

EFEITO DA FORMULAÇÃO NO COMPORTAMENTO EM ABRASÃO DE POLIURETANOS¹

Gustavo Henrique Barreto Amara²
Marcelo Camargo Severo de Macêdo³

Resumo

Este trabalho visa avaliar o efeito da variação do tipo de isocianato e do polioliol na resistência à abrasão, avaliada pelo ensaio roda de borracha. A flexibilidade de escolha dos reagentes, permitindo a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, faz com que os poliuretanos ocupem posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho. Os elastômeros de poliuretano são resultantes de uma polimerização por poliadição entre isocianatos e compostos que apresentam hidroxilas, principalmente poliois. Agentes de cura são utilizados para finalizar a polimerização do pré-polímero. Nos ensaios de desgaste realizados no presente trabalho foram utilizadas seis diferentes formulações de poliuretanos, as quais combinavam diferentes isocianatos, poliois e agentes de cura. Os ensaios de desgaste abrasivo foram realizados num equipamento roda de borracha modificado. Os parâmetros de ensaio foram fixados nos seguintes valores: velocidade Linear de 1,2 m/s, fluxo de abrasivo de 1 g/s e carga de 86,14 N. A massa de cada amostra foi medida antes e após cada ensaio numa balança de precisão de 0,01 mg. As superfícies desgastadas foram analisadas por microscopia de varredura eletrônica. O polioliol PTMEG na presença do isocianato TDI apresentou melhor desempenho em abrasão do que o PPG. O isocianato PPDI apresentou o pior desempenho das formulações na presença do polioliol PTMEG. Para a maioria das formulações com PTMEG como polioliol principal foi encontrada uma relação da taxa de desgaste com o modelo de Ratner-Lancaster.

Palavras-chave: Poliuretanos; Abrasão; Ratner-Lancaster.

FORMULATION EFFECT ON POLYURETHANES ABRASION BEHAVIOUR

Abstract

This study aims to evaluate the effect of varying the type of isocyanate and polyol in abrasion resistance, evaluated by the rubber wheel test. The flexibility of choice of reagents, allow obtaining materials with different physical and chemical properties, makes the polyurethanes occupy an important position on the world market of high-performance synthetic polymers. The polyurethane are obtained by a polyaddition polymerization of polyisocyanates and compounds having hydroxyl groups, especially polyols. Curing agents are used to complete polymerization of the prepolymer. In wear tests performed in this study six different formulations of polyurethanes has been used, which combined different isocyanates, polyols and curing agents. The abrasive wear tests were performed on a modified rubber wheel device. The test parameters were set as follow: linear speed of 1.2 m/s, the abrasive flow of 1 g and the applied load was 86.14 N. The mass of each sample was measured before and after each test in a precision balance of 0.01 mg. The worn surfaces were analyzed by scanning electron microscopy. The PTMEG polyol in the presence of TDI socyanate shows better abrasion performance than the PPG. The diisocyanate PPDI had the worst performance of the formulations in the presence of polyol PTMEG. For most formulations with PTMEG as main polyol it was found a relationship between the wear rate and the Ratner-Lancaster model.

Key words: Polyurethane, Abrasion, Ratner-Lancaster.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestre em Engenharia Mecânica, PPGEM, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Instituto Federal do Espírito Santo (IFES), Brasil.

³ Doutor, Institut national polytechnique de Lorraine (INPL), França; DEM, CT, UFES, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os poliuretanos são materiais cada vez mais utilizados na indústria de extração de petróleo, na indústria de mineração e uma das razões para sua seleção é a resistência ao desgaste apresentada por este tipo de material. Poliuretanos exibem boas propriedades mecânicas devido à existência de segmentos duros e macios alternados. Devido a diferenças termodinâmicas os segmentos usualmente segregam para formar uma estrutura pseudo bifásica. As propriedades destes polímeros estão diretamente relacionadas à microestrutura bifásica onde os domínios duros atuam como ligações cruzadas multifuncionais e partículas de reforço ⁽¹⁾.

Os poliuretanos são resultantes de uma polimerização por poliadição entre isocianatos e compostos que apresentam hidroxilas. O grupo principal é o polioliol, dos tipos : poliéter e poliéster. A maioria dos elastômeros de poliuretano é fabricada com isocianatos aromáticos. Suas vantagens são: ótimas propriedades mecânicas e menor custo de produção. Os principais isocianatos aromáticos são: 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI); 2,4-tolueno diisocianato (TDI); parafenileno diisocianato (PPDI). Os poliuretanos baseados no TDI apresentam maiores resistência à tração e menor alongamento comparados com os baseados no MDI independentemente do tipo de polioliol. Ambos TDI e MDI sendo aromática, a rigidez conferida pelo anel aromático não pode explicar esta observação. Contudo, a diferença na estrutura dos diisocianatos pode influir na diferença de propriedades mecânicas. MDI possui uma estrutura linear simétrica consistindo de dois anéis aromáticos, o que gera uma menor resistência mecânica devido a falta de rigidez na estrutura. No caso do TDI uma maior rigidez é ocasionada pela associação direta entre os dois grupos isocianato com o mesmo anel fenil⁽¹⁾. O parafenileno diisocianato (PPDI) com sua simetria molecular e baixo peso molecular, e funcionalidade dois, fornece segmentos compactos e excelente separação de fase (segmentos rígidos e flexíveis) em formulações de elastômeros de poliuretano. A principal característica deste isocianato é a grande resistência mecânica em temperaturas de até 135°C.

