

COMPORTAMENTO EM ABRASÃO DE POLIURETANOS¹

Samuel Berger Velten²

Washington Martins da Silva³

Sinésio Domingues Franco⁴

Antonio César Bozzi⁵

Marcelo Camargo Severo de Macêdo⁶

Resumo

Este estudo visa realizar uma análise do desgaste abrasivo em elastômeros de poliuretano utilizados em calhas de proteção empregadas na camada externa de tubulações industriais que sofrem a ação de desgaste abrasivo. Foi empregado o teste de micro abrasão em três formulações diferentes de poliuretano. Variações na composição das formulações de poliuretano afetam suas propriedades físicas e mecânicas. Os testes de micro abrasão foram realizados com lama abrasiva de SiO₂ e água. O coeficiente de desgaste dimensional foi calculado no regime permanente pela metodologia clássica baseada num perfil esférico ideal. A calota foi analisada com um analisador de superfície por imagem. O comportamento em desgaste é relacionado com os constituintes das formulações.

Palavras-chave: Poliuretano; Coeficiente de desgaste; Micro abrasão.

ABRASION BEHAVIOR OF POLYURETHANES

Abstract

This study has the objective of evaluate the performance against abrasion wear of polyurethane elastomers used in several industries. Three formulations were studied. The change in the formulation has an influence on the mechanical and physical properties. The wear resistance of formulations was carried through the micro abrasion test with slurry of SiO₂ and water. The wear coefficients were evaluated by the classic method. The wear scar was analyzed by topography. The wear behavior is evaluated in terms of the constituents of the formulation.

Key words: Polyurethane; Wear coefficient; Micro-abrasion.

¹ *Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Mestrando no PPGEM, UFES – ES, samuelbv2004@yahoo.com.br*

³ *Pesquisador Visitante - Dr. - UFES – ES, washington.martins@gmail.com*

⁴ *Professor Dr. UFU- MG - membro da ABM, sdfranco@ufu.br*

⁵ *Professor Dr. UFES - ES - membro da ABM, acesarbozzi@yahoo.com.br.*

⁶ *Professor Dr. UFES – ES - membro da ABM, mcamargo@npd.ufes.br.*

1 INTRODUÇÃO

O aumento significativo que a Petrobras vem apresentando em sua produção é grande parte pela exploração de petróleo em águas profundas. Desta forma com a grande quantidade de investimentos efetuados nesse setor atualmente a Petrobras domina a tecnologia de perfuração e extração de submarina em águas profundas (acima de 400 m) e ultraprofundas (acima de 2.000 m). Nesse contexto são empregadas tubulações para transportarem o material até a superfície, essas tubulações apresentam diversas camadas para resistirem à agressividade do meio, como carregamento, arraste, corrosão, abrasão entre outros. As calhas utilizadas nas camadas externas as linhas flexíveis são revestidas com poliuretano. O polímero acaba por ficar no fundo dos oceanos onde é submetido a um desgaste abrasivo acentuado provocado pela correlação entre as correntes de arraste, as cargas a que as tubulações estão expostas, e movimentos das plataformas, que acabam por gerar verdadeiras trincheiras no fundo dos oceanos, e nesse processo o desgaste abrasivo das calhas é intenso uma vez que estão submetidas a condições extremamente favoráveis ao desgaste. Outro fator importante a ser considerados é que os PUs são resistentes à ação de corrosão marinha que também vem a justificar a construção dessas calhas com esse material.⁽¹⁾

Uma classe razoavelmente versátil de polímeros é a dos poliuretanos, caracterizados pela ligação $-NH-CO-O-$. Esses polímeros podem se apresentar tanto na forma de um termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra. Os elastômeros de poliuretano são copolímeros sintéticos de estruturas macromoleculares, resultantes de uma polimerização por poliadição entre isocianatos e compostos que apresentam hidroxilas. O principal grupo é o polioliol, dos tipos: poliéter e poliéster.⁽²⁾

Visando a compreensão do desgaste abrasivo pelo quais os poliuretanos são submetidos durante o trabalho dos mesmos, neste trabalho realizaram-se testes de micro abrasão a fim de comparar qualitativamente três tipos de poliuretanos. A diferença reside, basicamente, na formulação química dos poliuretanos. A partir dos ensaios de micro abrasão realizados, foi obtido o coeficiente de desgaste.

Os resultados do teste de microabrasão foram obtidos pela metodologia clássica, considerando a calota uma superfície esférica ideal.^(3 4) A avaliação das calotas desgastadas, realizada via análise de superfície por imagem, vem a ressaltar a formação da calota.

