante o processo é importante para alcançar o grau de cura do produto.

A reação de polimerização é dependente da temperatura e concentração do monômero e iniciante, por isso são estabilizados anteriormente para operação de cura, que pode ser controlada pelo tempo de cura e por meio de controle da temperatura.

Autoaceleração que também é conhecida como “efeito gel” é o termo usado para descrever uma situação única, onde há um grande aumento na velocidade de reação e a mobilidade do sistema, frequência de colisões são rapidamente diminuídas. Este efeito gel ocorre devido a uma diminuição drástica nas taxas de terminação e é verificado em vários sistemas, termoplásticos e termofixos.

Crosbie e Phillips, (1985), estudaram a cinética de cura do poliéster e verificaram que trata-se de uma cinética complicada, pois era mais difícil obter dispersão satisfatória das partículas elastoméricas.

Xu, Liu e Yao (1996), analisaram o comportamento da rede polimérica híbrida (HPN) do sistema UP/UP+PU, através de suas propriedades dinâmico-mecânicas e da morfologia. O HPN foi formado por reações de ligações cruzadas, através da copolimerização do UP com estireno e de poliadição entre grupos hidroxilas terminais do UP e grupos de isocianato do PU. Os dados dos parâmetros dinâmico-mecânicos mostraram que, com pequena quantidade de PU, os HPNs apresentaram alta compatibilidade e que, aumentando o teor do PU, a separação de fases ocorreu, aparecendo pequenos domínios de borracha

de PU separados das matriz UP. A transição térmica do UP e do HPN com poliéter-uretano ($R_{NCO/OH} = 0,4$) e poliéster-uretano ($R=0,2; 0,4; 0,6$) foi determinada pela análise D.S.C., verificou-se que, em pequenas quantidades de PU (correspondente a $R = 0,2$), o HPN pareceu ser homogêneo, e que aumentando o PU para $R= 0,4$ ou $R= 0,6$, o HPN exibiu heterogeneidade. A morfologia de HPN UP/UP+PU (95/5) mostrou uma estrutura homogênea, entretanto com o aumento do teor de PU, ocorreu separação de fases com aspecto de aspereza na microsfera que aparece dentro da matriz UP. A resistência a tração e ao impacto obtiveram um ponto máximo em $R = 0,4$ e diminuiu para valores superiores a este.

Siddaramaiah, et all (1998), obtiveram uma série de IPN do poliuretano/poliestireno (PU/PS; 90/10, 75/25, 60/40, 50/50) que foram sintetizados pela reação de condensação do óleo de mamona com metileno diisocianato e estireno, utilizando o peróxido de benzoíla e divinil benzeno como agente de cura. A resistência tênsil e módulo aumentaram com o aumento do componente plástico (PS), ao passo que a elongação diminuiu. A densidade de IPN aumentou com o aumento no teor de PS. Uma leve redução de densidade foi observada com a extração do PS, que o tornou quebradiço e sem elasticidade.

Através das propriedades ópticas, verificou-se que com o aumento do teor de PS, a transmitância foi diminuída e a opacidade aumentada; comparando as propriedades ópticas de 100% PU, bém como 100% PS, indicaram que PS era transparente com 99% e a transmitância do PU (óleo de mamona + MDI) foi de 43% dependendo da taxa de NCO/OH , logo IPN contendo baixo teor de PU eram transparentes com opacidade mínima.

As IPNs sintetizadas, exibem vários graus de separação de fases, dependendo principalmente da miscibilidade dos polímeros.

Alguns trabalhos têm sido realizados sobre os efeitos da cinética da reação de cura na morfologia e propriedades de IPNs. Foi verificado que os

componentes individuais polimerizam mais rapidamente no IPN do que sozinhos, provavelmente devido ao efeito solvente ou “efeito trommsdorff”, ou seja, ocorre uma completa conversão do monômero para polímero prevenindo separação de fases.

Suthar, et al., (1994) estudaram a cinética de formação do IPN PU/PHEMA, através da espectroscopia do infravermelho. A IPN PU/poly (2-hidroxietil metacrilato), foi sintetizada, adicionando óleo de mamona com excesso de TDI (NCO/OH = 1,6) em temperatura ambiente. As curvas cinéticas dos homopolímeros e IPN foram obtidos através do espectro do infravermelho em intervalos regulares durante a formação da rede. A faixa de absorção do isocianato NCO foi de 2276 cm^{-1} , foi escolhida para monitorar a reação entre óleo de mamona e TDI para formação do PU e o ponto C=C em 970 cm^{-1} para formação do PHEMA e ambos mostraram diminuição de pontos característicos de absorção durante a formação de rede. Foi analisado o grau de conversão do IPN PU/PHEMA nos teores de 60 e 40% de PU.

Os resultados e observações dos estudos cinéticos das redes PU e PHEMA durante a formação do IPN PU/PHEMA indicaram que o elastômero PU agiu como diluente, que permitiu conversão completa do monômero acrílico dentro da rede PHEMA, que ocorreu o efeito tromnsdorff, e ligado a isso, a interpenetração causa uma alta dispersão mútua das fases. Em certo estágio da reação de formação da rede individual do PU e PHEMA, bem como no IPN PU/PHEMA, sugeriu que a taxa de formação do IPN foi mais rápida que a taxa de formação da rede individual.

Einsenberg, et all., (1997), mostraram a influência da massa molar (M_n) da resina poliéster insaturada (UP) na condição de cura com estireno e nas propriedades dos produtos resultantes, que foram caracterizados por RMN de prótons e titulação química. Desta forma a composição da fração da resina UP e valores de hidroxilas e ácidos respectivamente foram determinados. Os efeitos produzidos pelo uso de baixa massa molar da resina na ligação cruzada com

estireno e nas propriedades dos produtos curados foram analisados. Verificou-se que a massa molar baixa ($M_n < 500$), a compatibilidade com estireno foi reduzida, pois não foi possível incorporar a quantidade mínima necessária para obter uma rede com ligação cruzada completa. Para altos valores de M_n , ligação cruzada completa poderia ser obtida como revelado pela estabilidade do calor total de reação. Um pequeno aumento na proporção de cura com M_n foi observado e explicado através do aumento na expansão de microgel pela ação do monômero de estireno. Aumentando M_n , o valor de T_g aumentou e uma diminuição na quantidade da água absorvida foi observada. Ambos os efeitos foram explicados pela diminuição na concentração do grupo polar final, presente na cadeia do UP. Entretanto, usando uma fração relativamente alta de estireno na formulação ($S/E = 5$), o produto curado exibiu o valor de T_g aproximadamente a do poliestireno puro, combinado com uma baixa absorção de umidade.

CAPÍTULO IV

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos empregados neste trabalho, serão descritos neste capítulo. Inicialmente será feita uma breve introdução sobre os materiais utilizados, bem como suas características e principais propriedades.

4.1- MATERIAIS

4.1.1 – Resina Poliéster

Utilizou-se como matriz, um poliéster insaturado ortoftálico pré-acelerado, totalmente polimerizável, de baixa reatividade e baixa viscosidade, fornecido pela RESANA sob o código RESAPOL 10-225, cujas propriedades podem ser vistas na Tabela 1.

As principais características da resina poliéster usada foram:

- cura rápida à temperatura ambiente;
- laminado de cor clara, o que permite a visualização de bolhas durante o processo de laminação;
- pequena contração durante a polimerização;
- boa resistência aos agentes atmosféricos.

Tabela 1 – Propriedades da resina poliéster.

PROPRIEDADES	ESPECIFICAÇÕES
Aparência visual	Levemente Castanho
Viscosidade Brookfield, a 298 K (30 rpm, sp ²)	300 – 400
Peso Específico a 293 K, Kg/m ³	1,10 x 10 ³
Índice de Acidez, mgKOH/g	30 máximo
Índice de Tixotropia	1,20
Tempo de Gel, - Curva Exotérmica ⁽¹⁾	22' – 26'
Temperatura Máxima – Curva Exotérmica	403 – 429 K
Tempo Mínimo de Cura – Curva Exotérmica	40' – 50'

(1) 0,1 Kg de Resina a 298 K, com 2,5% de peróxido de MEK (Metil Etil Cetona)

FONTE: HOECHST DO BRASIL

Durante o processo de cura da resina poliéster foi utilizado como iniciador o MEKP na proporção de 2,5% em relação a resina.

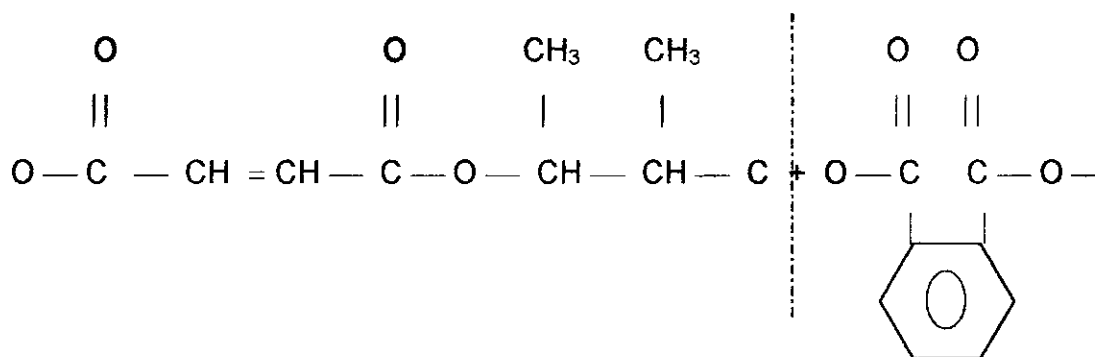


Figura 3 – Estrutura química da resina poliéster ortoftálico

4.1.2 – Estireno

Empregou-se o monômero de estireno, fornecido pela EDN, cuja estrutura é mostrada na Figura 4:

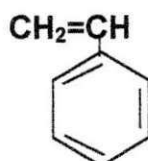


Figura 4– Estrutura química do monômero de estireno.

O monômero de estireno, além de participar da reação de reticulação, atua como solvente da resina poliéster e dos agentes de acoplamento, e foi empregada numa proporção de 20% em peso de estireno em relação a matriz. Esta quantidade facilita a dissolução do uretano reduzindo a viscosidade da resina, facilitando sua aplicação. A facilidade na aplicação, garante também a redução das bolhas durante o processo de fabricação da blenda.

4.1.3 - Pré-Polímero Isocianato

O grupo funcional isocianato é extremamente reativo, podendo reagir com: a) água gerando amina e dióxido de carbono; b) com compostos hidroxilados gerando uretano; c) com amina levando à formação de uréia substituída ou d) ácidos carboxílicos formando amidas. As características apresentadas pelo pré-polímero com grupos funcionais isocianato fornecido pela **PROQUINOR** são: viscosidade de 3000 cps a 25^o C e 15% de isocianato livre.

4.1.4 – Polioli

O polioli, de nome comercial **GARACIN**, tem como base o óleo de rícino e possui três grupos hidroxilas que reagem com o di ou poli-isocianatos para formar ligações cruzadas em sistemas poliuretânicos. Os polióis derivados de óleo de rícino, com várias funcionalidades, são indicados para o uso em reações de uretano.

Os polióis vegetais com base do ácido ricinoléico são excepcionalmente estáveis, resultando em ligações uretanas de qualidade superior e de elevada resistência ao ataque por hidrólise. Uma característica ligada ao ácido ricinoléico é a viabilidade da síntese de polióis de maior funcionalidade em reações de esterificação e, também de polióis com funcionalidade baixa, por redução do conteúdo de hidrólise (Proquinor, 1996).

Estes polióis possuem menos grupos ésteres e não têm ligações éter, encontrados nos poliésteres, e são mais estáveis à hidrólise do que os outros polióis. Foram utilizados neste trabalho, três tipos de polióis: 160,230,310, fornecidos pela PROQUINOR, cujas características são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Características dos polióis fornecidos pela PROQUINOR.

Polióis	160	230	310
Índice de Hidroxila	170 +/- 10	230 +/- 10	310 +/- 10
Acidez	máx. 3	máx. 3	máx. 3
Viscosidade (25° C)	700 - 800	700 - 800	800 - 900
Umidade	< 0,1%	< 0,1%	< 0,1%
Funcionalidade	3	3	3
Peso Molecular Médio	920,21	873,47	815,04

FONTE: PROQUINOR

4.1.5 – Uretano

Os poliuretanos resultam da reação de um di-isocianato com um composto rico em hidroxilas. Os di-isocianatos usados na preparação dos poliuretanos são geralmente do tipo aromático, sendo o mais comum deles os isômeros 2,4 e 2,6-diisocianato de tolileno (**TDI**). O 4,4-diisocianato de difenilmetano (**MDI**) também é usado em menor escala. O isocianato utilizado foi o 2,4 e 2,6 – diisocianato de tolileno (TDI). A Tabela 3, mostra as composições do polioli/isocianato para obtenção do uretano, recomendadas pelo fabricante:

Tabela 3 – Composição do material para obtenção do uretano.

Constituintes de PU	160	230	310
Poliol	100%	100%	100%
Isocianato	80%	115%	155%

FONTE: PROQUINOR

4.1.6 – Desmoldante

O poliéster tem a tendência a aderir às superfícies do molde, mesmo bem lisas, e por isso, o uso de desmoldantes é obrigatório para evitar a sua aderência ao molde. Num estudo preliminar empregou-se como desmoldante cera parquetina e a pasta de carnaúba. O melhor desempenho na desmoldagem da blenda foi obtido com a pasta de carnaúba. A pasta era composta por 80% de cera de carnaúba e 20% de parafina, diluída em 200ml de querosene.

4.2- MÉTODOS

4.2.1- Matrizes Mistas

Foram produzidas amostras empregando misturas de resinas poliéster/uretano. O sistema uretano foi obtido pela mistura de polioli/isocianato, derivado do óleo de mamona dissolvido em 20% de estireno. Este sistema, foi adicionado à resina poliéster até se obter uma mistura homogênea. Após esta etapa o catalizador de cura da resina poliéster foi adicionado e a mistura utilizada na confecção dos moldados. Em todos os casos, o volume de uretano correspondia a 5, 10 e 15% sobre o peso da resina.

4.2.2 – Preparação dos Laminados

O procedimento consistiu em passar cera de carnaúba nas placas de vidro para formar um filme em toda a sua superfície.

O sistema uretano/estireno foi adicionado à resina poliéster e agitado por 5 minutos a uma velocidade de 300 rpm. Terminado o tempo, foi acrescentado 2,5% de iniciador (MEKP) sobre o peso da resina, para se promover a cura.

Tomou-se uma das placas de vidro preparada e sobre esta colocou-se molde vazado de borracha de 18 x 15 x 0,3 cm. A resina, após preparada, foi depositada no interior do molde, colocando-se em seguida uma outra placa de vidro sobre o molde, que permitia deste modo, após a cura, a configuração final do moldado. Colocou-se um peso de 3 kg sobre a placa de vidro para expulsar o excesso de resina e manter o laminado com uma espessura homogênea. O peso foi mantido por 24 horas sobre o laminado, período após o qual foi efetuada a desmoldagem. Os corpos de prova só foram usinados 24 horas após a desmoldagem dos laminados.

4.2.3- Preparação dos Corpos de Prova

Os corpos de prova na forma de gravata para os ensaios de tração e retangular para os ensaios de impacto foram marcados nos moldados e cortados com o uso de uma serra manual. Após o corte, os corpos de prova eram esmerilhados e o acabamento dado com lixas nº 100 e nº 180. Os testes de tração e impacto, foram realizados segundo as normas ASTM D-638 e ASTM D-256, respectivamente.

4.2.4- Ensaios Mecânicos: Tração, módulo e Impacto

O teste de tração foi realizado em uma máquina universal de ensaio TESTOMETRIC MICRO 350, acoplada a um micro computador, operando a uma taxa de deslocamento de 0,5 mm/min.

Os corpos de prova empregados nos ensaios de tração tinham 155x20x3 mm, e comprimento útil de 55mm. Os testes foram conduzidos a temperatura ambiente e resultados médios de 5 corpos de prova foram reportados.

O módulo de elasticidade (E) foi determinado a partir da inclinação da curva tensão versus deformação segundo a equação (4),

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{eq. 4}$$

Onde σ é a tensão de tração e ε é deformação.