Os polióis por sua vez, são responsáveis pelos segmentos flexíveis dos elastômeros de poliuretano e são normalmente preparados a partir de polióis difuncionais, com pesos moleculares entre 600 e 3.000. O politetrametileno glicol (PTMEG) e os polióis poliésteres, preparados a partir do ácido adípico, são empregados nos elastômeros de poliuretano devido às excelentes propriedades mecânicas do poliuretano resultante. O polioliol PPG reage com o diisocianato e gera espécies completamente estendidas. Assim, poliuretanos baseados em PPG mostram menor resistência mecânica e alongamento. Os agentes de cura são responsáveis pelos segmentos rígidos e pela obtenção da dureza dos elastômeros de poliuretano. Os agentes de cura estão divididos em álcoois, aminas e água.

Os polímeros desgastam-se por abrasão através de dois mecanismos bem distintos: a deformação plástica e o microcorte da superfície. Para a simulação do desgaste em polímeros, vários equipamentos foram propostos ao longo dos anos. Vários destes equipamentos são tidos como universais e prestam-se à avaliação do desgaste, não apenas de materiais poliméricos, mas em quaisquer deles. O método utilizado neste trabalho foi abrasometro roda de borracha modificado, com as alterações no equipamento e nos parâmetros de teste propostas por Hutchings e Stevenson ⁽²⁾.

O objetivo deste trabalho é de avaliar o efeito da formulação e, por consequência, da estrutura pseudo bifásica de poliuretanos na resistência ao desgaste. Para isto foram realizados ensaios em laboratório utilizando abrasômetro tipo roda de borracha modificado. Também é realizada uma avaliação para verificar se as propriedades mecânicas medidas em trabalho anterior⁽³⁾ apresentam alguma relação com o comportamento em desgaste.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais usados nos ensaios foram seis amostras de poliuretanos, contendo Isocianatos TDI, MDI e PPDI, Poliois PTMEG, PPG, além dos agentes de cura MOCA (4,4-metileno-bis-(ortocloroanilina)) e BDO (1,4 Butanodiol), todas isentas de lubrificante (Tabela 1).

Tabela 1. Tabela de composições de poliuretanos

Formulação	ISOCIANATO			POLIOL			AGENTES DE CURA	
	TDI	MDI	PPDI	PTMEG	PPG	PCL	MOCA	BDO
1	X			X			X	
3	X				X		X	
5	X			X	X		X	
7		X		X				X
11		X		X	X			X
13			X	X				X

Cada poliuretano apresenta características específicas que dependem exclusivamente do conjunto dos isocianatos, poliol e método de cura empregado em sua formulação.

O comportamento tribológico dos polímeros envolve as suas propriedades dependentes do tempo e da temperatura que são características do comportamento viscoelástico destes materiais.

Nas Tabelas 2 e 3 são reproduzidos os resultados médios de algumas propriedades mecânicas medidas no trabalho realizado por Santos⁽³⁾.

As dimensões das amostras requeridas pelo teste no equipamento de roda de borracha/areia seca modificado, ou seja, a dimensão final das amostras foi de 25 x 75 x 10 mm. Em todos os testes foi utilizado como abrasivo a Areia Normal Brasileira do IPT (Instituto de Pesquisa Tecnológica), NBR-7214 de fração média fina. A granulometria usada foi de 50 Mesh (faixa de tamanho médio: 0,15 mm a 0,30 mm) e a densidade da areia é de aproximadamente 2,6g/cm³.

Tabela 2. Resumo das propriedades obtidas nos ensaios de tração, segundo a norma ASTM D-412⁽³⁾

Formulações	Módulo a 100% (MPA)		Módulo a 300% (MPA)		Tensão de Ruptura (%)		Alongamento (%)	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
1	4,48	0,03	7,5	0,06	42,23	2,24	696	6
3	5,48	0,07	7,91	0,12	16,75	0,82	535	4
5	4,98	0,06	8,12	0,07	24,91	2,5	570	6
7	5,27	0,06	11,36	0,17	32,68	3,69	499	13
11	6,92	0,16	15,15	0,37	37,53	1,32	468	4
13	4,02	0,09	6,19	0,27	17,89	1,66	1000	11

Tabela 3. Resultados dos ensaios de dureza, resiliência e resistência ao rasgo⁽³⁾

Formulação	Dureza Shore A	Resiliência (%)	Resistência ao Rasgo KN/m	
	Média	Média	Média	Desvio Padrão
1	85	56	80,33	1,00
3	87	30	68,01	0,42
5	85	50	74,36	1,26
7	84	52	83,57	1,31
11	87	37	91,69	1,38
13	85	60	80,59	1,29

A escolha dos parâmetros de ensaio roda de borracha foi baseada inicialmente nos parâmetros utilizados nos ensaios de trabalhos disponíveis na literatura⁽⁴⁾.

