

Os espectros no infravermelho para comparação das formulações 5 e 6 são apresentados na Figura 4.5. Constatou-se que são poliuretanos poliéter, com grupamentos químicos semelhantes aos das formulações 1 e 2.

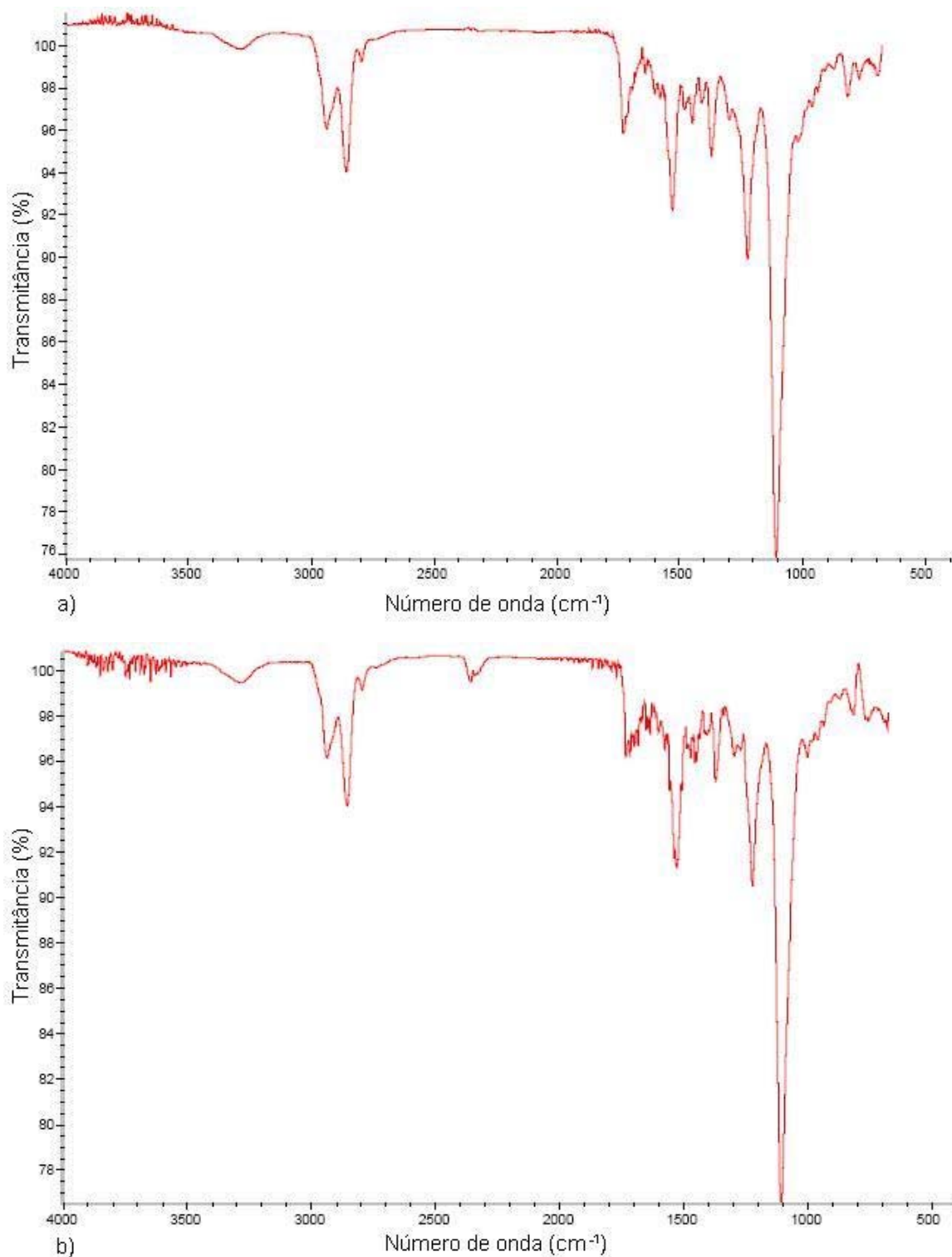


Figura 4.5 – Espectros no infravermelho: a) formulação 05; b) formulação 06.

Os espectros no infravermelho relativos às formulações 7 e 8 são apresentados na Figura 4.6, onde as bandas de absorção da formulação 7 foram enumeradas da esquerda para direita.