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em equipamento Zwich modelo 5101/100, operando com um pêndulo de 4J. Os corpos de prova tinham dimensões nominais de 75 x 12 x 3 mm. Os ensaios foram realizados em amostras não entalhadas, e uma média de cinco corpos de prova foi testada. A resistência ao impacto foi calculada pela equação 4.1.

$$R = \ell \cdot g/b \quad \text{eq. 4.1}$$

Onde, ℓ é a leitura da máquina (ou seja, é a energia absorvida), g é a aceleração da gravidade ($9,807\text{m/s}^2$) e b é a largura do corpo de prova.

Em todos os ensaios realizados foram calculados as médias e os respectivos desvios padrão, dados pela equação (4.2)

$$s = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad \text{eq. 4.2}$$

4.2.5 – Espectroscopia no Infravermelho

Os ensaios espectroscópicos no infravermelho com transformada de Fourier foram realizados no laboratório de termoquímica – DQ – CCEN – UFPB, em equipamento BOMEM MICHELSON – modelo MB – 102 – operando na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} e com resolução de 2 cm^{-1} . Cada uma das amostras confeccionadas foram esmerilhadas, e os espectros registrados após o acúmulo de 10 varreduras.

4.2.6 – Ensaios Morfológicos

A morfologia da superfície de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas no Departamento de Materiais e Metalurgia da PUC – RJ em um equipamento marca ZEISS, no modelo DSM – 960, operando no modo de elétrons secundários, com aceleração do feixe entre 15-20KV e corrente de 80 μ A.

CAPITULO V

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e avaliados os dados experimentais, obtidos referentes à caracterização blenda UP/PU.

As reações possíveis no sistema químico que se tem trabalhado foram as seguintes:

1. Reação de polimerização em etapas do poliuretano (PU).
2. Reação de copolimerização via radicais livres no poliéster insaturado (UP).

Na formação do poliuretano (PU), misturou-se o pré-polímero isocianato e os distintos polióis usados.

O pré-polímero isocianato (T15) é um derivado do ácido ricinoléico e um glicol para obter um poliál-poliéster que reage com tolueno diisocianato (TDI) para dar um pré-polímero com 15% NCO livre e cuja estrutura aproximada e formação é a seguinte: (PROQUINOR)

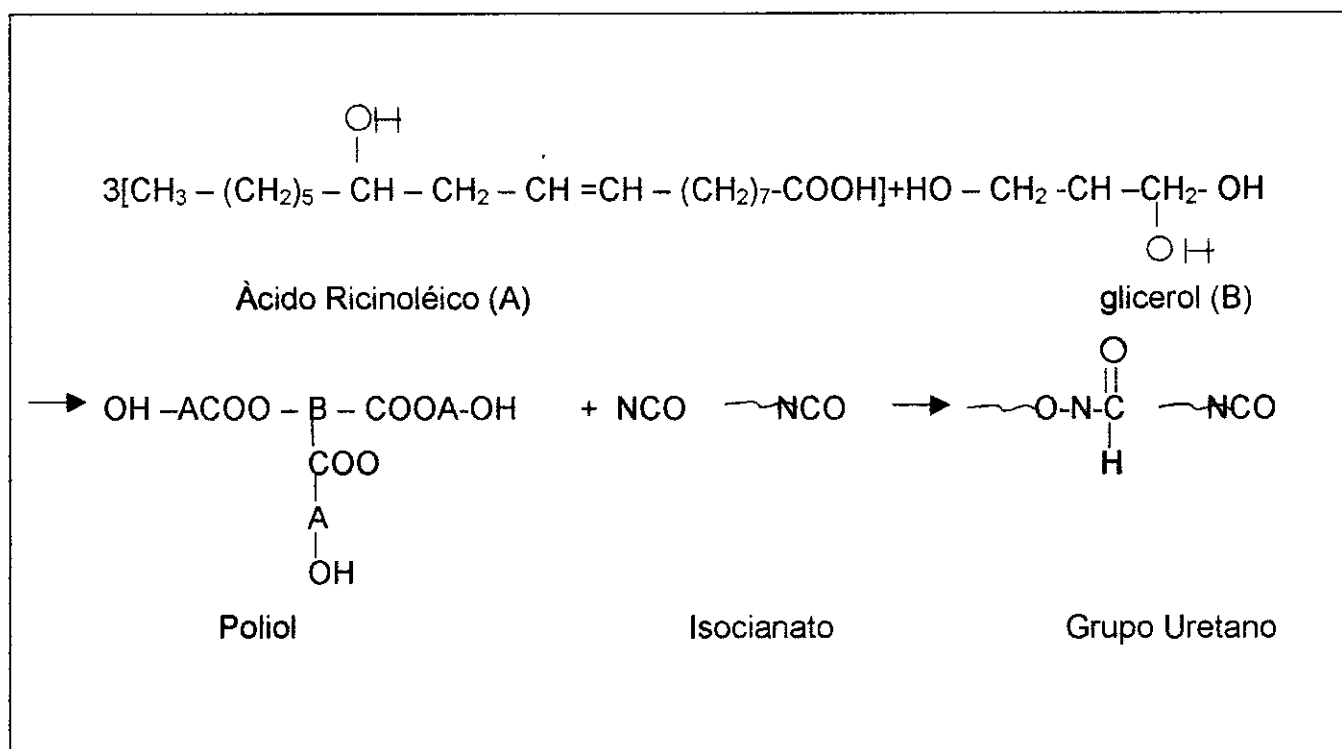


Figura 5 – Estrutura aproximada e formação do uretano.

O pré – polímero polioliol é um derivado do ácido ricinoléico e distintos glicóis. De acordo com o peso molecular do glicol se denominam P160, P230 e P310. As características de cada polioliol já foram descritas no capítulo anterior.

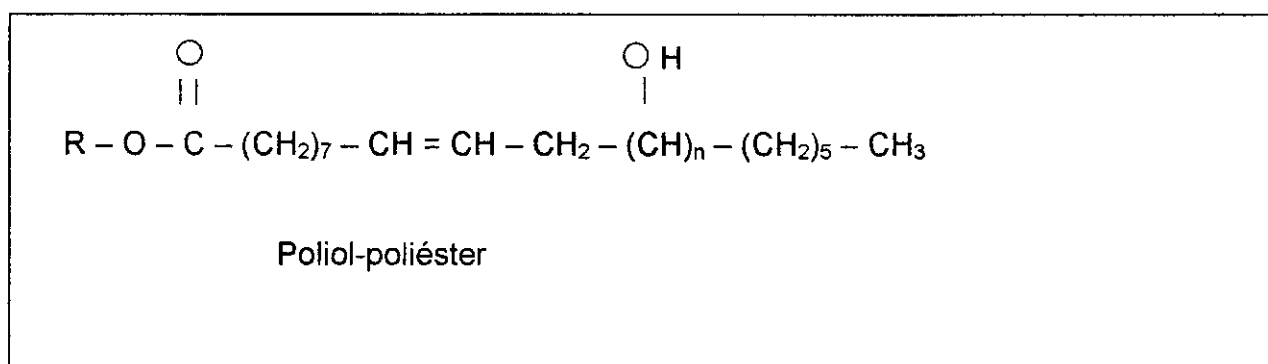



Figura 6 - Características de cada polioliol onde n= P160, P230, P310

O estireno $\text{CH}_2 = \text{CH}$ permite aumentar os pontos de entrecruzamento entre as ligações duplas. 


1.) $-\text{NCO}- + \text{OH} \longrightarrow \text{PU}$ ou $-\text{NCO} + -\text{COOH}$ (do poliéster)
2.) $-\text{CH} = \text{CH}- + \text{CH} = \text{CH}$  $\xrightarrow{\text{MEKP}}$ pontos de entrecruzamento no UP insaturado
3.) $-\text{CH} = \text{CH}- + \text{CH} = \text{CH}$ (do poliol ou do isocianato) \longrightarrow pontos de entrecruzamento entre PU e UP.

Figura 7 – Reações possíveis de mistura no sistema PU/UP.

Chou e Lee (1994) estudaram as reações entre PU e UP. Em seus esquemas aparecem as reações possíveis e dizem que a presença de carboxilas na molécula do poliéster insaturado produzem o “enxerto” entre PU e UP. Segundo estes autores, o enxerto produz uma aceleração da reação de PU e um retardo da reação do poliéster insaturado. Eles estudaram a reação do IPN PU/UP, mostrando que a reação de PU ocorre no começo e que não se pôde verificar o pico do UP quando se estudou a reação no modo isotérmico a 25^o C e 50^o C. Quando subiam a temperatura a 70^o C e 80^o C se pôde verificar os picos exotérmicos. No caso de 80^o C os picos se sobrepuseram de ambas as reações e o PU ao contrário do que ocorreu anteriormente retardou a reação do UP em comparação com a do poliéster puro na mesma temperatura.

5.1 – ENSAIOS MECÂNICOS

Na tabela 4 estão sumarizados os resultados obtidos para a resistência à tração, módulo e alongação % na ruptura das diversas formulações de blendas UP/PU investigadas. Os valores reportados referem-se a uma média aritmética de pelo menos 5 ensaios por ponto.

Tabela 4 – Propriedades Mecânicas de resina mista Poliéster/Poliuretano

sistema	Teor de uretano %	R.Tr. (Mpa)	Módulo (Mpa)	Alongamento %
UP	0	33,9 +/-0,41	591,08 +/-48,3	8,1 +/-1,5
UP/PU-160	5	32,4 +/-0,09	562,98 +/-56,5	16,52 +/-2,18
	10	21 +/-0,019	448,4 +/-12,2	13,56 +/-2,34
	15	18 +/-0,05	457,9 +/-10,2	5,6 +/-0,3
	100	17,4 +/-0,62	20,2 +/-2,26	16,2 +/-2,67
UP/PU-230	5	41,1 +/-0,73	497,7 +/-41,53	7,51 +/-1,09
	10	26,4 +/-0,13	469,4 +/-41,99	13,6 +/-5,4
	15	24 +/- 0,08	404 +/-6,67	10,9 +/-1,26
	100	39 +/-0,72	24,1 +/- 1,35	17,5 +/-1,22
UP/PU-310	5	40 +/-0,43	562,6 +/-35,2	8,04 +/-1,37
	10	29,1 +/-0,4	507,98 +/-21,5	16,61 +/-3,36
	15	24,2 +/-0,03	412,7 +/-10,25	14,4 +/-1,6
	100	43 +/-0,22	26,9 +/-4,51	18,8 +/-0,08

Os resultados indicam que para todos os sistemas investigados, as propriedades mecânicas das blendas tendem a diminuir com o teor do PU empregado. Este comportamento já era esperado, tanto porque o sistema investigado é heterofásico quanto porque o comportamento mecânico dos poliuretanos e do poliéster utilizados são bastante distintos. Em que pese que as resistências à tração dos poliuretanos utilizados não diferem grandemente da apresentada pelo poliéster empregado, os seus módulos são bastante inferiores e

seus alongamentos na ruptura superiores aos apresentados pelo poliéster utilizado.

Outro aspecto que merece consideração é o fato que, na formação das blendas sendo consideradas, há a ocorrência simultânea de reações de reticulação nos dois sistemas, isto é, dos poliuretanos e do poliéster insaturado. Enquanto nos sistemas poliuretânicos tem-se a condensação entre o polioli e o pré-polímero isocianato, no poliéster insaturado tem-se reações via radicais livres com o estireno formando pontes entre as insaturações das cadeias do poliéster. Na medida em que os dois sistemas estão em contato íntimo, cria-se também a possibilidade de reações de enxertia através de pontes de poliestireno entre as insaturações da rede poliuretânica e do poliéster insaturado. Cada uma destas reações tem cinética, afinidades e viscosidades próprias, resultando em redes distintas e segregação de fases, o que leva a uma redução na resistência à tração esperada.

O Gráfico 1 compara a resistência à tração das diferentes blendas em função do tipo e teor de poliuretano utilizado com a dos seus componentes individuais.

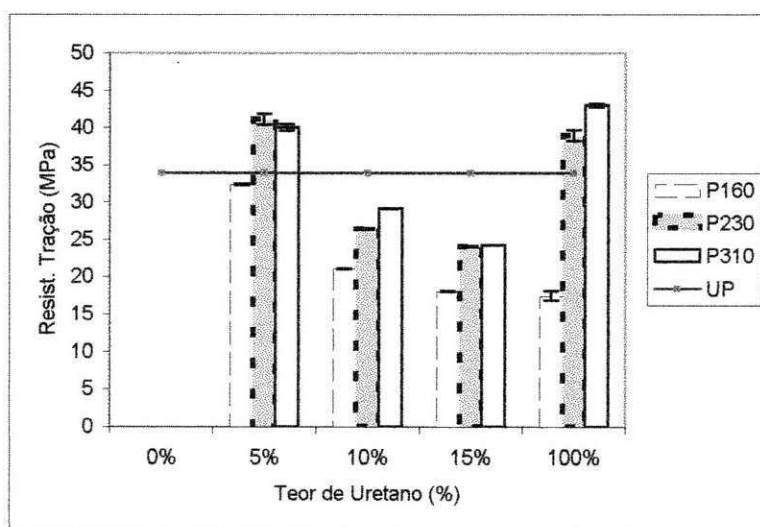


Gráfico 1 – Resistência à tração (Mpa) x Teor de uretano (%)

Os resultados indicam que: a) a resistência à tração das blendas diminui com o teor de poliuretano; b) a resistência das blendas que utilizaram o poliuretano derivado do polioliol com maior teor de hidroxila (P310) apresentaram resistência mecânica superior; c) a resistência das blendas com 5% de poliuretano tende a ser igual ou superior ao previsto pela regra das misturas e d) para teores de poliuretano iguais ou superiores a 10% a resistência mecânica das blendas é inferior ao previsto sendo, inclusive, inferior à dos componentes individuais. Este conjunto de dados é tido como indicativo que, independente do poliuretano utilizado, as blendas UP/PU com até 5% de poliuretano são compatíveis e que para teores superiores a este, a compatibilidade diminui acentuadamente. O aspecto visual das amostras parece confirmar estas afirmações uma vez que, para blendas com até 5% de poliuretano obteve-se moldados transparentes. Para os teores de 10 e 15% de poliuretano, os moldados passavam a apresentar-se progressivamente mais opacos e, para os teores mais elevados obteve-se placas com zonas esbranquiçadas relativamente grandes, o que é indicativo de uma forte segregação de fases. A maior resistência mecânica das blendas UP/PU com o uretano derivado do polioliol P310 é atribuída à maior reatividade daquele polioliol e à sua resistência mecânica superior.

O Gráfico 2 ilustra o comportamento do módulo elástico das blendas em função do tipo e teor de poliuretano e os compara com os módulos dos componentes individuais dos sistemas estudados. Os dados obtidos confirmam o que foi observado para a resistência das blendas, isto é: a) o módulo decresce com o teor de uretano; b) é praticamente independente do tipo de poliuretano utilizado; c) não difere grandemente do esperado segundo a regra das misturas, sendo mais próximos do esperado a baixos teores de poliuretano. Os mesmos argumentos citados anteriormente para a resistência à tração se aplicam ao comportamento exibido pelo módulo das blendas e os dados parecem indicar uma maior compatibilidade para os sistemas com até 5% de poliuretano em sua composição.

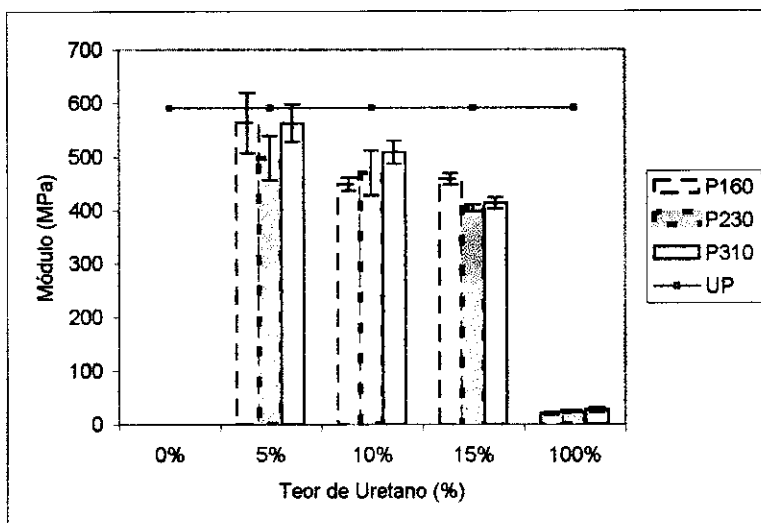


Gráfico 2- Módulo (Mpa) x teor de uretano (%)

O gráfico 3 ilustra o comportamento do alongamento na ruptura das blendas em função do tipo e teor de poliuretano utilizado e os compara com o dos componentes individuais.