2 MÉTODOS E EXPERIMENTOS

Algumas formulações foram desenvolvidas para a realização de uma dissertação de mestrado⁽¹⁾ enquanto outras já têm aplicação comercial. As amostras foram fornecidas pela Petropasy e os ensaios foram efetuados na face com acabamento produzido após a cura. Os constituintes básicos são isocianatos, polióis e agente de cura.

Para a fabricação das formulações dos elastômeros de poliuretano, utilizadas nos corpos de prova das seções seguintes, utilizou-se o processo em duas etapas (pré-polímero). As duas etapas de polimerização foram processadas em reator com sistema de aquecimento e resfriamento, munido de uma bomba de vácuo e tubulação para nitrogênio (N_2).

A maioria dos elastômeros de poliuretano é fabricada com isocianatos aromáticos. Suas vantagens são: ótimas propriedades mecânicas e menor custo de produção, porém a desvantagem desses isocianatos é o escurecimento causado

pela reação de fotólise com as insaturações da molécula. Os principais isocianatos aromáticos são: 4,4-difenilmetano diisocianato (MDI); 2,4-tolueno diisocianato (TDI); 1,5-naftaleno diisocianato (NDI); parafenileno diisocianato (PPDI – termo na língua inglesa). Há também os isocianatos alifáticos, que não sofrem fotólise: Isoforona Diisocianato (IPDI), Hexametileno Diisocianato (HDI), 4,4 -Diciclohexilmetano diisocianato (HMDI) e os Isocianatos Bloqueados.

O tolueno diisocianato (TDI) é normalmente comercializado como uma mistura dos isômeros 2,4 e 2,6 nas proporções 80/20 % (TDI-80/20), 65/35 % (TDI-65/35), ou puro (TDI-100). O TDI é um isocianato com funcionalidade igual a dois ($f = 2,0$). TDI na proporção 100% de isômeros 2,4 é utilizado na fabricação de prépolímeros de poliuretano especiais.

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 PU resultante.⁽²⁾

Dois tipos de poliol foram utilizados neste trabalho:

a) PTHF ou PTMEG: O PTMEG é um poliol poliéter utilizado na fabricação de elastômeros de poliuretano de alto desempenho, têm melhores propriedades mecânicas do que os fabricados com PPG's. Este fato pode ser atribuído pela funcionalidade 2,0 e pela ausência do impedimento estérico, resultando em elevadas propriedades como tensão de ruptura, abrasão, resistência ao rasgo e excelente resistência à hidrólise.

b) PPG: Os polioxipropilenos glicóis são polióis de baixa viscosidade e melhores características de processabilidade. Todavia as propriedades mecânicas dos elastômeros de PU normalmente são inferiores, devido aos grupos metila, que dificultam o alinhamento dos segmentos flexíveis. Os PPG são usualmente empregados em sistemas de cura a frio, em aplicações onde elevadas propriedades mecânicas não são os requisitos fundamentais. Outro fator responsável pela diminuição das propriedades mecânicas dos PPG's é a presença de cadeias monofuncionais (monóis) quantificada pelo teor de insaturação do poliol.

Na fabricação de elastômeros de poliuretano, além dos polióis citados acima, podem ser utilizados a policaprolactona (PCL), o polibutadieno (PBLH) e o óleo de mamona. O polibutadieno e o óleo de mamona possuem baixas propriedades mecânicas, porém o polibutadieno é o poliol com maior resistência à hidrólise e possui também uma boa estabilidade química.

2.1 Agentes de Cura

Os agentes de cura são compostos polifuncionais de baixo peso molecular, que reagem com os isocianatos. Eles são utilizados para finalizar a polimerização do pré-polímero, reagindo com os isocianatos em excesso. 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. O agente de cura utilizado neste trabalho foi uma amina alifática e aromática, 4,4'-metileno-bis-(ortocloroanilina) (MOCA), a qual é normalmente utilizada em elastômeros à base de TDI.