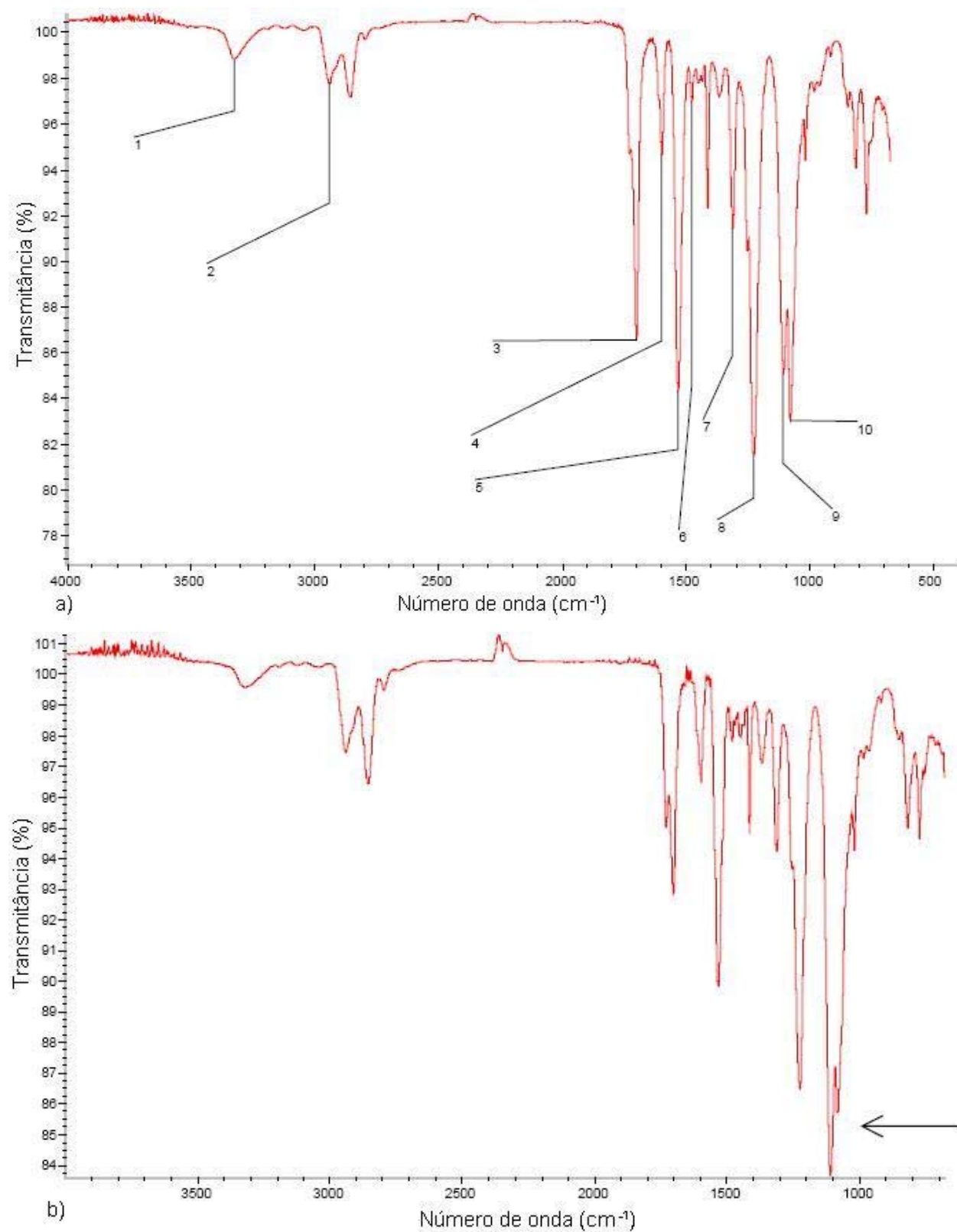


Figura 4.6 – Espectros no infravermelho: a) formulação 07; b) formulação 08.

Os espectros a) e b) exibidos na Figura 4.6 apresentam bandas de absorção nos mesmos comprimentos de onda, variando apenas a intensidade da banda 1108 e 1080 cm^{-1} , indicado por uma seta no item b). A Tabela 4.5 mostra os grupamentos químicos presentes na formulação 07. Trata-se aqui de um PU ser do tipo poliéter.

Tabela 4.5 – Grupamentos químicos da formulação 07 em função das bandas de absorção.

Número do Pico	Número de Onda (cm^{-1})	Grupamento Característico
1	3324	Deformação axial de >N-H
2	2940 – 2836	Deformação axial de C-H alifático (grupos metila e metileno)
3	1700	Deformação axial de >C=O
4	1597 - 1529	Deformação angular simétrica no plano de >N-H
5	1478	Deformação angular de C-H alifático (grupo metileno)
6	1366 – 1310	Deformação angular de C-H alifático (grupo metila)
7	1228	Deformação axial assimétrica de -C-C(=O)-O (éster)
8	1108	Deformação axial assimétrica do -C-O-C- de éter
9	1080	Deformação axial simétrica de - C(=O)-O-C-

Os espectros no infravermelho para comparação das formulações 9 e 10 são apresentados na Figura 4.7. Estes poliuretanos são do tipo poliéter, semelhantes aos das formulações 7 e 8. A diferença está apenas nas intensidade das bandas de 2940 a 2836 cm^{-1} , características de grupos metila e metileno, e uma dificuldade de observar a banda 1108 cm^{-1} , característica do grupo poliéter.