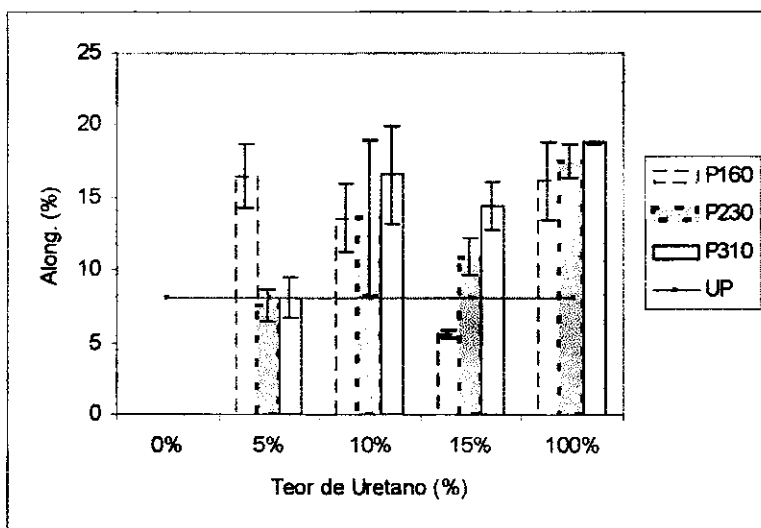


Gráfico 3- alongamento (%) x teor de uretano (%)

Os dados indicam que, para os poliuretanos derivados dos poliois mais reativos, o alongamento aumenta com o teor de poliuretano enquanto que, para

as blendas UP/PU com o poliuretano obtido a partir do poliol menos reativo (P160), o comportamento oposto foi observado. O motivo para este comportamento não está claro. Especula-se que seja devido a uma menor compatibilidade e maior tendência à segregação de fases para aquele sistema. O motivo para que esta fato não se manifestasse tão claramente na resistência e módulo destes sistemas estaria associado ao fato que o alongamento na ruptura é muito mais afetado por heterogeneidades do sistema do que a resistência e o módulo.

A tabela 5, mostra os valores obtidos para a resistência ao impacto das diversas formulações de blendas PU/UP e mostrados no gráfico 4.

Tabela 5 – Resistência ao Impacto de resina mista Poliéster/Poliuretano

sistema	Teor de uretano %	Resistência ao Impacto (J/m)
UP	0	31,4+/-9,3
UP/PU-160	5	21,9 +/-6,7
	10	37,4+/-5,2
	15	27,5+/-5
	100	14,2 +/-3,8
UP/PU-230	5	29,2+/-4,1
	10	26,8 +/-9,2
	15	42+/- 5
	100	49,2+/-9,6
UP/PU-310	5	32,1 +/-3,7
	10	42,6 +/-12,7
	15	34,3 +/-6,2
	100	74,2+/-27

Os resultados mostram que a resistência ao impacto dos sistemas investigados tendeu a aumentar com o teor de poliuretano, alcançando um máximo em teores de 10% e decrescendo em teores mais elevados. A resistência ao impacto das blendas aumentou com a reatividade do poliol utilizado, ou seja: P310 > P230 > P160.

Estes resultados são coerentes com as propriedades de impacto dos componentes individuais das blendas produzidas. Os dados experimentais evidenciam que a resistência ao impacto do poliuretano derivado do poliol P160 é aproximadamente 50% inferior, enquanto as dos poliuretanos derivados dos poliois P230 e P310 são, respectivamente, 55 e 110% superiores à do poliéster utilizado. Assim, seria de esperar que a blenda UP/PU, cujo poliuretano foi derivado do poliol P160, apresentasse resistência ao impacto inferior à do poliéster e as demais blendas, propriedades de impacto superiores. Isto efetivamente ocorreu, porém, uma análise mais aprofundada revela que a blenda contendo 10% de poliuretano derivado do poliol P160 apresenta um efeito sinérgico, ou seja, a resistência ao impacto da blenda foi superior à dos seus componentes individuais. Todas as outras blendas apresentaram propriedades intermediárias, porém com tendência a serem superiores ao que poderia ser esperado por simples aditividade.

A análise conjunta das propriedades exibidas pelas blendas, quando solicitadas em tensão, e de sua aparência visual já nos permitiriam prever que o seu comportamento de impacto seria superior ao exibido pelo poliéster. Isto porque, verificou-se que os melhores resultados mecânicos foram obtidos em teores de 5% de poliuretano, independente de sua identidade, e que a incorporação do poliuretano reduziu o módulo e elevou o alongamento na ruptura das blendas, o que é indicativo de tenacificação. Contudo, as propriedades de impacto não dependem linearmente das de tração. Fases heterogêneas flexíveis, cuja presença é danosa às propriedades tênses, são benéficas em impacto, desde que os domínios não sejam nem tão pequenos que não possam desviar a frente de propagação de fissura, nem tão grandes que ajam como defeitos concentradores de tensão. As blendas com 5% de poliuretano apresentam-se transparentes, o que indica que os domínios de poliuretano são muito pequenos. Por outro lado, as blendas com 10% de poliuretano, cujas propriedades tênses ainda permaneciam relativamente elevadas, apresentaram-se opacas e/ou levemente esbranquiçadas, o que demonstra que os domínios de PU são bem maiores e evidencia uma tendência à segregação de fases. É por isso que, nesta concentração de poliuretano, as blendas exibiram propriedades de impacto mais elevadas. Em

teores de 15% de poliuretano, as propriedades mecânicas das blendas decresceram acentuadamente e seu aspecto visual já demonstrava grandes domínios esbranquiçados irregularmente distribuídos em uma fase amarelo-leitosa, evidenciando domínios de poliuretano grandes e irregulares e, por isto, seria de se esperar que as propriedades de impacto destas blendas também decrescesse.

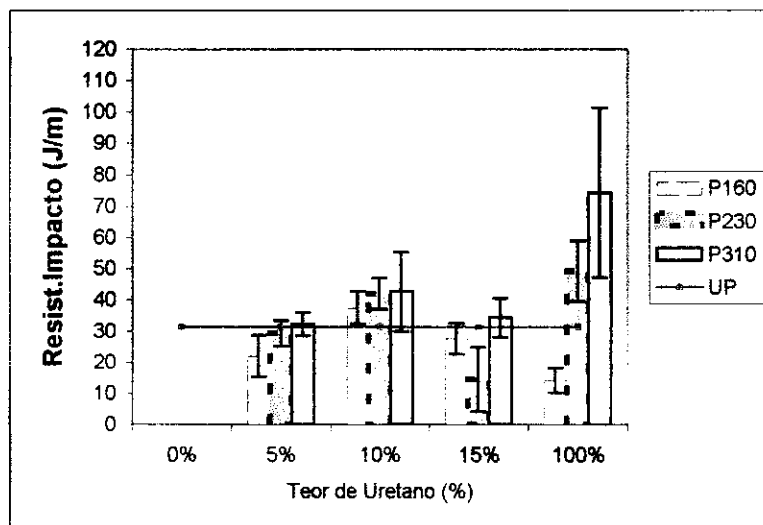


Gráfico 4 – Resistência ao Impacto (J/m) x teor de Uretano (%)

5.2 - Efeito da Temperatura pós-cura nas Propriedades Mecânicas das Blendas UP/PU

Os dados referentes ao efeito da temperatura de pós-cura nas propriedades mecânicas de todas as blendas UP/PU investigadas estão apresentados na Tabela 6 (anexo 1). Para facilitar a análise, estes mesmos dados estão apresentados de forma gráfica e são discutidos em relação ao efeito da temperatura de pós cura no comportamento mecânico dos:

- a) constituintes individuais das blendas ;
- b) tipos de poliuretano empregados nas blendas e
- c) composição das blendas.

a) Efeito nas propriedades dos componentes individuais

O Gráfico 5 evidencia que, a resistência à tração da resina poliéster e o poliuretano derivado do polioliol 160 sofrem um aumento inicial com a temperatura de pós-cura, tendendo a diminuir para temperaturas elevadas, isto é, a tendência observada foi R.T. a 23°C < R.T. a 80°C > R.T. a 150°C. Estes dados são tidos como indicativos que, quando sujeitos à temperaturas de pós-cura mais elevadas (150°C), estes dois materiais tenderam a degradar. Os poliuretanos derivados dos polióis mais reativos, isto é, os derivados dos polióis 230 e 310, apresentaram um decréscimo de cerca de 20% na resistência à tração com a temperatura de pós-cura, para ambas as temperaturas investigadas, indicando que o aumento subsequente na temperatura de pós-cura não intensificou as reações degradativas naqueles sistemas. Em outras palavras, a resistência à tração destes poliuretanos quando pós-curados por 1h a 80°C ou 150°C foram equivalentes e inferiores às obtidas quando o poliuretano não sofreu tratamento térmico.

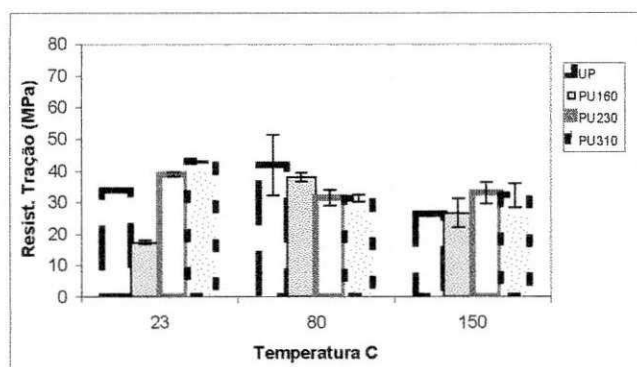


Gráfico 5 – Resistência à Tração (MPa) x Temperatura (°C) dos componentes Individuais da blenda UP/PU.

O Gráfico 6 evidencia que o alongamento na ruptura de todos os sistemas tendeu a diminuir com o aumento na temperatura de pós-cura, sendo este efeito mais pronunciado para a resina poliéster, o que é atribuído à reações de polimerização do monômero de estireno residual. O alongamento na ruptura dos poliuretanos investigados decresceu pouco nas condições experimentais adotadas, o que parece indicar que, à temperatura ambiente, o grau de conversão nestes sistemas já era quase completo.

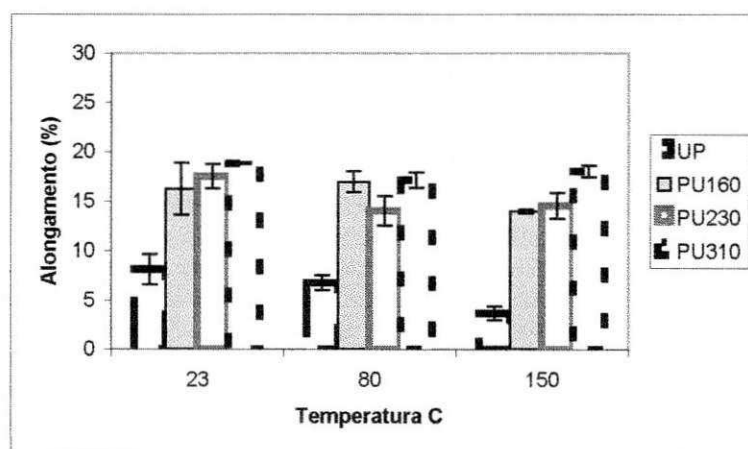


Gráfico 6 – Alongamento (%) x Temperatura (°C) dos componentes Individuais da blenda UP/PU.

O comportamento do módulo elástico dos sistemas investigados em função da temperatura de pós-cura está ilustrado no Gráfico 7. Enquanto o módulo da resina poliéster aumentou com a temperatura de pós-cura, o módulo dos poliuretanos, praticamente não foi afetado. O enrijecimento da resina poliéster é atribuído às reações de polimerização do monômero de estireno residual e é coerente com a redução observada no alongamento. A aparente independência do módulo dos poliuretanos em função das temperaturas de pós-cura utilizadas é tida como reflexo de pouca redução do seu alongamento.

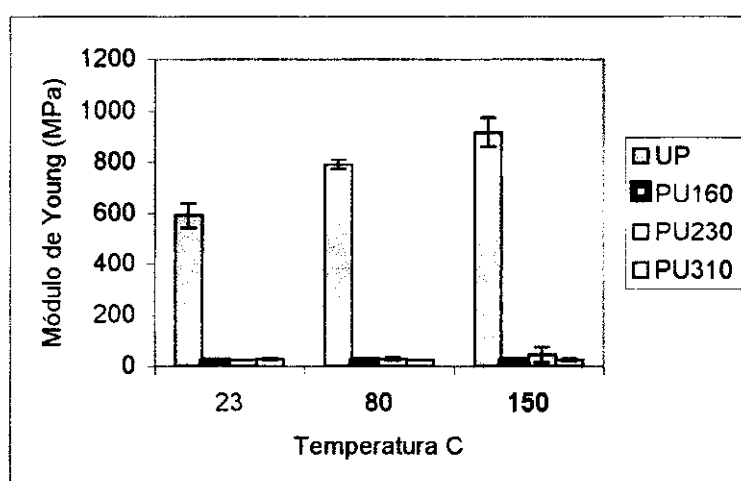


Gráfico 7 – Módulo de Young (Mpa) x Temperatura dos componentes Individuais.

O gráfico 8 ilustra o comportamento da resistência ao impacto dos componentes individuais das blendas em função da temperatura de pós-cura. De modo geral, apesar dos erros experimentais relativamente elevados (20-30%), a resistência ao impacto de cada material tendeu a diminuir com a temperatura de pós-cura, principalmente para a pós-cura realizada a 150°C. Os dados também indicam que esta propriedade tende a ser maior para os poliuretanos derivados dos poliois mais reativos na sequência: PU310>PU230>PU160. Apesar dos desvios experimentais, estes resultados são coerentes com os observados para o módulo elástico, resistência à tração e alongamento na ruptura.

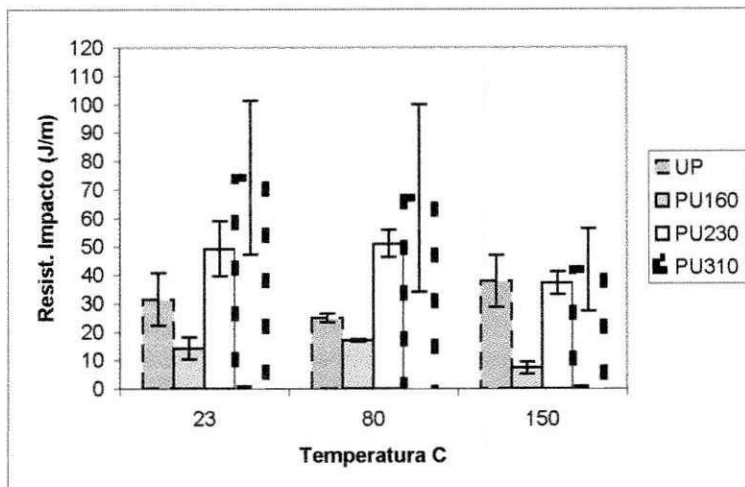


Gráfico 8 – Resist. Impacto (J/m) x Temperatura (°C) dos componentes Individuais.

b) Influência do tipo de poliuretano nas propriedades das blendas UP/PU.

O efeito da temperatura de pós-cura no comportamento mecânico das blendas em função do tipo de poliuretano empregado, para teores fixos de 5, 10 e 15% estão ilustrados nos gráficos 9 a 12.

O gráfico 9 evidencia que a resistência à tração das blendas investigadas tende a se manter estável ou a diminuir com a temperatura. De modo geral, para todas as concentrações avaliadas, as propriedades das blendas, independente do poliuretano empregado, tende a diminuir para as amostras pós-curadas a 150°C, o que é tido como indicativo de degradação térmica ou a um aumento de segregação de fases. O que se pode notar em inspeção visual é que as amostras escureceram com o aumento na temperatura de pós-cura. Os resultados evidenciam que, para uma dada temperatura de pós-cura, em todas as concentrações analisadas, a resistência à tração das blendas tende a aumentar com a reatividade do polioli utilizado na síntese do poliuretano, ou seja, segue a ordem:

$$UP/PU310 > UP/PU230 > UP/PU160$$

Estes resultados são coerentes com a tendência observada para a resistência à tração dos diferentes poliuretanos.