Os parâmetros mostrados na Tabela 4 são velocidade linear da roda de borracha, que apesar da norma ASTM G65⁽⁵⁾ recomendar uma rotação de 200 rpm, ficou constatado que com essa rotação apenas uma pequena porção do abrasivo que caía da calha passava pela interface entre a amostra e o roda de borracha por isso foi utilizado 100 rpm com a velocidade linear da roda de borracha de 1,2 m/s, o fluxo abrasivo utilizado foi de 1 g/s, aproximadamente. Hill e colaboradores⁽⁴⁾ utilizaram uma carga de 86,7 N, menor em relação à norma, com o intuito de diminuir a taxa de desgaste. Isto permitiu discriminar em termos de desgaste os diversos elastômeros de poliuretano⁽⁴⁾, ou seja, foi utilizada uma condição que não tão severa que desgastasse demasiadamente a amostra de menor resistência, nem tão suave cujo desgaste não fosse mensurável pela balança analítica para a amostra de maior resistência.

O ensaio abrasivo de roda de borracha consiste em colocar o corpo-de-prova no porta amostra e adicionar pesos específicos ao braço de alavanca para que a carga normal de compressão seja desenvolvida sobre o corpo de prova, atentando para o fato de que é necessário garantir o fluxo de abrasivo no contato entre o corpo-de-prova e a roda, a Figura 1 mostra o equipamento de roda de borracha utilizado neste

trabalho. Após cada ensaio, a perda de massa do corpo de prova e a variação de temperatura foram registradas a cada período de tempo.

Tabela 4. Parâmetros de teste utilizados

Parâmetros	Valores
Velocidade Linear (m/s)	1,2
Fluxo de abrasivo (g/s)	~1.0
Carga (N)	86,14

No trabalho realizado por Hill e colaboradores⁽⁴⁾, foram realizados dois conjuntos de ensaios, contínuo e interrompido, visando avaliar se ocorria algum aquecimento das amostras. Barros⁽⁵⁾ mediu a variação da temperatura antes e depois de cada ensaio e observou que o aumento do tempo no ensaio contínuo não provocou diferença de acréscimo da temperatura final para as diferentes formulações, dentro das limitações do método de medida. No entanto, pode ser afirmado que houve um aquecimento, o qual pode localmente ser ainda maior. No presente trabalho foi realizado o ensaio contínuo que envolve vários corpos de prova de mesma formulação a qual o desgaste abrasivo é feito por diferentes períodos de tempo, 1,5; 7; 14 e 21 minutos. No ensaio com duração de 21 minutos, a distância deslizada é de aproximadamente 1.436 m, estando de acordo com a norma ASTM G65⁽⁶⁾.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Comportamento em Abrasão

Foi observada que a perda de massa em função do tempo de desgaste apresentou uma boa linearidade em todas as formulações ensaiadas (Figura 1), que apresenta 3 formulações entre as quais as que apresentaram menor e maior perda de massa respectivamente.

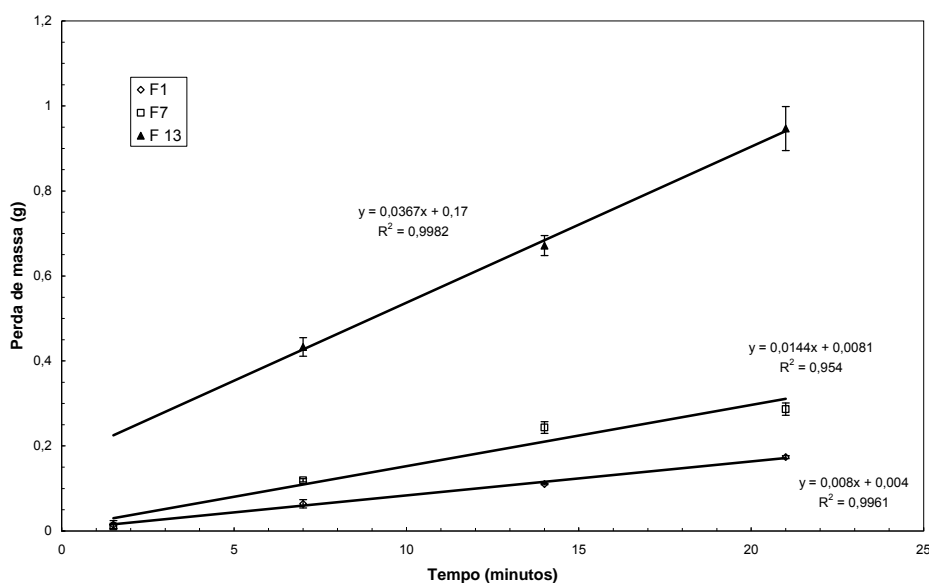


Figura 1 - Perda de massa das formulações 1, 7 e 13 em função do tempo de ensaio.