Tabela 1 – Constituição dos PUs utilizados no presente trabalho

| Fórmula | Constituintes dos Pus | | | |
|---------|-----------------------|--------|-----|-------------|
| | Isocianato | Poliol | | Agente Cura |
| | TDI | PTMEG | PPG | MOCA |
| 01 | x | x | | x |
| 03 | x | | x | x |
| 05 | x | x | x | x |

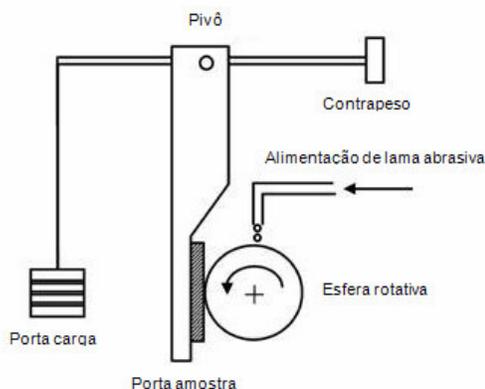


Figura 1 - Ilustração do equipamento de microabrasão, ao lado uma fotografia do aparelho (TE66 COMPEND 2000, LabMat/UFES).

Os ensaios de microabrasão foram realizados em um equipamento do tipo esfera fixa, onde a mesma é movida por um eixo motor e desliza sobre o corpo de prova fixo num suporte perpendicular que, aplica sobre a amostra um carregamento pré-definido e controlado. A esfera é de aço inoxidável martensítico com um diâmetro de 25,0 mm e seu contato com o corpo de prova é feito em um meio abrasivo em fluxo contínuo. O equipamento também possui um misturador magnético para agitar continuamente a lama abrasiva sem possibilidades de contaminação, uma câmara e um microscópio que possibilitam a visualização da imagem. Figura 1. Na Tabela 2 são apresentados os parâmetros empregados nos testes.

O ensaio foi interrompido a cada dez minutos para a medida do raio médio da calota, também era efetuada uma verificação da superfície da esfera com o intuito de verificar se houve transferência de material do poliuretano para a esfera. Após limpeza da esfera com água destilada e o teste era reiniciado.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados no teste de microabrasão

| | |
|------------------------|---------------------------|
| Abrasivo | Sílica - SiO ₂ |
| Concentração | 20 g em 100 ml |
| Força Normal | 1 N |
| Diâmetro da esfera - D | 25 mm |
| Velocidade de rotação | 100 rpm |

No ensaio de microabrasão é admissível que a impressão da calota na amostra, ou seja, a região desgastada tenha o mesmo perfil geométrico do corpo

responsável por sua impressão. Assim, é possível determinar o volume de material desgastado (V) a partir do diâmetro da esfera (\varnothing_e) e do diâmetro da calota desgastada (b) através da expressão 1.^(3,4)

$$V \approx \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot \varnothing_e}, \text{ para } b \ll \varnothing_e \quad \text{Expressão 1}$$

Este modelo simples de desgaste abrasivo equivale à equação de Archard para desgaste por deslizamento.⁽³⁾

$$Q = \frac{V}{S} = \frac{K \cdot N}{H} \quad \text{Expressão 2}$$

Deste modo, se considerarmos a relação $\frac{K}{H}$ igual a k, temos:

$$k = \frac{V}{S \cdot N} \quad \text{Expressão 3}$$

Onde k representa o coeficiente de desgaste dimensional, cuja unidade é dada em $\text{m}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ ⁽⁴⁾, V o volume de material desgastado, S a distância deslizada (S) e N a força normal sobre o contato.

Deste modo, unindo a Expressão 1 e 3 temos uma expressão para o coeficiente de desgaste dimensional (k) em função da geometria da calota desgastada (b), diâmetro da esfera livre (\varnothing_e) e das variáveis do ensaio, distância percorrida (S) e da força normal sobre o contato (N) que é ilustrada a expressão abaixo.

$$k = \frac{\pi \cdot b^4}{32 \cdot \varnothing_e \cdot S \cdot N} \text{ para } b \ll R \quad \text{Expressão 4}$$

O coeficiente de desgaste dimensional foi calculado no regime permanente, ou seja, quando a variação do coeficiente de desgaste dimensional (k) apresentar variação inferior a 8% ao longo do tempo. Foram realizados 3 (três) ensaios para cada amostra e de cada um destes valores de k foi utilizado para os cálculos do coeficiente médio de desgaste.

As topografias das calotas também foram analisadas. O equipamento utilizado foi um Medidor de topografia (Talysurf CLI 1000) Esse equipamento de medir topografia utiliza dois métodos distintos. O método ótico sem contato (CLA) mede uma variação de altura pico-vale de até 3,0 mm com resolução de 100 nm. O método utilizado neste trabalho foi o indutivo (com apalpador), o qual mede até 2,5 mm com resolução de 40 nm. O equipamento possui um programa de análises 3D (Talymp Gold) para geração de imagens e cálculos dos diversos parâmetros topográficos.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 ilustra a obtenção do regime permanente de uma das amostras estudadas.