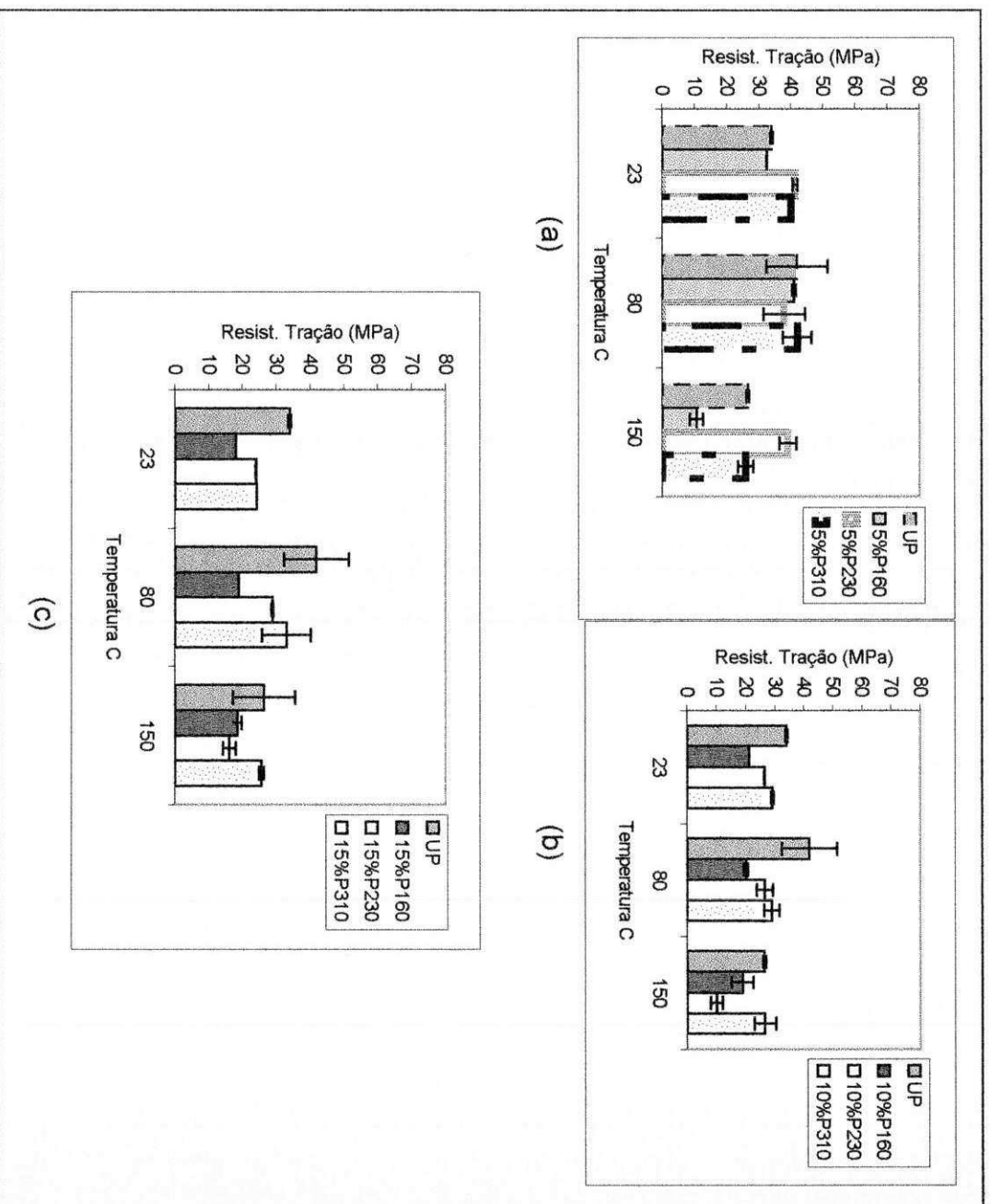


Gráfico 9 – Resist. Tração (Mpa) x Temperatura(°C), para teores fixos de: a) 5%, b) 10% e c) 15%, derivados de polióis distintos.

O Gráfico 10, mostra que, de modo geral, para todas as concentrações e em todos os sistemas investigados, o alongamento na ruptura tendeu a diminuir com a temperatura de pós-cura. Estes dados podem ser atribuídos tanto a um aumento no grau de reticulação da resina poliéster, através de reações do monômero de estireno residual, quanto com a degradação térmica dos componentes da blenda ou a um aumento na segregação de fases. O efeito do tipo e concentração de poliuretano no desempenho mecânico das blendas para

uma dada temperatura não apresentou um comportamento definido. Os resultados indicam que, para todas as temperaturas de pós-cura investigadas, a baixos teores de PU (5%), as blendas UP/PU160 tenderam a exibir maior alongamento, enquanto que a elevados teores de PU (15%) o alongamento exibido pelas blendas UP/PU310 tenderam a ser superiores aos demais. Isto é tido como indicativo que, a baixos teores de PU, a compatibilidade é maior para as blendas UP/PU160, enquanto que, em teores mais elevados de PU, o poliuretano obtido a partir do polioli mais reativo (310) parece ser mais compatível.

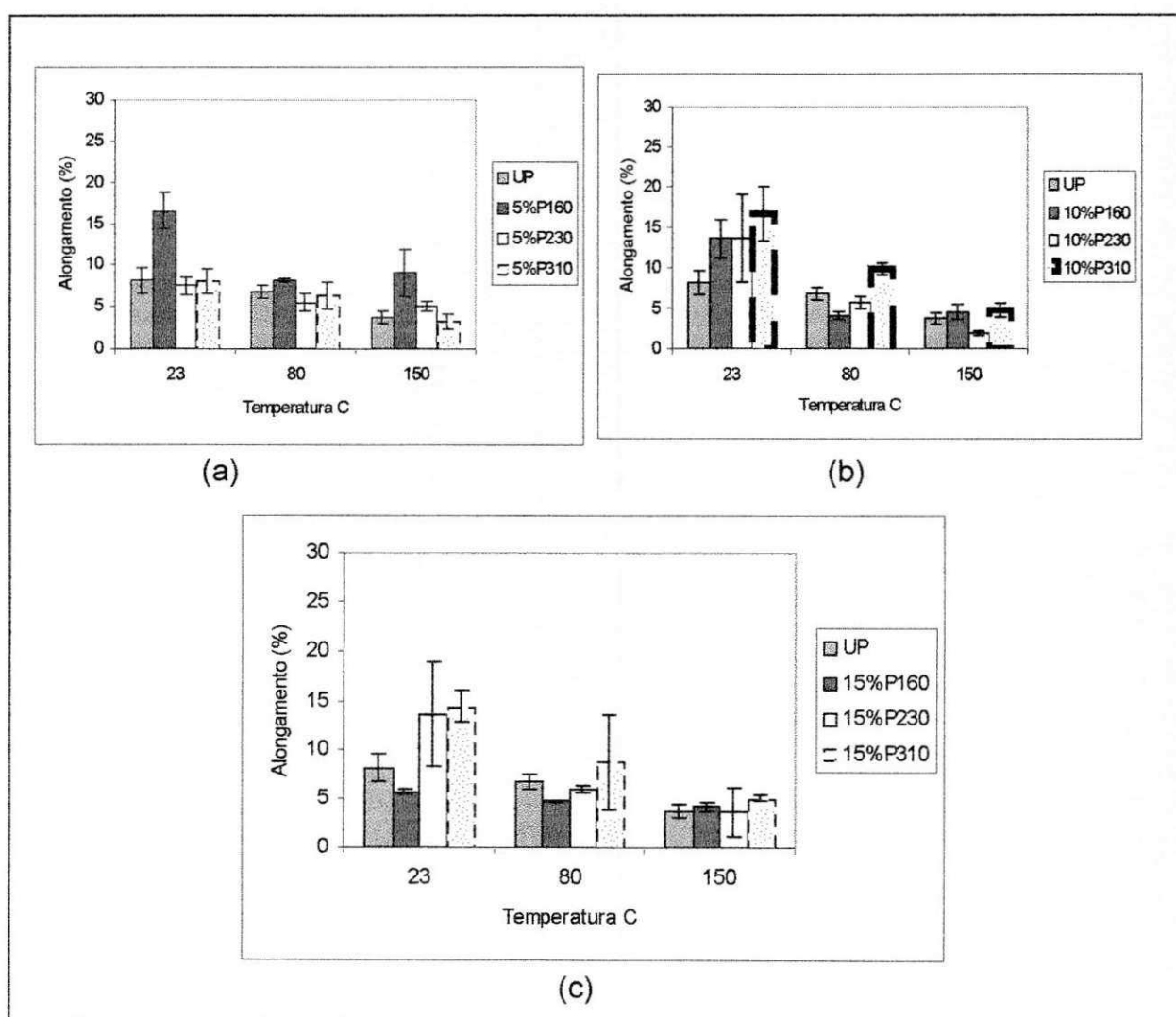


Gráfico 10 – Alongamento (%) x Temperatura (°C), para teores fixos de:
a) 5%, b) 10% e c) 15%, derivados de polióis distintos.

O módulo elástico das blendas investigadas, ilustrado no Gráfico 11, mostra que a tendência observada foi um aumento no módulo de todos os sistemas investigados com o aumento da temperatura de pós-cura. Este comportamento era o esperado e é coerente com o observado para o alongamento na ruptura de que tendeu a diminuir com a temperatura de pós-cura. Novamente não foi verificada uma tendência clara para o comportamento do módulo dos sistemas em função do tipo de poliuretano incorporado ao poliéster. Há uma leve tendência para as blendas UP/PU310 ou UP/PU230 apresentarem módulos mais elevados do que os obtidos para os sistemas UP/PU160 em todas as temperaturas e concentrações avaliadas. Aparentemente, a pós-cura a 80°C gerou sistemas com propriedades muito próximas ou equivalentes, o que talvez possa ser atribuído à formação de sistemas mais estáveis e/ou mais compatíveis nesta temperatura. Estudos mais aprofundados teriam de ser realizados para corroborar esta hipótese.

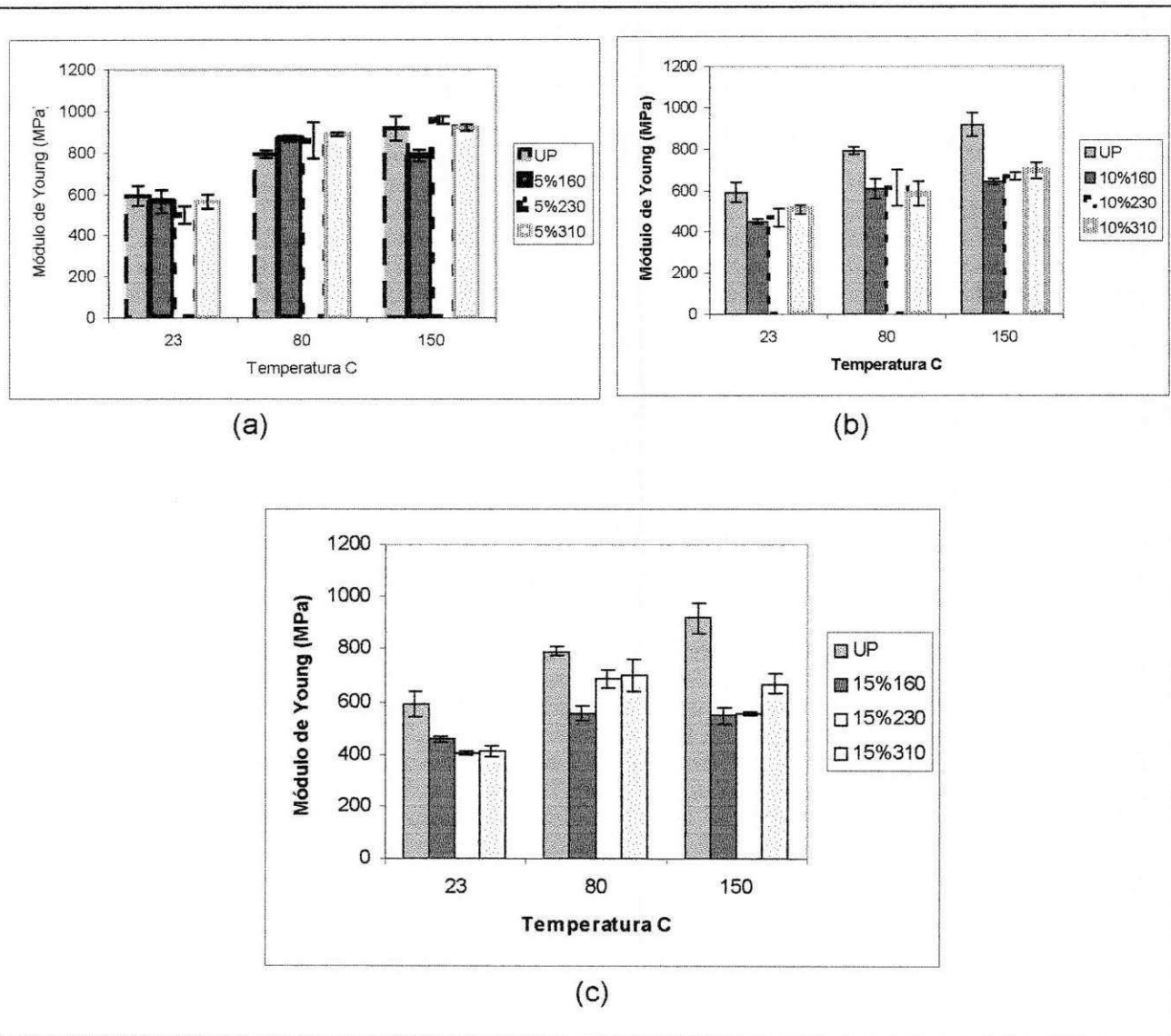
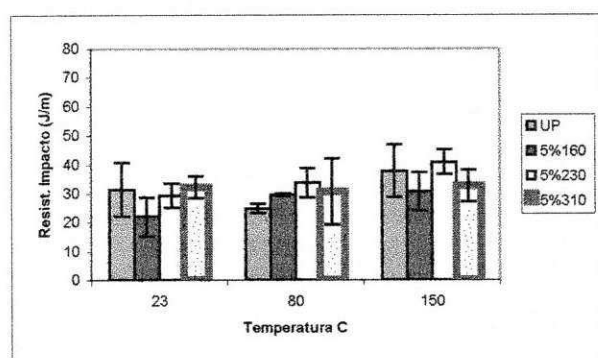


Gráfico 11 – Módulo de Young (Mpa) x Temperatura (°C), para teores fixos de: a) 5%, b) 10% e c) 15%, derivados de polióis distintos.

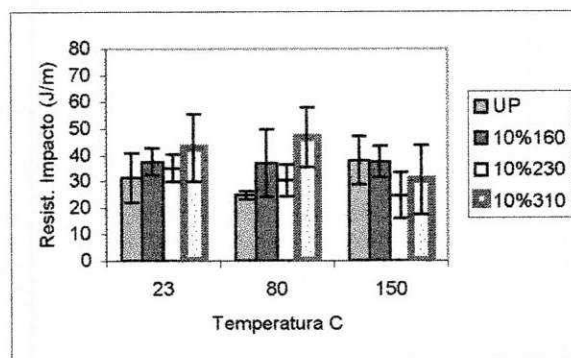
O comportamento das blendas testadas em impacto é apresentado no Gráfico 12. A resistência ao impacto de uma blenda depende, entre outros fatores,

distribuição de tamanho das fases entre estes componentes. Estas características podem ser afetadas pelas condições de pós-cura.