A Figura 1 também ilustra que o regime permanente foi atingido após 7 minutos em todas as formulações. A Tabela 5 mostra que a taxa de desgaste apresenta pequena variação em relação à média.

Tabela 5. Taxas médias de desgaste obtidas nos ensaios contínuos

Formulação	Taxa média (g/min)	Desvio padrão
1	0,008	0,001
3	0,008	0,001
5	0,014	0,001
7	0,016	0,002
11	0,014	0,002
13	0,051	0,007

Segundo o procedimento específico da norma ASTM G65⁽⁶⁾ a perda de massa registrada pode ser convertida em volume perdido em milímetros cúbicos (mm³), a partir das densidades das respectivas formulações mostradas na Tabela 6, foi calculado o volume perdido em milímetros cúbico.

Tabela 6. Densidade [g/cm³] das Formulações de Poliuretanos⁽³⁾

Formulação	1	3	5	7	11	13
Densidade: g/cm ³	1,065	1,119	1,079	1,099	1,121	1,04

As amostras que apresentaram menor volume removido após 21 minutos, Figura 2 foram TDI+PTMEG (1) e TDI+PPG (3) e a blenda de pior desempenho foi a PPDI+PTMEG (13).

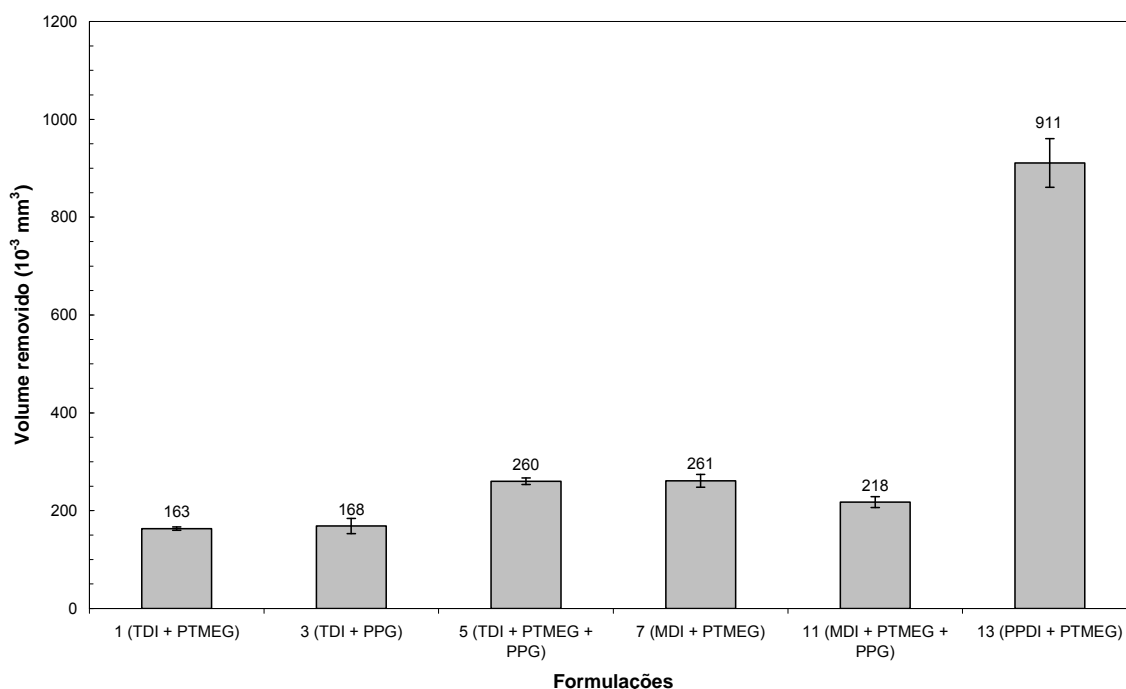


Figura 2 – Perda de volume após 21 minutos de ensaio de todas as formulações.

3.2 Análise da Influência da Formulação

Para as formulações 1, 3, 5 com o mesmo tipo de isocianato, TDI, foi observado que a formulação 1 (TDI + PTMEG) apresentou uma menor perda de volume (Figura 3), no entanto a perda de volume da formulação 3 (TDI + PPG) foi praticamente a mesma, o que permite afirmar que não só as propriedades mecânicas são importantes. A formulação 5 (TDI+75%PTMEG+25% PPG) obteve o pior desempenho neste subgrupo, mesmo apresentando propriedades mecânicas superiores ⁽³⁾ a formulação 3 (TDI + PPG), conforme Tabelas 1 e 2.