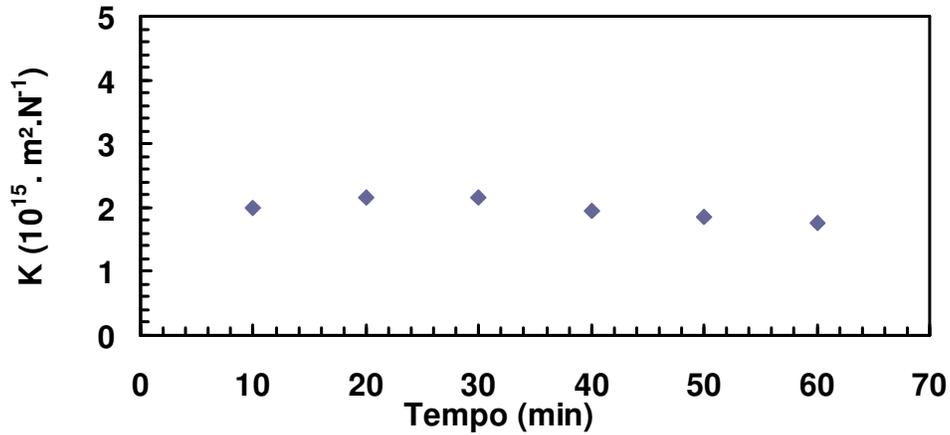


Figura 2 – Variação do coeficiente de desgaste dimensional em função do tempo de ensaio (que está diretamente relacionado com a distância deslizada) para uma amostra de poliuretano.

Todas as calotas analisadas apresentaram boa esfericidade. A Figura 3 ilustra a calota obtida nos ensaios de uma das formulações estudadas.

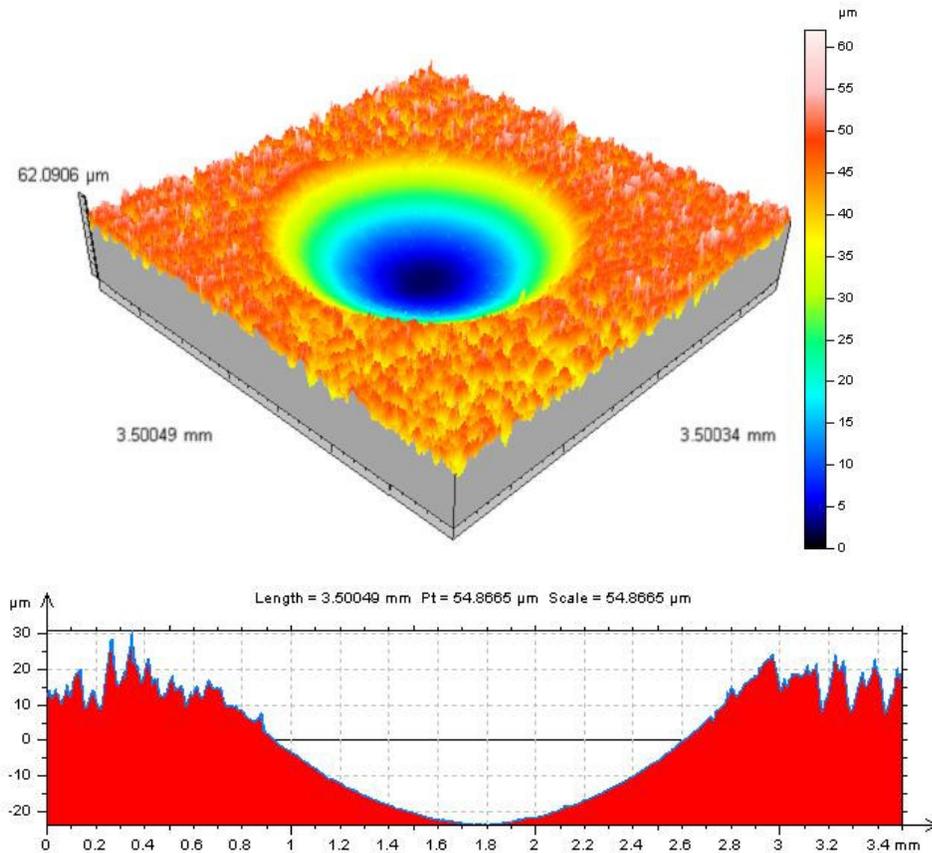


Figura 3 – Calota produzida pelo ensaio de micro-abrasão.