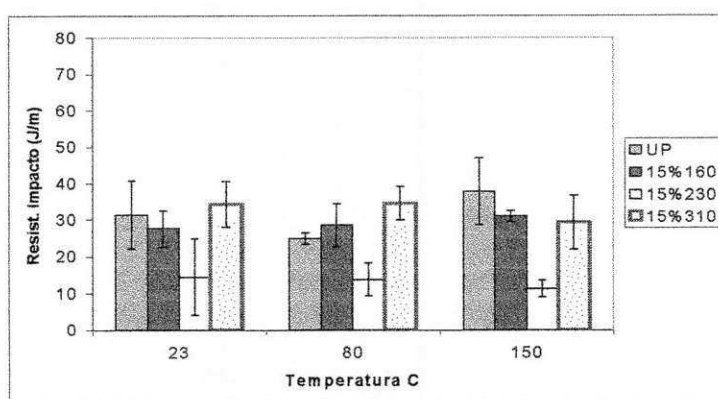
Os resultados obtidos indicam que, a baixos teores de poliuretano (5%) a resistência ao impacto das blendas tendeu a aumentar levemente ou a manter-se estável com a temperatura. A elevados teores de poliuretano a tendência foi oposta. Para teores de 10 e 15% de poliuretano, a resistência ao impacto das blendas UP/PU-230 foram inferiores às demais. A complexidade dos sistemas investigados e a dispersão dos dados obtidos dificultam a sua interpretação. Segundo as propriedades exibidas pelos componentes individuais das blendas, o esperado seria que a resistência ao impacto dos sistemas aumentasse com a reatividade do poliálcool utilizado na síntese do poliuretano. Este não foi o caso e, especula-se que a segregação de fases seja responsável pelo comportamento ao impacto observado.



(a)



(b)



(c)

Gráfico 12 – Resist. Impacto (J/m) x Temperatura (°C), para teores fixos de:
a) 5%, b) 10% e c) 15%, derivados de polióis distintos.

c) Influência da composição das blendas

A influência da temperatura de pós-cura no comportamento mecânico das blendas em função da sua composição, para cada tipo de poliuretano empregado, estão ilustrados nos gráficos 13 a 16.

A resistência a Tração em função do teor e da temperatura está ilustrado no gráfico 13. Os resultados indicam que, de modo geral e para todas as temperaturas de pós-cura investigadas, a resistência à tração tendeu a diminuir com o teor de poliuretano, independente do poliól que lhe deu origem.

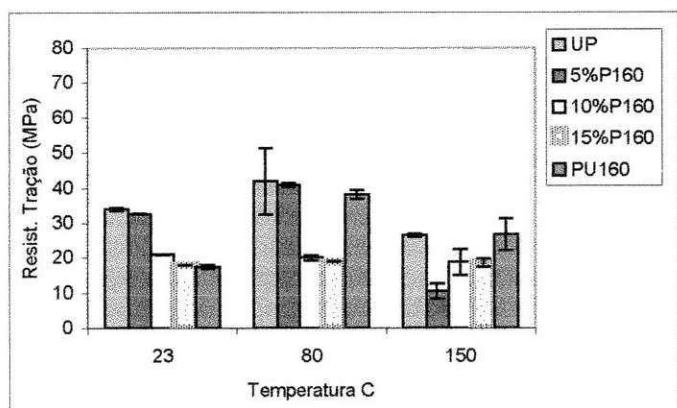
Uma análise mais detalhada, que leva em conta as alterações que a temperatura de pós-cura acarreta nos componentes individuais das blendas, mostra que a matriz poliéster e o poliuretano derivado do poliol menos reativo (P160), apresentam resistência máxima quando pós-curados a 80°C por 1 hora, enquanto que a resistência dos poliuretanos derivados dos pólios P230 e P310 sofre um decréscimo de aproximadamente 20% com a pós-cura, mantendo-se estáveis nas duas temperaturas avaliadas, isto é, a 80 ou 150°C.

Assim, levando-se em conta as propriedades dos componentes individuais das blendas a cada temperatura de pós-cura, verifica-se que, para os sistemas que não foram pós-curados ($T=23^{\circ}\text{C}$), apesar da resistência ter diminuído com o teor de poliuretano, propriedades equivalentes ou até mesmo superiores às previstas pela regra das misturas foram obtidas nas concentrações de 5% de poliuretano, o que é tido como indicativo da compatibilidade dos sistemas a teores mais baixos de PU e sua incompatibilidade em teores superiores a 5%. Comportamento análogo foi obtido para as outras temperaturas, exceção feita à blenda UP/PU160 pós-curada a 150°C que apresentou propriedades bastante inferiores às previstas para todas as concentrações de PU, o que muito provavelmente pode ser atribuído à degradação simultânea dos componentes individuais da blenda naquela temperatura.

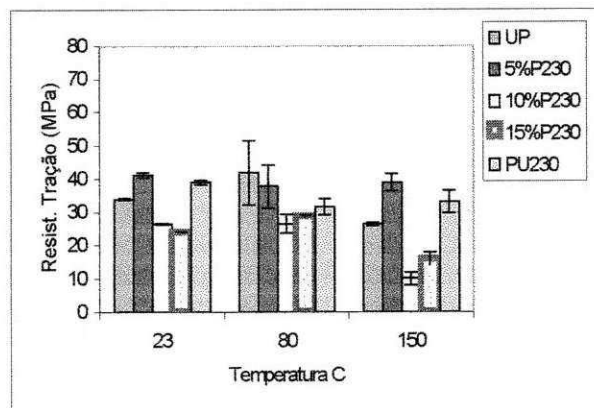
Os dados indicam que, de modo geral, resistências otimizadas e equivalentes dentro do erro experimental foram obtidas para as blendas UP/PU contendo 5% dos poliuretanos derivados dos poliois mais reativos (P230 e P310). É provável que isto possa ser atribuído a uma maior compatibilidade ou maior equivalência de variação de viscosidade durante a cura entre estes sistemas. Para que esta hipótese fosse corroborada, as propriedades reológicas dos sistemas e de seus componentes individuais deveriam ser avaliadas.

A Imagem (anexo 2), ilustra o aspecto das amostras obtidas em função do teor de PU na blenda, independente do poliol utilizado. Fica evidenciado que, efetivamente, a baixos teores de PU, amostras transparentes ou translúcidas foram obtidas e que, a elevados teores de PU, a segregação de fases pode ser

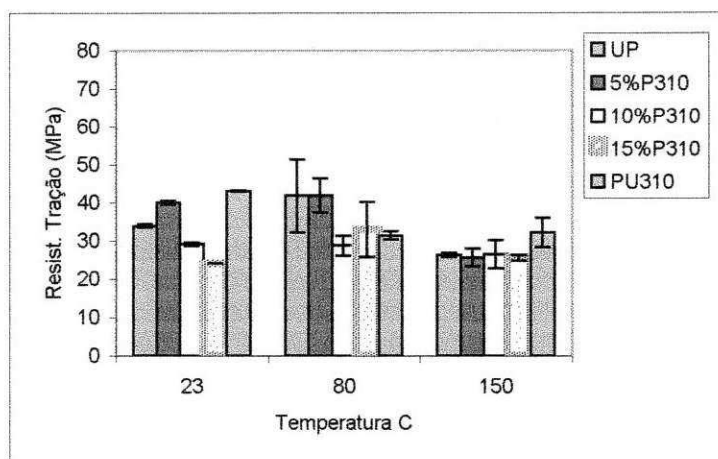
claramente observada. Estas observações são compatíveis com a interpretação dada para os resultados obtidos.



(a)



(b)



(c)

Gráfico 13 – Resistência a Tração (Mpa) x Temperatura, em função do teor de uretano, derivado de cada polioli: a) PU160, b) PU230 e c)PU310.

O gráfico 14 ilustra o comportamento do módulo elástico de todos os sistemas investigados em função do teor de PU e da temperatura de pós-cura. Tal

como o observado para a resistência à tração, fica evidenciado que, independente do PU utilizado, os módulos das blendas decresceram com o teor de PU e não foi possível determinar uma dependência do módulo com o tipo de PU empregado.

Os resultados demonstram que, apesar do módulo elástico dos componentes individuais das blendas ter aumentado com a temperatura de pós-cura, valores de módulo elástico superiores aos previstos pela regra das misturas só foram observados para as amostras com baixos teores de PU e pós-curadas a 80°C por 1 hora. Aparentemente, à temperatura de pós-cura mais elevada, a segregação de fases tendeu a aumentar, reduzindo o valor experimental do módulo das blendas. Este aumento na segregação de fases na temperatura de pós-cura mais elevada provavelmente está relacionado ao fato desta temperatura ser bastante superior à Tg da resina poliéster que situa-se na faixa de 70-80°C.

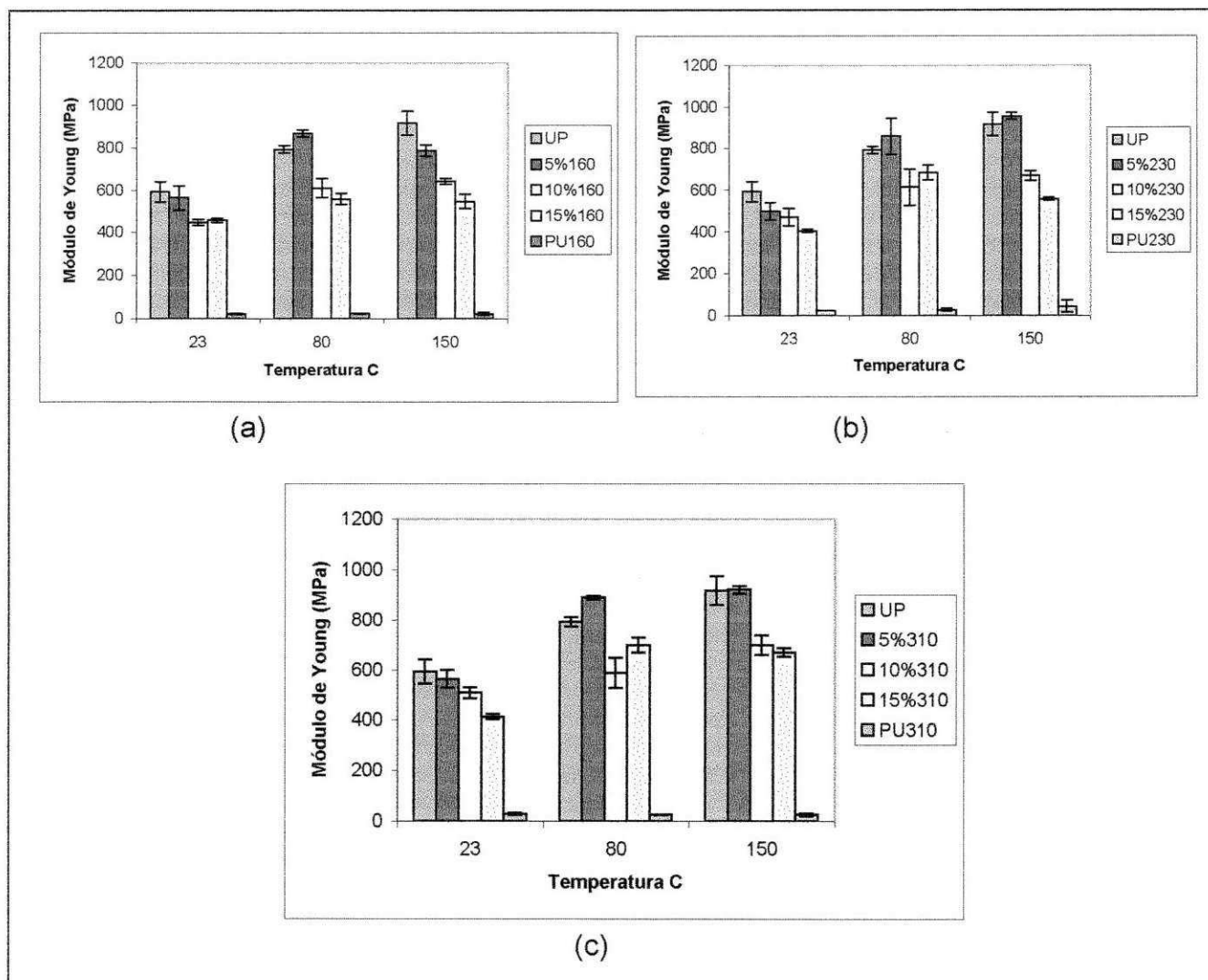


Gráfico 14 – Módulo de Young (Mpa) x Temperatura (°C), em função do teor de uretano, derivado de cada poliol: a) PU160, b) PU230, e c) PU310.

O efeito da temperatura de pós-cura no alongamento das blendas em função do teor e tipo de PU empregado está ilustrado no gráfico 15. Tal como o observado para o módulo e para a resistência, não foi possível definir uma dependência desta propriedade com o tipo de PU na blenda. Os resultados indicam que o alongamento na ruptura, tanto dos componentes individuais quanto das blendas, diminui com a temperatura de pós cura. Este tipo de comportamento

pode ser atribuído às reações dos monômeros residuais, o que causa um enrijecimento dos sistemas, bem como à maior segregação de fases exibida pelas blendas a temperaturas mais elevadas. É digno de nota que, para os sistemas que não foram pós-curados, o alongamento exibido pelas blendas é mais similar ao do componente minoritário (PU) do que ao do poliéster, enquanto que, para os sistemas pós-curados, o alongamento exibido pelas blendas é mais próximo ao da resina poliéster. O motivo para isto não é claro e estudos mais aprofundados teriam de ser realizados caso uma análise detalhada fosse realizada.

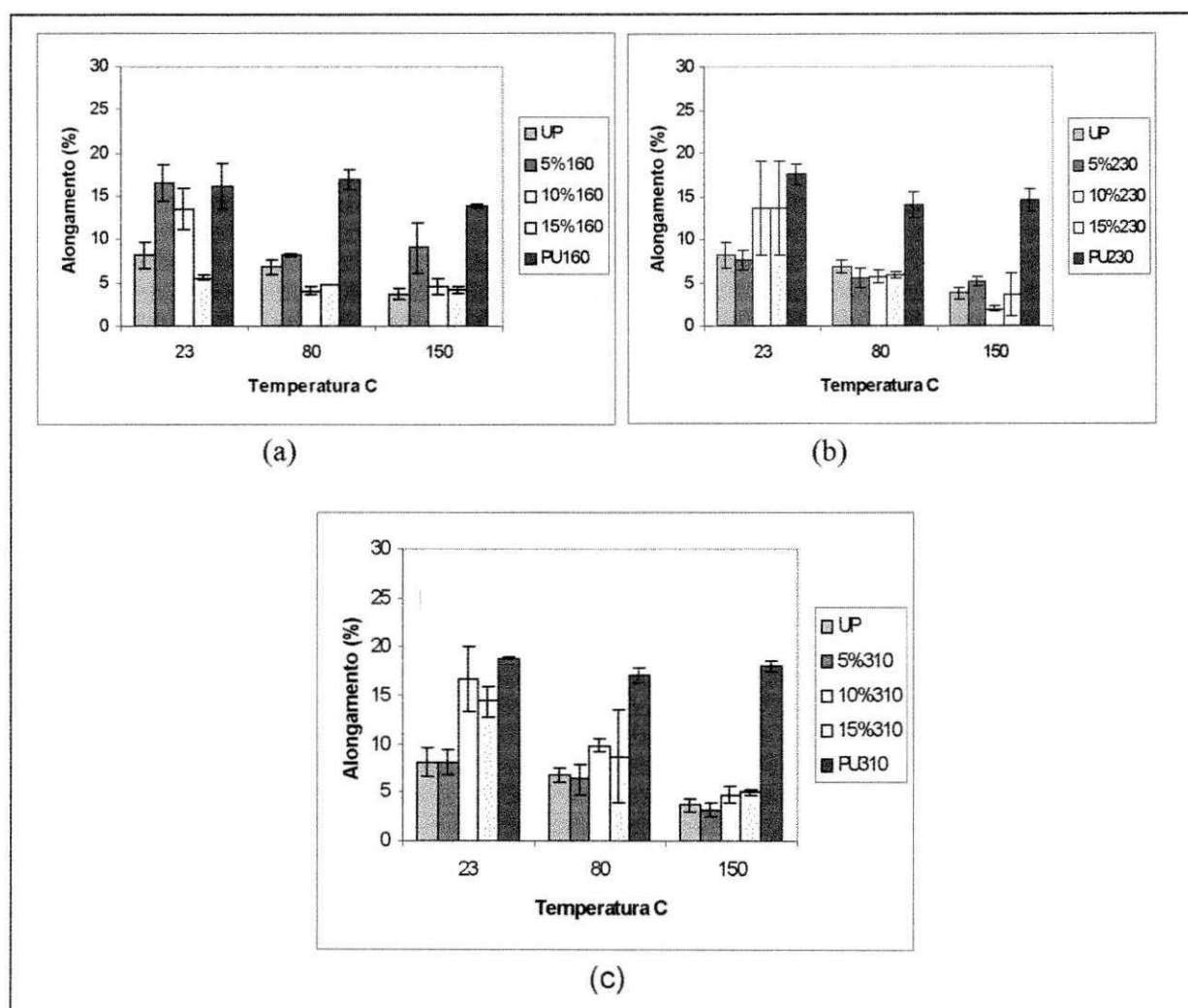


Gráfico 15 – Alongamento (%) x Temperatura (°C), em função do teor de uretano, derivado de cada poliálcool: a) PU160, b) PU230, e c) PU310

O gráfico 16 ilustra a resistência ao impacto das blendas em função da composição e temperatura de pós-cura para todos os PU utilizados. Os resultados mostram que resistências ao impacto baixas foram obtidas para as blendas com elevado teor de PU (15%) e que, independente do PU empregado, propriedades otimizadas tenderam a ser obtidas as blendas com 10% de PU e pós-curadas a 80°C por 1h. Propriedades superiores às esperadas por aditividade tenderam a ser obtidas para as blendas contendo baixos teores de PU (5 a 10%) em todas as condições de pós-cura adotadas. Enquanto a resistência ao impacto das blendas UP/PU-160 tenderam a um leve aumento com a temperatura de pós-cura, nas outras, o oposto foi observado. Apesar do erro experimental elevado (20-30%), os resultados obtidos são coerentes com as propriedades dos componentes individuais das blendas e com uma maior segregação de fases em teores elevados de PU, o que pode ser confirmado tanto pelo comportamento mecânico quanto por inspeção visual das amostras.