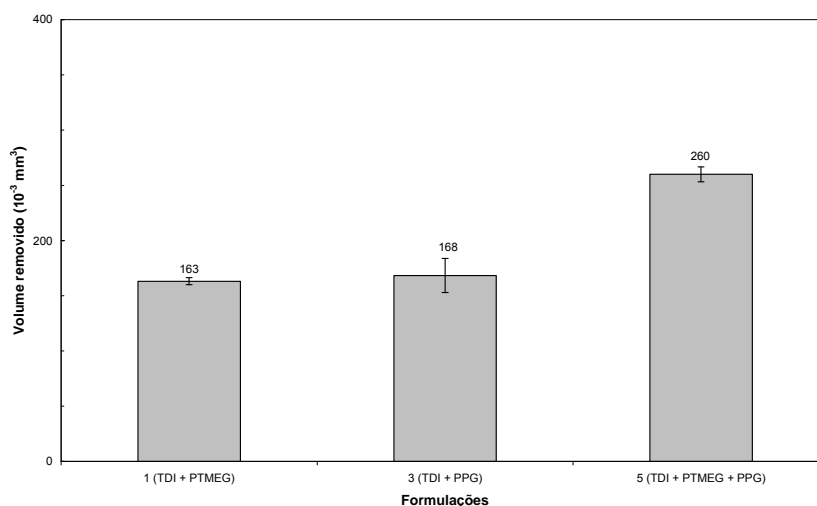


Figura 3 - Perda de volume das formulações de mesmo isocianato TDI com diferentes polióis [PTMEG, PPG, PPG+PTMEG].

Foi observado também o comportamento das formulações 7 e 11 de mesmo isocianato (MDI) com diferentes polióis, PTMEG e a blenda 75% PTMEG+25%PPG, respectivamente. Neste caso a blenda apresentou um melhor desempenho do que o PTMEG na presença do isocianato (MDI), Figura 4. As propriedades mecânicas da formulação 11 (MDI + 75%PTMEG + 25%PPG) são superiores, a exceção do alongamento a ruptura, o qual é ligeiramente menor ⁽³⁾.

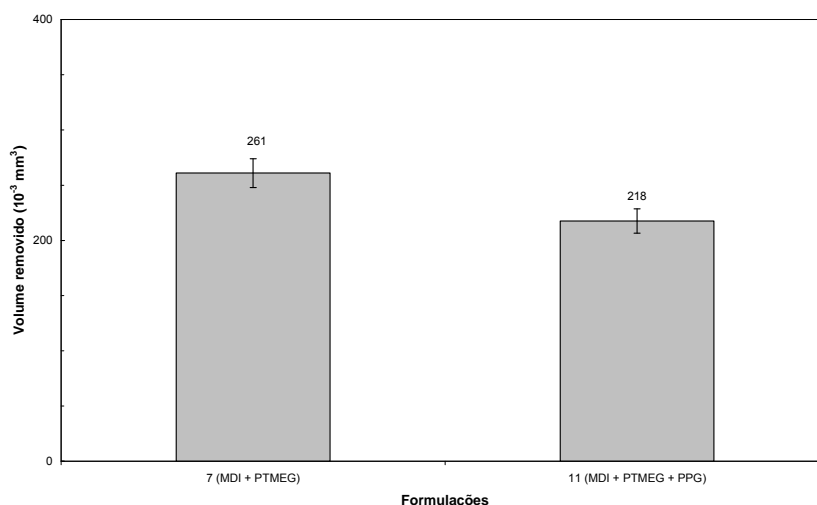


Figura 4 - Perda de volume das formulações de mesmo isocianato MDI com diferentes polióis [PTMEG, PTMEG+25%PPG].

Comparando o desempenho dos diferentes isocianatos TDI, MDI e PPDI para o mesmo polioli, no caso PTMEG, foi observado que a formulação 13 (PPDI + PTMEG) apresentou um desempenho muito pior do que as formulações 1 (TDI + PTMEG) e 7 (MDI + PTMEG), Figura 5, isto está de acordo com o mecanismo de desgaste observado, o qual é diferente das outras formulações. Quanto às formulações 1 e 7, pode ser dito que as propriedades mecânicas tensão e alongamento na ruptura são maiores para a primeira. No entanto a resistência ao rasgo da formulação 7 é um pouco melhor ⁽³⁾.