Como mostra a Figura 4, o maior coeficiente de desgaste foi obtido para as amostras que continham como polioli o PPG. Na mesma figura pode ser observado que o aumento do percentual de PPG aumenta o coeficiente de desgaste. É importante ressaltar que durante a realização dos testes não houve impregnação de polímero na esfera rotativa do equipamento.

Efeito do tipo de polioli para isocianato TDI e agente de cura Moca no coeficiente de desgaste k

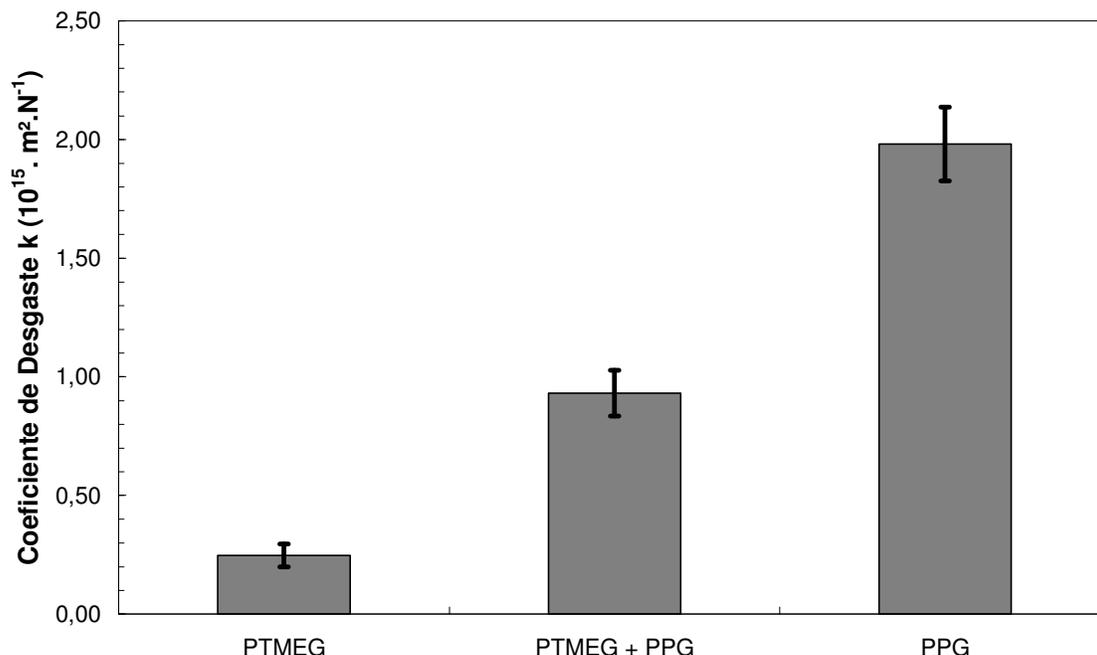


Figura 4 – Efeito do tipo de polioli no coeficiente de desgaste para isocianato TDI.

Em trabalho anterior⁽¹⁾ foi mostrado que a adição do PPG provocava uma queda nas propriedades mecânicas e numa avaliação preliminar parece haver uma relação com o desempenho no teste de microabrasão, no entanto uma relação mais sólida poderá ser estabelecida após as análises a serem realizadas no microscópio eletrônico de varredura para determinação dos mecanismos de desgaste.

CONCLUSÕES

Mesmo sendo ainda os resultados preliminares, algumas conclusões podem ser obtidas:

1. O teste de microabrasão permitiu avaliar as formulações estudadas.
2. O aumento da quantidade do polioli PPG diminuiu a resistência ao desgaste.

REFERÊNCIAS

- 1 Santos, F. C., 2007, “**Otimização de Poliuretanos para Protetores de Linhas Flexíveis Sujeito ao Desgaste Abrasivo**”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG.
- 2 VILAR, W. **Química e Tecnologia dos Poliuretanos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Ed. Vilar Consultoria, 2004
- 3 Rutherford K L, Hutchings I M; **Theory and Application of a Micro-Scale Abrasive Wear Test**; Journal of Testing and Evaluation, JTEVA, 25(2), March 1997, 250-260.
- 4 Trezona R I, Allsopp D N, Hutchings I M; **Transitions Between Two-Body and Three-Body Abrasive Wear: Influence of Test Conditions in the Microscale Abrasive Wear Test**; Wear 225-229 (1999), 205-214.