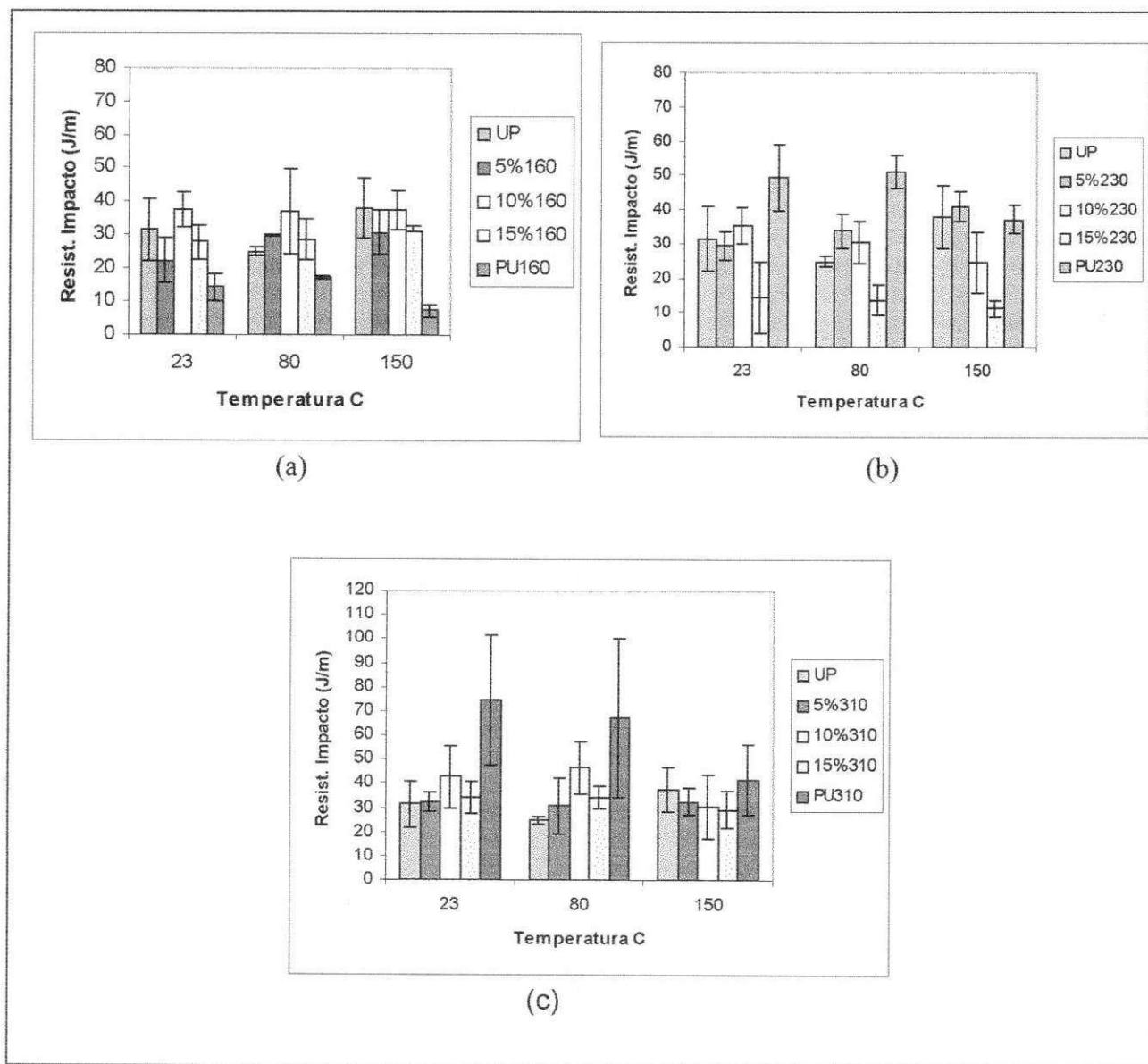


Gráfico 16 – Resist. Impacto (J/m) x Temperatura (°C), em função do teor de uretano, derivado de cada polioli: a) PU160, b) PU230, e c) PU310.

5.3 – Espectroscopia no Infravermelho

Em polímeros, a espectroscopia no infravermelho é muito empregada como ferramenta analítica qualitativa ou quantitativa. A identificação de polímeros é possibilitada através da determinação de absorções atribuídas à presença de grupos funcionais característicos, enquanto na análise quantitativa de produtos de reação ou de degradação pode ser efetuada monitorando e quantificando o aparecimento ou desaparecimento de picos de absorção associados a grupos funcionais característicos.

No sistema em questão, utilizou-se a espectroscopia no infravermelho com o intuito de tentar estabelecer se o sistema consiste de uma rede interpenetrante ou de reações de enxertia entre os grupamentos isocianato terminais dos uretanos ou do poliálcool quimicamente modificado com a resina poliéster. Uma análise mais detalhada, no entanto, não pode ser feita pois a determinação dos picos relativos a grupamentos específicos ficou prejudicada por: a) sobreposição de picos devido a absorções em faixas muito próximas e b) impossibilidade de simplificar o espectro pela extração de pelo menos um dos polímeros já que ambos sofrem reticulação. Mesmo assim, conforme evidenciado na Figura 8, a análise qualitativa no infravermelho permite que seja confirmada a presença dos grupamentos CH₂, C=C, OH, COO, NCO, NHCO e picos associados ao estireno. Na Tabela 7 estão apresentados estes grupos químicos e seus respectivos comprimentos de onda.

Tabela 7- Análise dos Grupos químicos.

Grupos Químicos	Comprimento de onda (cm^{-1})	Referência
C=C	1645, 989	HX Xw, Wg Liu, K. D Yao (1996)
OH	3443	"
- NCO	2272 2278	"
CH ₂	2952	"
COO	1735	
C=C	1598, 1600 992	Ys Yang & J. Lee, (1987)
CH ₂ =CH	912, 982	"
HNCO	1528 1414	"

A presença destes picos era esperada já que o sistema poliéster contém grupos CH₂, COO e é reticulado por estireno, enquanto que o sistema poliál/isocianato apresenta os grupamentos CH₂, OH, NCO e NHCO, indicando que a reação de formação de uretano foi bem sucedida. Estas análises confirmam o que foi obtido nos ensaios mecânicos. Ficou evidenciado que as reações de cura do poliéster e do uretano, separadamente, foram bem sucedidas. Isto porque ambos os sistemas, inicialmente são líquidos e, após a cura tornam-se sólidos rígidos. Era de se esperar que ao se misturar fisicamente estes dois sistemas, as suas respectivas reações de cura não fossem impedidas e uma rede interpenetrante fosse formada. Este parece ter sido o caso pois, conforme discutido na seção 5.2, os produtos obtidos são sólidos cujas propriedades mecânicas, em alguns casos, foram superiores às previstas pela regra das misturas.

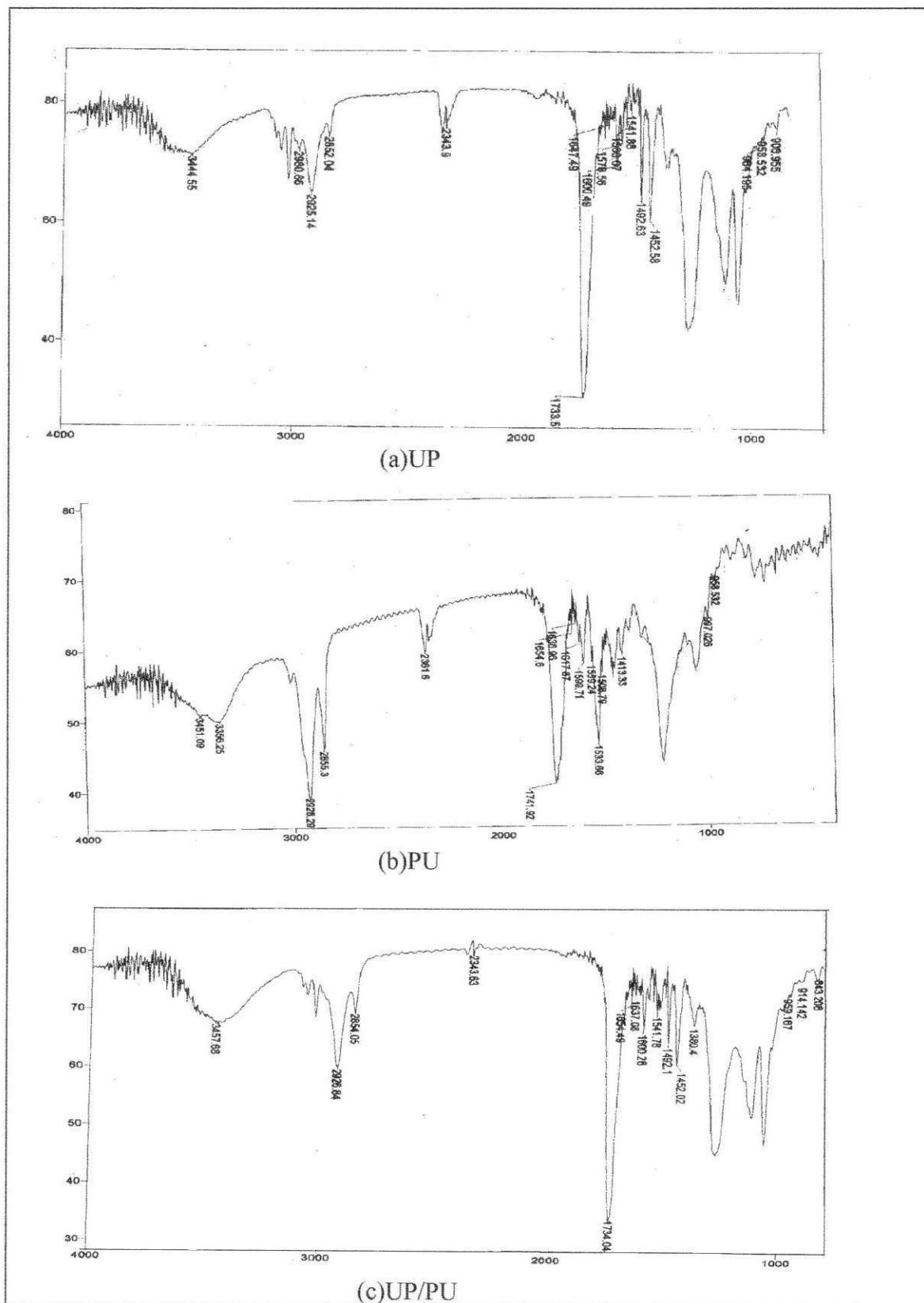


Figura 8 – Espectros dos grupos químicos contidos em: a)UP, b)PU e c)UP/PU

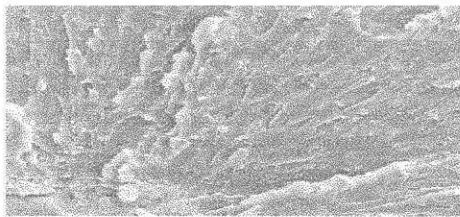
5.4 – Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura

Na figura 9, estão apresentadas algumas micrografias obtidas por MEV de blendas UP/PU. Selecionou-se amostras de blendas contendo teores baixos (5%) e elevados (15%) dos poliuretanos PU-160 e PU-310, isto é, daqueles obtidos a partir dos políois menos (160) e mais (310) reativos.

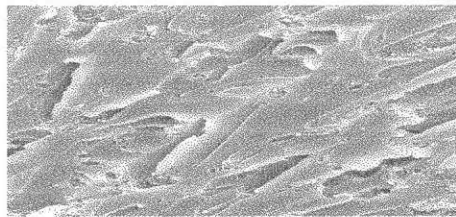
Verifica-se que, a baixos teores de PU, independente de sua natureza, as amostras não apresentam segregação de fases evidente. As micrografias também evidenciam que, a 5% de PU, as blendas UP/PU-160 apresentam maior deformação plástica do que as blendas UP/PU-310.

A elevados teores de PU as superfícies das amostras apresentam pequenos grumos e segregação de fases. Estas observações confirmam o verificado a olho nu, onde amostras com baixos teores de PU apresentam-se transparentes ou translúcidas enquanto que as com elevados teores de PU apresentam-se esbranquiçadas.

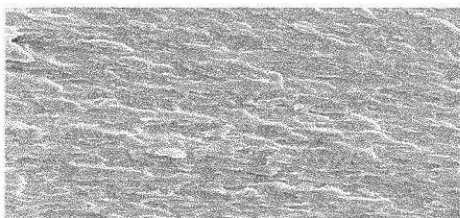
Aumentos mais elevados permitem a visualização da segregação de fases e do aparecimento de grumos e porosidade nos sistemas contendo elevados teores de PU, o que é coerente com o declínio nas propriedades mecânicas destes sistemas. O sistema UP/PU-160 parece conter maior número de grumos de tamanho médio a grande onde a fratura propaga enquanto que o sistema UP/PU-310 contém grumos menores. A partir destas observações seria de se esperar, e este foi o caso, que as blendas UP/PU-310 apresentassem maior resistência à fratura do que as UP/PU-160.



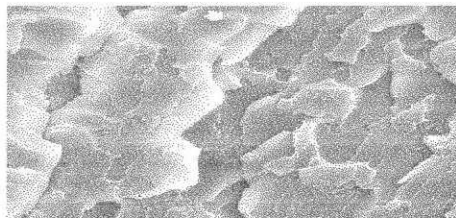
UP/PU-160, 5%, 200



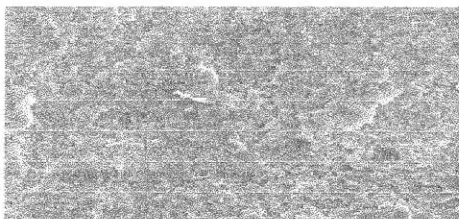
UP/PU-160, 5%, 1000



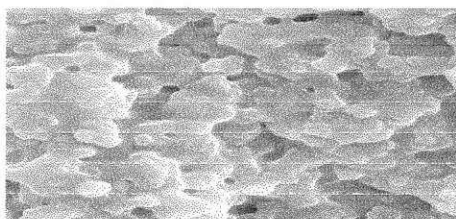
UP/PU-310, 5%, 200



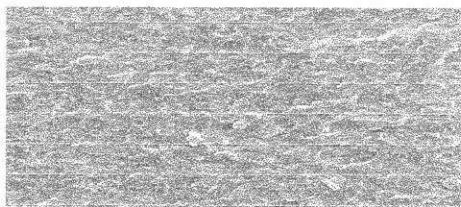
UP/PU-310, 5%, 1000



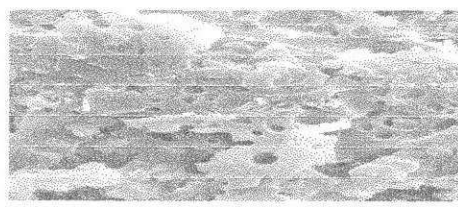
UP/PU-160, 15%, 100



UP/PU-160, 15%, 2000



UP/PU-310, 15%, 200



UP/PU-310, 15%, 2000

Figura 9 – Micrografias das blendas UP/PU

CAPÍTULO VI

CONCLUSÃO

- As propriedades em tração e em impacto equivalentes ou até mesmo superiores às previstas pela regra das misturas foram obtidas a baixos teores de poliuretano, o que é tido como indicativo de compatibilidade dos sistemas.
- Um melhor conjunto de propriedades foram obtidas para as blendas que foram pós-curadas a 80°C.
- A pós-cura à temperatura mais elevadas levou a um decréscimo nas propriedades mecânicas de todos os sistemas avaliados.
- A resistência das blendas que utilizaram o poliuretano derivado do poliol com maior teor de hidroxila (P310) apresentaram resistência mecânica superior.
- A elevados teores de PU a segregação foi evidente.
- Propriedades de impacto otimizadas foram obtidas para blendas contendo 10% de PU, independente do poliol utilizado.