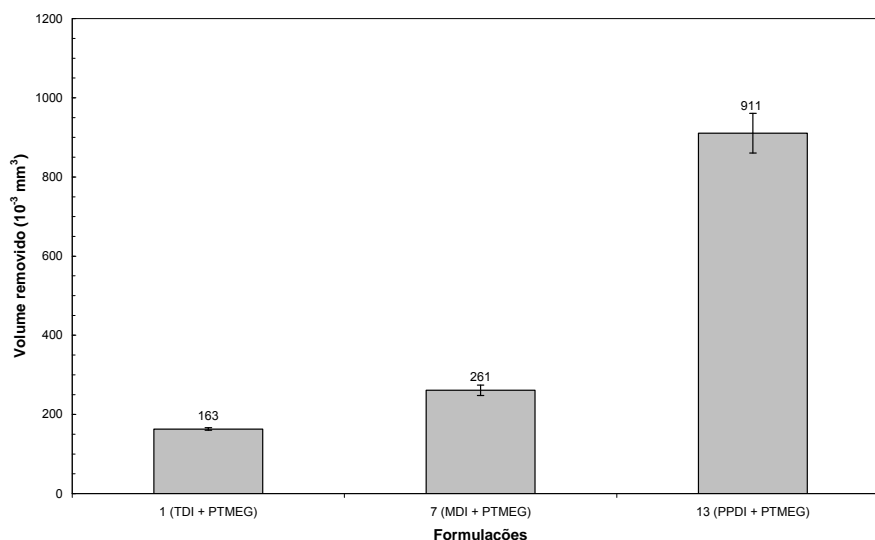


Figura 5 - Perda de volume das formulações de mesmo polioli [PTMEG] com diferentes isocianatos [TDI,MDI, PPDI].

Comparando o volume removido das formulações 5 (TDI+PTMEG+25%PPG) e 11(MDI+PTMEG+25%PPG), pode ser observado que o isocianato TDI na presença da blenda tem um pior desempenho do que o MDI (Figura 6). Novamente, as propriedades mecânicas da formulação 11 (MDI + 75%PTMEG + 25%PPG) são superiores, a exceção do alongamento a ruptura, o qual é menor ⁽³⁾.

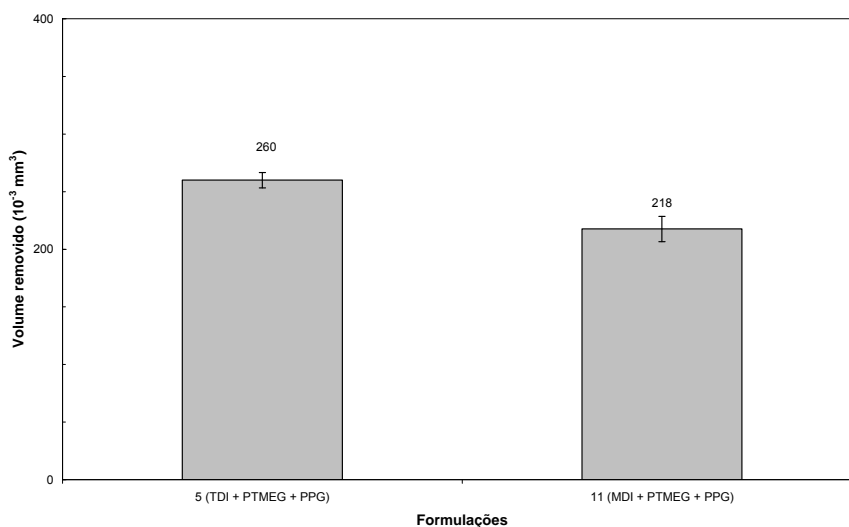


Figura 6 - Perda de volume das formulações de mesmo polioli [PTMEG+25%PPG] com diferentes isocianatos [TDI,MDI].

3.3 Análise do Mecanismo de Desgaste por Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise dos mecanismos de desgaste ocorridos durante os ensaios realizados foi medida via microscopia eletrônica de varredura. As amostras foram recobertas com fina camada de prata para permitir o descarregamento dos elétrons que chegam à superfície do polímero não condutor. As superfícies de desgaste estudadas foram àquelas ensaiadas durante 21 minutos. Segundo Da Silva e Sinatora⁽⁷⁾ o mecanismo de formação do aspecto ondulado é próximo do mecanismo proposto por Schallamach. Todas as formulações apresentaram uma superfície com aspectos similares às ondulações de Schallamach, como pode ser visto nas Figuras 7a e 7b, que mostram a superfície de desgaste da formulação 1, a qual apresentou menor perda de massa.