CAPÍTULO VII

PROPOSTAS PARA TRABALHOS POSTERIORES

- Analisar fatores termodinâmicos e cinéticos que determinam a morfologia e estrutura da rede polimérica interpenetrante.
- Variar a concentração de poliuretano para analisar em que grau de conversão começa a separação de fases.
- Avaliar as propriedades reológicas dos sistemas e dos componentes individuais.
- Deaerar as amostras dos sistemas UP/PU ou utilizar outra resina que não libere tanto gás.
- Investigar propriedades complementares (térmicas e termo-mecânicas) das blendas UP/PU.
- Realizar a cura do sistema em temperaturas iguais a da pós-cura e comparar os resultados.

CAPÍTULO VIII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- **AJITHKUMAR, S. ; KANSARA, S. S.; PATEL, N. K.,** Kinetics of Castor Oil Based Polyol-Toluene Diisocyanate Reactions , Eur. Polym. Journal, vol. 34, n0. 09, pp 1273-1276; 1978.
- **AKCELRUD, L. C; TINOCO, A, R. G.; FICARA, M. C. G.,** Compatibilidade entre Resinas Hidrocarbônica e Copolímeros EVA. In: I Seminário de Caracterização de Sistema Poliméricos, v. 2, p. 754,Rio de Janeiro, 1987.
- **ATHAWALE, V.; KOLEKAR, S.,** Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyol, Modified Castol Oil Polyurethane and Polymethyl Methacrylate, Eur. Polymer J. vol. 3, n. 10, p. 1447 – 1454, 1998.
- **CHOU, Y. C.; LEE, L.J. -** Reaction-induced Phase Separation During the Formation of a Polyurethane – Unsaturated Polyester Interpenetrating Polymer Network, Polymer Engineering and Science, vol. 34, no. 16, 1994.
- **CROSBIE, G.A; PHILLIPS, M. G. –** Journal of Material Science, v. 20. P. 563, 1985.
- **CRUZ,V. B.B. –** Avaliação do comportamento Reológico e do Grau de Compatibilidade de Blendas Policloreto de Vinila (PVC) – Copolímero de Etileno-Acetato de Vinila (EVA), Dissertação de Mestrado em Eng. Química, UFPB,p. 92, 1995.
- **DE MEUSE, MARK. T.,** High temperature Polymer Blends: Na Overview of the Literature. Polymer for Advanced Technologies,v. 6. P 76-82, 1995.

- **EISENBERG, P.; LUCAS, J. C.; WILLIAMS, R.J.J.** – Unsaturated Polyesters: Influence of the Molar Mass on the Cure with Styrene and the Properties of the Resulting Networks. *J. Appl. Polym. Sci.* v. 65, p. 755- 760m 1997.
- **HAGE Jr., E.**; *Compósitos e Blendas Poliméricas*, Campinas, Instituto Latino Americano de Tecnologia, IBM Brasil, p. 203, 1989.
- **HOECHST DO BRASIL**, Resina Poliester Insaturado, Publicação Interna, Suzano, S.P.
- **HSIEH, K. H.; HAN, J. L** – Graft Interpenetrating Polymer Networks of Polyurethane and Epoxi. I Mechanical Behavior, *Journal of Polymer Science, Parte B: Polymer Physics*, v. 28, p. 623-630, 1990.
- **HSIEH, K. H.; TSAI, J. S., CHANG, K. W** – Interpenetrating Polymer Network of Polyurethane and Unsaturated Polyester : Mechanical Properties. *Journal of Material Sci.* n. 26, p. 5877-5882, 1991.
- **HSU, T. J. & LEE, J.**, - Reaction Kinetics of Polyurethane-Polyester Interpenetrating Polymer Network in the bulk Polymerization. *Polymer Composites*, v. 25, nº 15, 1985.
- **KOZLOWSKI, M.** – Structure and Mechanical Properties of Heterogeneous Polymer Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 55, p. 1315 – 1383, 1995.
- **LIPATOV, Y. SERGIEVA, L., KARABANOVA, L.** – Thermodynamic State of Reinforced Interpenetrating Polymer Networks, *Polymer International* v. 34, 7-13, 1994.
- **MANGARAJAV, D; PFAU, J. P.**; Identification of Mayor Developmenst in Polymer Blends/Alloys; Models for predicting polymer/polymer miscibility. Ohio, EUA, Battelle, 1986.

- **OLABISI, O. ROBERSON, L. M.** Polymer – Polymer Miscibility, New York, Academic Press. Inc. Ltda., p 358, 1979.
- **PATEL, M.; SUTHAR, B.** – Interpenetrating Polymer Networks Based on castor Oil IX. Polymer Journal, v. 20, n.1, p. 1-8, 1988.
- **PAUL, D. R.; NEWMAN, S.,** -Pol ymer Blends Academic Pres Inc. Ltda, 1978.
- **RABELLO, M. S.-** Estrutura Supermolecular de Polimeros. DEQ. UFPB. Circulação Interna, 1990.
- **RAYMOND, M. P.; BUY, V.T.** – Epoxi/Castor Oil Graft Interpenetrating Polymer Networks, Journal of Applied Polymer Science, vol 70, p. 1649 – 1659, 1998.
- **ROBESON, L. M.,** - Miscible Polymer Blends Containing Poly(Vinyl chloride), Journal of vinyl Tecnology, nº 12, p. 89-94, 1990.
- **S. C. KIM & L. H. SPERLING, EDS.,** - Ipn's Around the World. Science & Engineering, Wiley, New York, 1997.
- **SABATINI, O . & CHIERICE, G.O.** “Ricinoquímica” Óleo de Rícino, Fonte Renovável Vegetal e seus Derivados para Uso Industrial na Aplicação Automotiva, Instituto de química de São Carlos, USP.
- **SIDDARAMAIAH; MALLU, P.; SOMASHEKAR, R.-** Characterization of Castor Oil- Base Interpenetrating Polymer Networks of PU/PS. Journal of Applied Polymer Science. V. 68, p. 1739 – 1743, 1998.
- **SPERLING, L. H.; MISHRA,,V.** – The Current Status of Interpenetrating Polymer Network, Polymers for Advanced Techonologies, v. 7, p. 197 – 207, 1996.

- **SUTHAR, B., XIAO, H. X. & FRISCH, K. C.,** - A Review of Kinetic Studies on the Formation of Interpenetrating Polymer Networks, *Polymers Advanced Technology*, v. 7, p. 221 – 233, 1996.
- **TEYSSIÉ, P.**- Polymer Blends from Molecular Structure Through Morphology to Controlled Bulk Properties. *Macromol. Chem.* v. 22. P. 83 –94, 1988.
- **UTRACKI, L. A,** The Present and Future Prospects of Polymer blend Technology – *International Polymer Science and Technology*, v. 18, n° 6, p. 38-49, 1991.
- **XU, M. X. ; LIU, W. G., YAO, K. D.** – Unsaturated Polyester diol-polyurethane Composite Networks. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 240. P. 163-170, 1996.
- **YANG, Y. S.; ;LEE, L. J.** – Polymerization of Polyurethane – Polyester Interpenetrating Polymer Network (IPN), *Macromolecules*, n. 20, p. 1490 – 1495, 1987.
- **ZHANG, L; DING, H.,** - Study on the Properties, Morphology and Applications of Castor Oil Polyurethane-Poly(methyl-metacrylate) IPNs. *Journal Appl. Polym. Sci.* n. 64, p 1393 – 1401, 1997.

ANEXOS

ANEXO 1

Tabela 6 -Efeito da Temperatura pós-cura nas Propriedades Mecânicas da Blenda UP/PU

Temperatura	Tipo	Teor	R. imp. (J/m)	R.Tr. (MPa)	Módulo (MPa)	along. (%)
23	resina poliester	0%	31,36+/-9,34	33,9+/-0,41	591,08+/-48,3	8,1+/-1,5
80	resina poliester	0%	24,79+/-1,58	41,8+/-9,61	791,2+/-18,67	6,75+/-0,77
150	resina poliester	0%	37,75+/-9,21	26,35+/-0,49	916,7+/-57,5	3,7+/-0,7
23	PU160	5%	21,99+/-6,77	32,4+/-0,09	562,98+/-56,5	16,52+/-2,18
80	PU160	5%	29,64+/-0,44	40,75+/-0,55	866,7+/-15,7	8,1+/-0,19
150	PU160	5%	30,62+/-6,69	10,49+/-2,11	785,3+/-27,8	9,03+/-2,87
23	PU160	10%	37,47+/-5,22	21+/-0,019	448,4+/-12,2	13,56+/-2,34
80	PU160	10%	36,89+/-12,75	19,96+/-0,76	609,05+/-46,1	4,05+/-0,49
150	PU160	10%	37,32+/-5,9	18,8+/-3,7	641,6+/-13,6	4,5+/-0,95
23	PU160	15%	27,57+/-5	18+/-0,05	457,9+/-10,2	5,6+/-0,3
80	PU160	15%	28,52+/-5,93	18,875+/-0,06	558+/-27,6	4,75+/-0,07
150	PU160	15%	30,91+/-1,58	18,6+/-1,1	546,4+/-32,8	4,18+/-0,46
23	PU160	100%	14,15+/-3,89	17,4+/-0,62	20,2+/-2,26	16,2+/-2,67
80	PU160	100%	16,95+/-0,5	38,11+/-1,33	22,77+/-1,33	16,93+/-1,09
150	PU160	100%	7,28+/-2,03	26,6+/-4,52	21,86+/-6,15	13,93+/-0,21
23	PU230	5%	29,24+/-4,17	41,1+/-0,73	497,7+/-41,5	7,51+/-1,09
80	PU230	5%	33,72+/-5,14	37,78+/-6,5	858,28+/-8,7	5,5+/-1,07
150	PU230	5%	40,87+/-4,2	38,9+/-2,65	956,5+/-17,3	5,12+/-0,58
23	PU230	10%	35,1+/-5,25	26,4+/-0,13	469,4+/-41,9	13,6+/-5,4
80	PU230	10%	30,4+/-6,03	26,5+/-2,82	614,5+/-87,4	5,65+/-0,77
150	PU230	10%	24,61+/-8,65	10,01+/-1,92	668,23+/-23,89	1,94+/-0,26
23	PU230	15%	14,43+/-10,34	24+/-0,08	404+/-6,67	13,6+/-5,4
80	PU230	15%	13,77+/-4,38	28,85+/-0,21	684,2+/-35,35	5,9+/-0,42
150	PU230	15%	11,22+/-2,22	16,04+/-1,9	556,425+/-6,99	3,6+/-2,5
23	PU230	100%	49,20+/-9,69	39+/-0,72	24,1+/-1,35	17,5+/-1,22
80	PU230	100%	51,067+/-4,76	31,5+/-2,6	28,3+/-6,55	14+/-1,46
150	PU230	100%	37,1+/-4,05	33,1+/-3,4	44,5+/-28,9	14,5+/-1,3
23	PU310	5%	32,17+/-3,77	40+/-0,43	562,6+/-35,2	8,04+/-1,37
80	PU310	5%	30,66+/-11,52	41,84+/-4,5	888,7+/-8,32	6,3+/-1,65
150	PU310	5%	32,62+/-5,58	25,7+/-2,32	920,4+/-14,65	3,2+/-0,79
23	PU310	10%	42,65+/-12,76	29,1+/-0,4	507,98+/-21,5	16,61+/-3,36
80	PU310	10%	46,6+/-11,09	28,78+/-2,61	586,6+/-59,5	9,8+/-0,7
150	PU310	10%	30,51+/-13,1	26,5+/-3,7	697,2+/-39,6	4,7+/-0,85
23	PU310	15%	34,28+/-6,27	24,2+/-0,03	412,7+/-10,25	14,4+/-1,6
80	PU310	15%	34,52+/-4,61	33,01+/-7,2	698,15+/-30,6	8,7+/-4,8
150	PU310	15%	29,29+/-7,39	25,6+/-0,72	668,4+/-17,42	5+/-0,3
23	PU310	100%	74,23+/-27,08	43+/-0,22	26,9+/-4,51	18,8+/-0,08
80	PU310	100%	66,96+/-33	31,4+/-1,13	24,3+/-0,28	17,1+/-0,77
150	PU310	100%	41,78+/-14,5	32,2+/-3,85	24,6+/-5,35	18+/-0,55

ANEXO 2

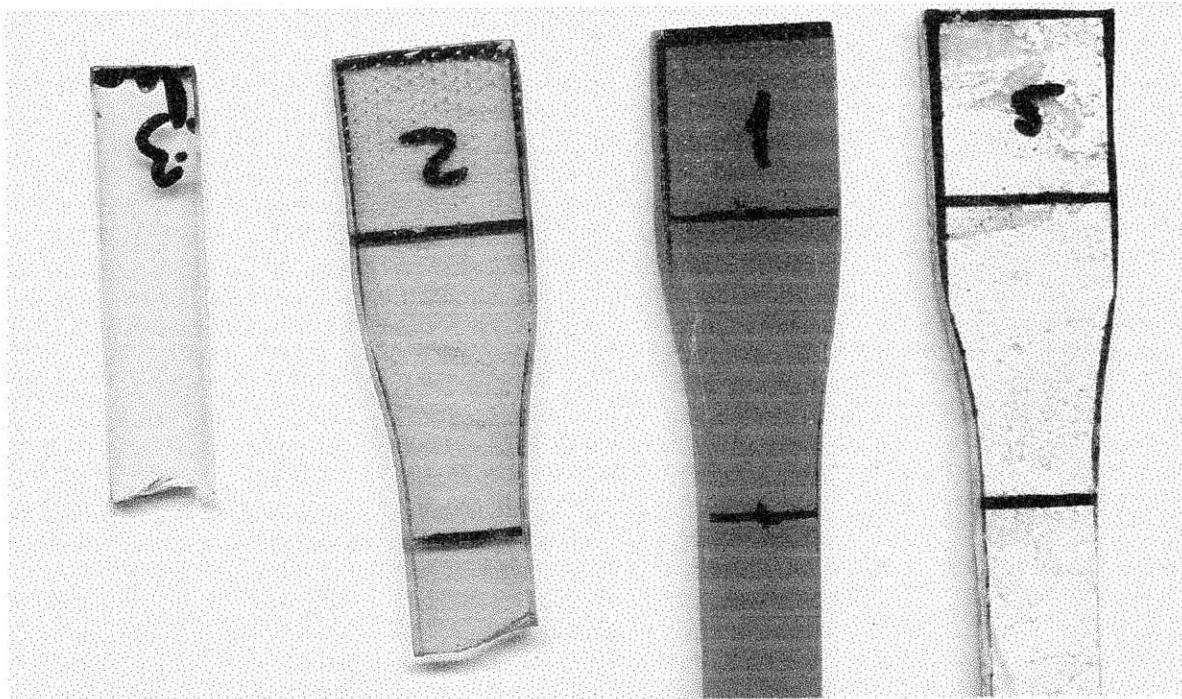


Imagem da resina pura e da blenda UP/PU nos seguintes teores de poliuretano: 5%, 10% e 15%, independente do poliol utilizado.

a Temp = 150°C

Sample Description:

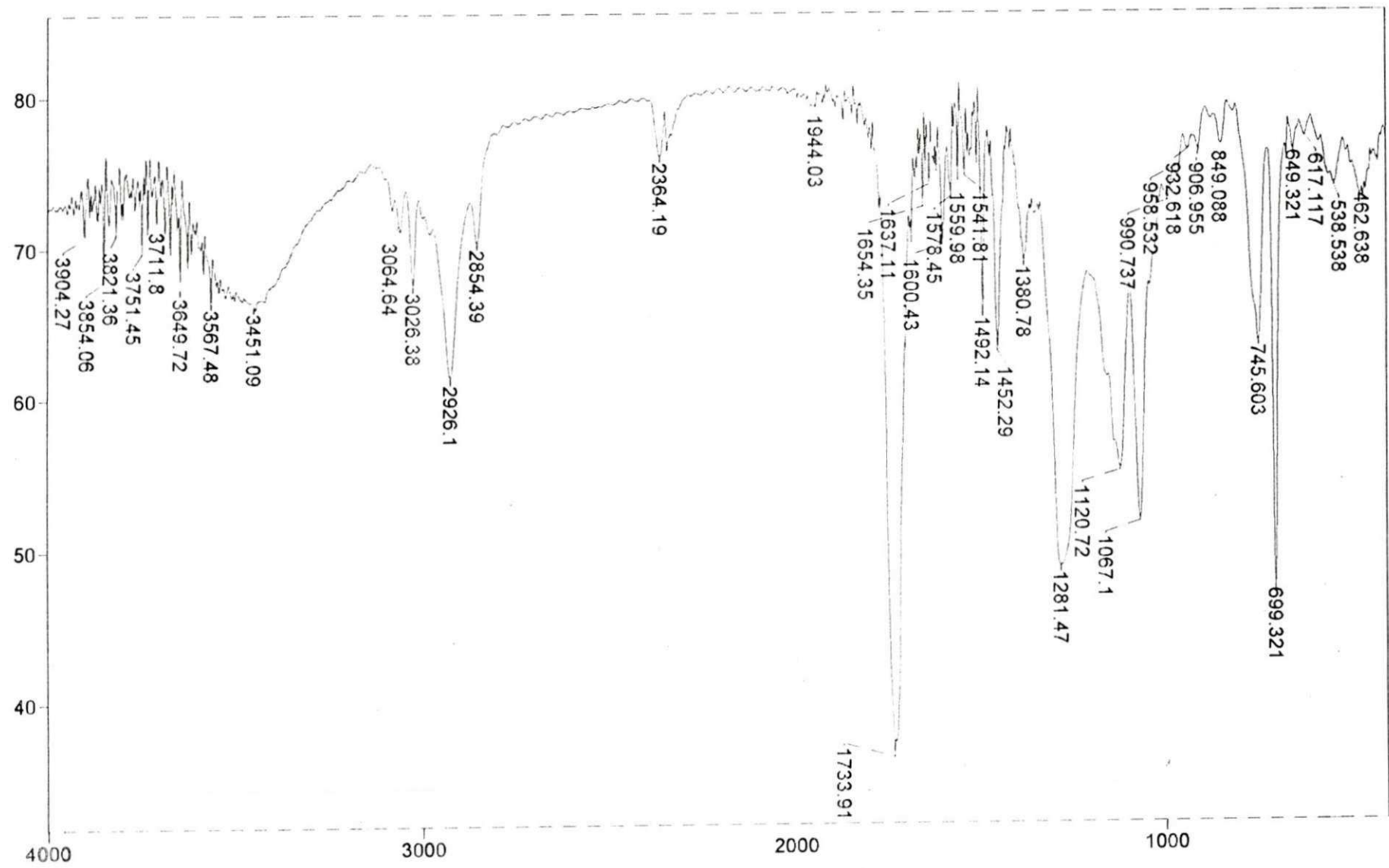
KBr Quím. Hermano

Scans= 10 Slow

Res=4 cm-1

Apod= Cosine

Zero Filling= 1 x



BOMEM MICHELSON - MB -102

Lab. de TERMOQUÍMICA - DO - CCEN - UFPR (Campus 1)

Transmittance / Wavenumber (cm-1)

Sample Description:

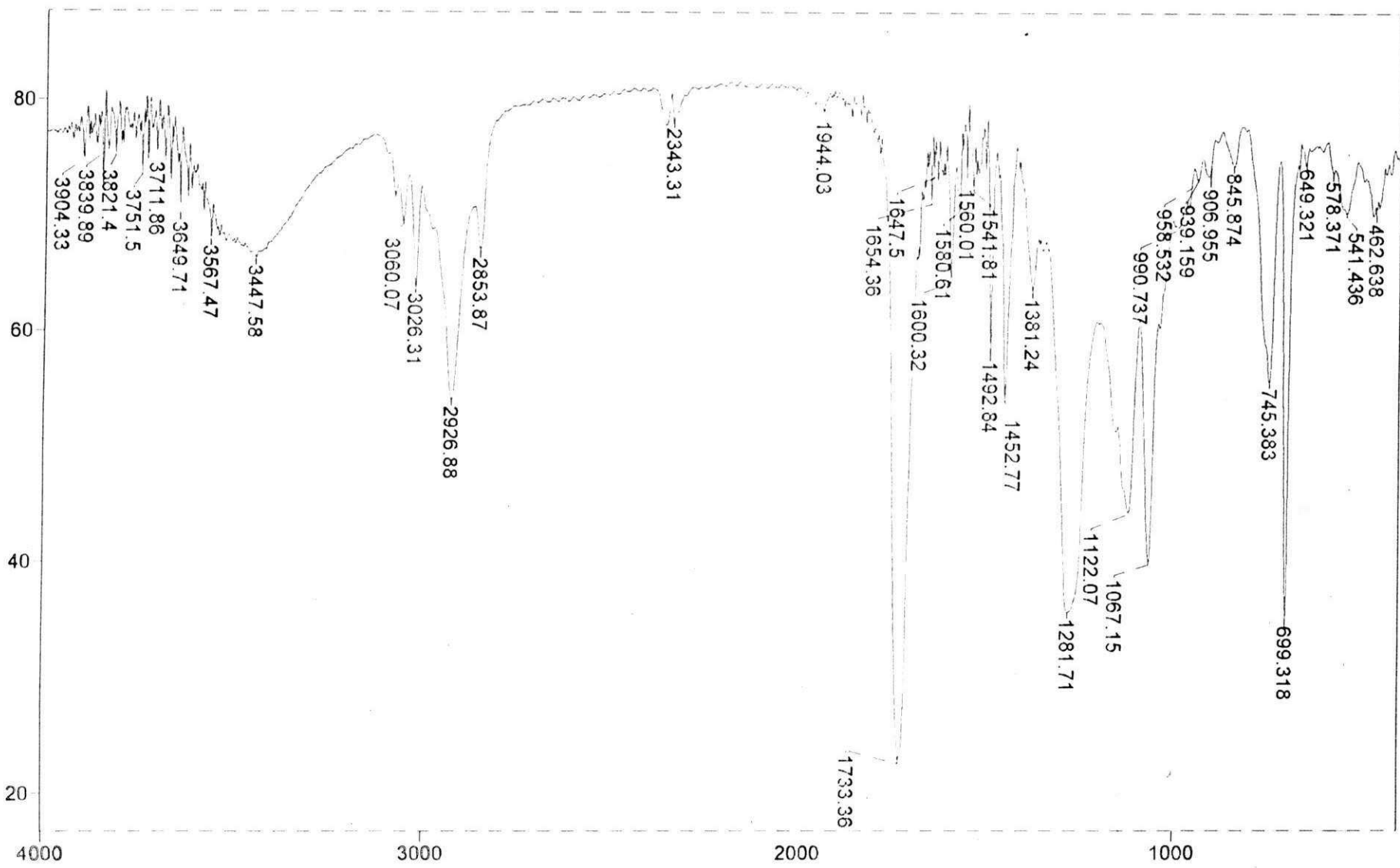
KBr Quím. Hermano

Scans= 10 Slow

Res=4 cm-1

Apod= Cosine

Zero Filling= 1 x



BOMEM MICHELSON - MB -102

Sample Description:

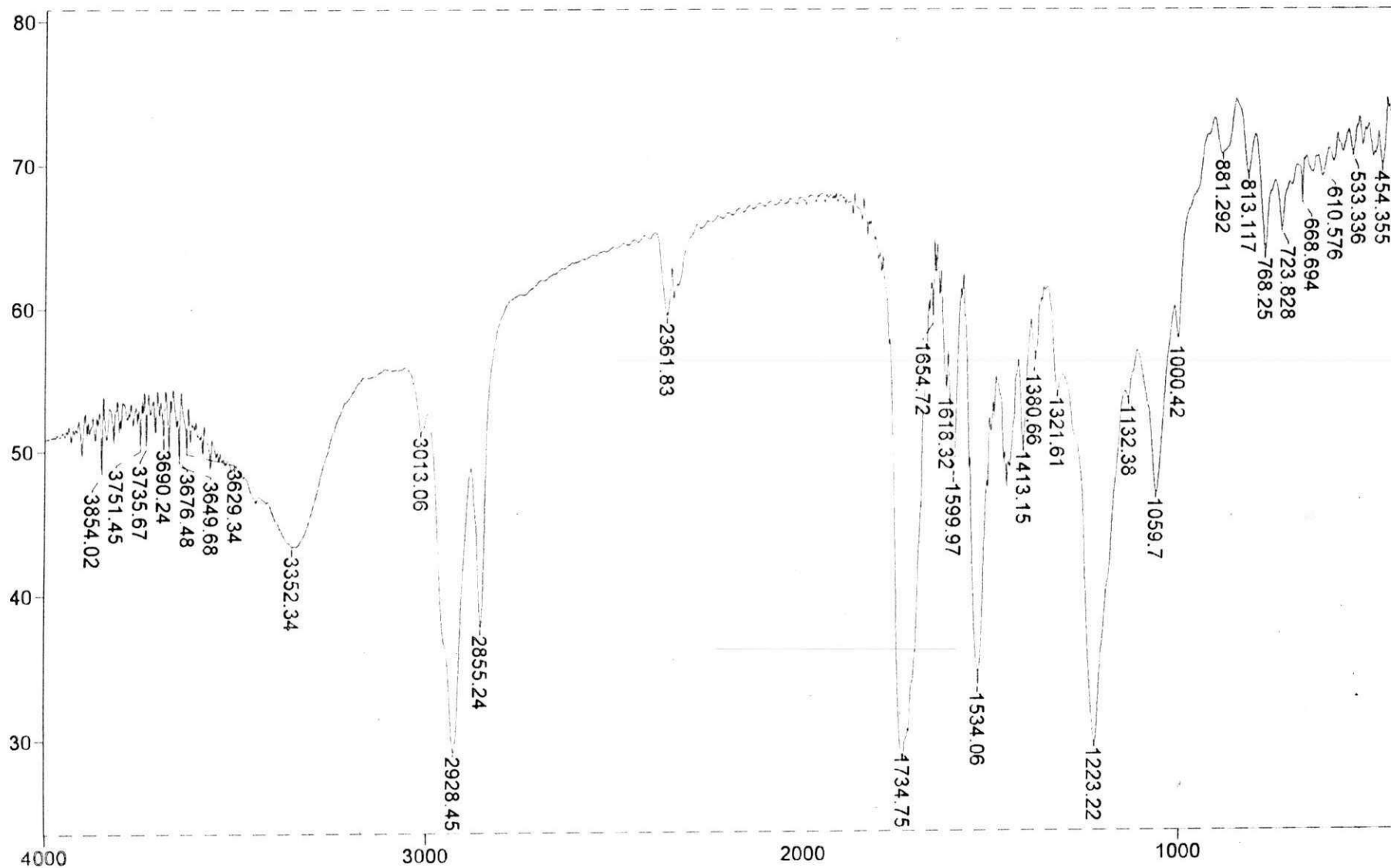
KBr Quím. Hermano

Scans= 10 Slow

Res=4 cm-1

Apod= Cosine

Zero Filling= 1 x



BOMEM MICHELSON - MB -102

Lab. de TERMOQUÍMICA - DQ - CCEN - UFPB. (Campus 1)

Sample Description:

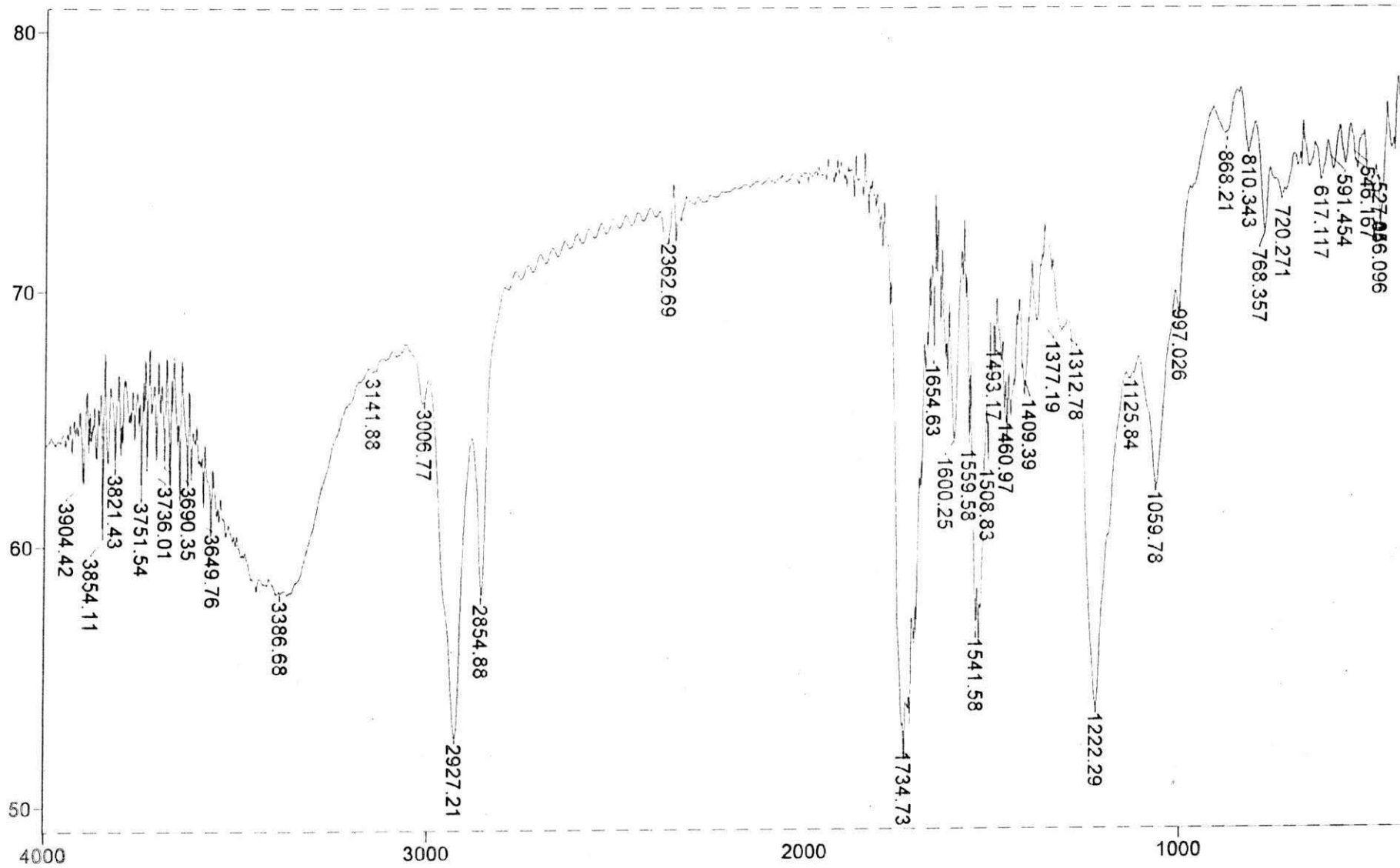
KBr Quím. Hermano

Scans= 10 Slow

Res=4 cm-1

Apod= Cosine

Zero Filling= 1 x



BOMEM MICHELSON - MB -102

Lab. de TERMOQUÍMICA - DQ - CCEN - UFPB. (Campus 1)

Transmittance / Wavenumber (cm-1)