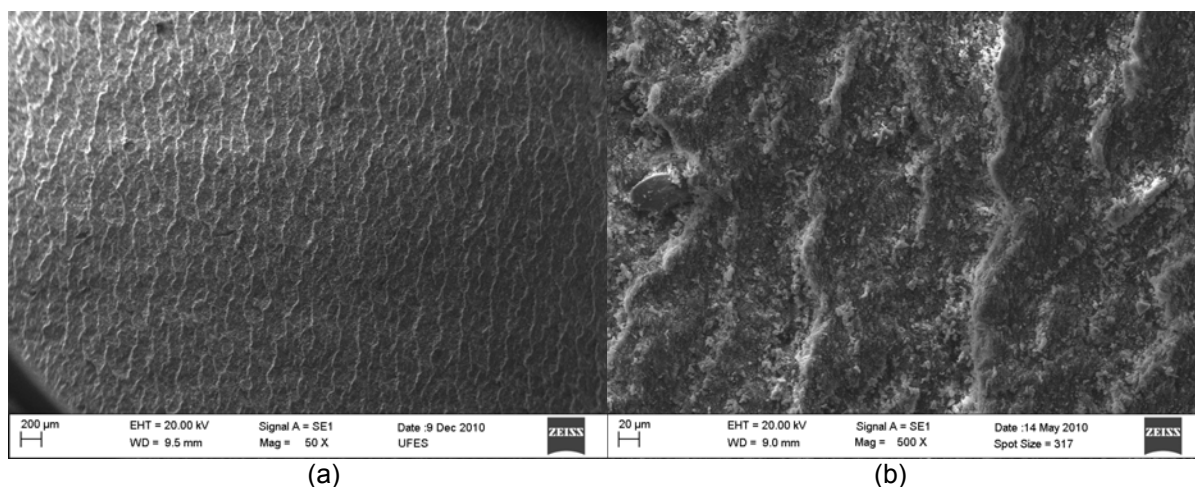


Figura 7 – Mecanismo de desgaste observado para a Formulação 1. (a) Vista geral do centro da marca de desgaste – aumento de 50x. (b) Detalhe do centro da marca de desgaste – aumento de 500x.

A formulação 13 (PPDI+PTMEG) apresentou canais preferenciais de passagem do abrasivo, no interior dos quais ocorreu acentuado destacamento de matéria (Figuras 8a e 8b), o que explica a maior perda em volume apresentada por esta formulação.

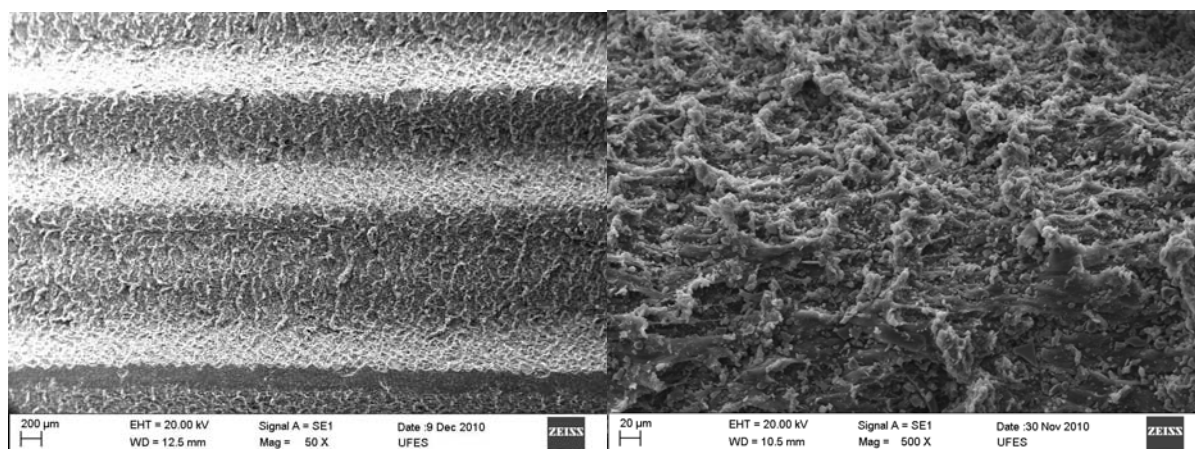


Figura 8 – Mecanismo de desgaste observado para a Formulação 13. (a) Vista geral do centro da marca de desgaste – aumento de 50x. (b) Detalhe do centro da marca de desgaste – aumento de 500x.

3.4 Comparação entre Propriedades Mecânicas e Comportamento em Abrasão

De posse dos resultados dos ensaios e da observação dos mecanismos de desgaste, foi realizada uma análise da influência das propriedades mecânicas na resistência ao desgaste das amostras estudadas. Com os resultados apresentados na seção acima, e com os valores das Tabelas 1 e 2 fica claro que não há uma propriedade mecânica que isoladamente explique os resultados de desgaste.

No trabalho de Budinski⁽⁸⁾ foi apresentado um modelo de desgaste de polímero chamado Ratner-Lancaster no qual além de propriedades mecânicas como dureza, tensão e alongamento na ruptura, o coeficiente de atrito também teria influência no desgaste, no entanto Bundinski propôs uma modificação no modelo, utilizando a energia de indentação no lugar da energia de ruptura (tensão x alongamento na ruptura).

$$W = \mu L / H \sigma \epsilon$$

Onde, W (Taxa de desgaste), μ (coeficiente de atrito), L (carga normal), H (dureza), σ (tensão na ruptura), ϵ (deformação na ruptura).

O coeficiente de atrito dos poliuretanos aqui estudados não foi medido, portanto uma análise mais detalhada do modelo de Ratner-Lancaster não se torna possível. Contudo, uma avaliação aproximada pode ser realizada utilizando os dados disponíveis e algumas considerações.

A formulação 13 por apresentar um mecanismo de desgaste muito diferente das outras formulações foi excluída da tentativa de correlação. Para esta formulação, parece que a menor rigidez, representada tanto pelo módulo a 100% quanto pelo módulo a 300% de deformação, pode estar contribuindo para o desempenho em abrasão no ensaio realizado. A formulação 3, que é a única com apenas o polioli PPG, também foi excluída da análise, já que as restantes são constituídas de pelo menos 75% de PTMEG. Então para as quatro formulações restantes foi feita uma correlação entre a taxa de desgaste e o modelo de Ratner-Lancaster, a qual é apresentada na Figura 9.

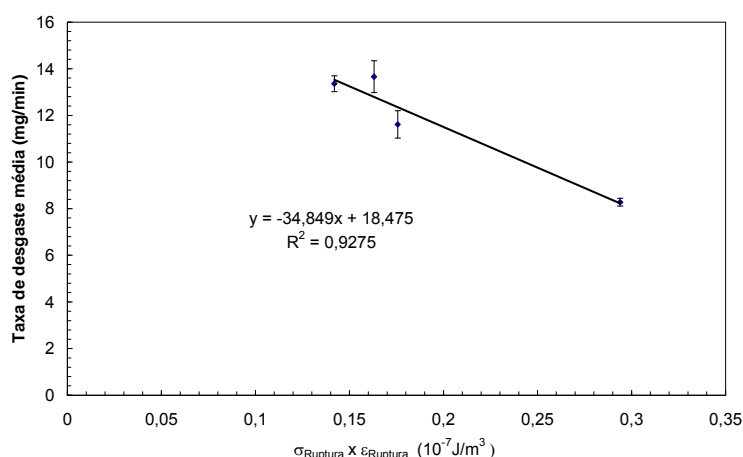


Figura 9. Relação taxa de desgaste x tensão e alongamento de ruptura da equação de Ratner-Lancaster.

A Figura 9 mostra a relação entre a taxa de desgaste e o denominador ($\sigma_{Ruptura} \times \epsilon_{Ruptura}$) da equação de Ratner-Lancaster. Pode ser observado que quanto maior o valor do denominador menor a taxa de desgaste. Além disto, uma boa correlação foi obtida.

4 CONCLUSÕES

- O polioli PTMEG na presença do isocianato TDI apresentou melhor desempenho do que o PPG.
- As formulações com isocianato TDI apresentaram menores perdas de volume, do que o isocianato MDI, exceto quando na presença da blenda (PTMEG+25%PPG) sua perda de volume se acentua na faixa do MDI.
- O isocianato PDDI apresentou o pior desempenho das formulações na presença do polioli PTMEG.
- O mecanismo de desgaste preponderante em quase todas as formulações foi a formação de ondulações. A formulação 13 apresentou também a formação de canais preferenciais de passagem de abrasivo com um alto destacamento de material no interior dos mesmos, o que explica sua maior perda de desgaste.
- Para as formulações com PTMEG como polioli principal, a exceção da composição 13 que apresenta outro mecanismo de desgaste, foi encontrada uma relação da taxa de desgaste com o modelo de Ratner-Lancaster.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Petropasy pelo fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 DESAIA, S., Thakorea I.M., Sarawadeb B.D., Devia S., Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes European Polymer Journal 36 (2000) 711-725.
- 2 HUTCHINGS, I.M; Stevenson A.N.J. Development of the Dry Sand/Rubber Wheel Abrasion Test, Wear. N° 195, 1996, pp. 232-240.
- 3 Santos F. C., Otimização de Poliuretano para Protetores de Linhas Flexíveis Sujeitas a Desgaste Abrasivo. Dissertação De Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia(UFU), Uberlândia – MG. 2007
- 4 HILL D.J.T., Killeen M.I., O'Donnell J.H., Pomery P.J., St John D., Whittaker A.K. Wear 208 (1997) 155–160, Laboratory Wear Testing Of Polyurethane Elastomers.
- 5 AMARAL, G H B, Efeito da Formulação no Comportamento em Abrasão de Poliuretano, Dissertação De Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, (UFES), Vitória ES, 2010.
- 6 ASTM INTERNATIONAL. ASTM G65 (1980)
- 7 DA SILVA C.H., Sinatora A., Development of Severity Parameter for Wear Study Of Thermoplastics Wear 263 (2007) 957–964
- 8 BUDINSKI, K. G., 1997, “Resistance to Particle Abrasion of Selected Plastics”, Wear 203-204, 302-309.