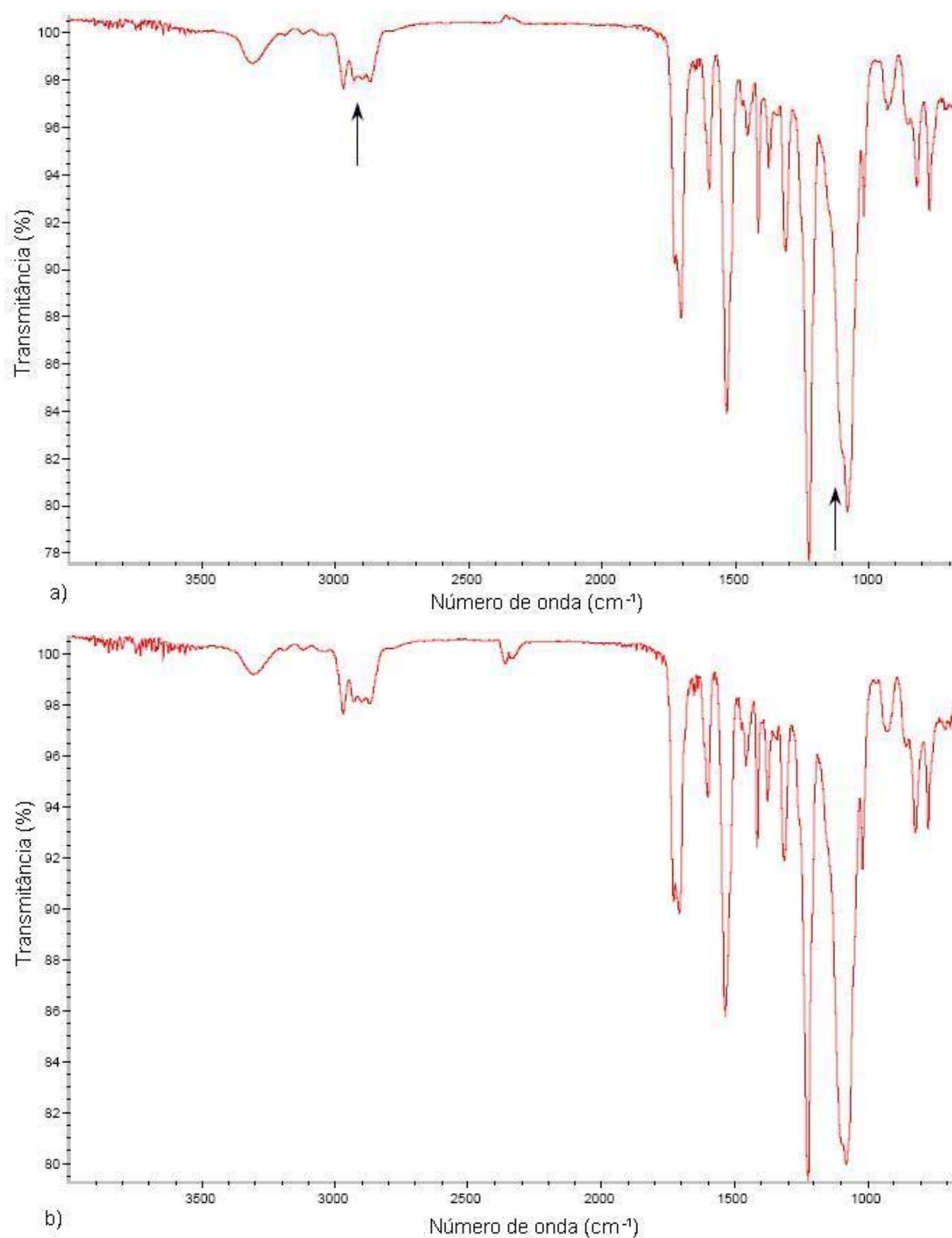


Figura 4.7 – Espectros no Infravermelho: a) formulação 09; b) formulação 10.

Os espectros no infravermelho das formulações 11 e 12 são apresentados na Figura 4.8. São poliuretanos poliéter com grupamentos químicos semelhantes aos das formulações 7 e 8.

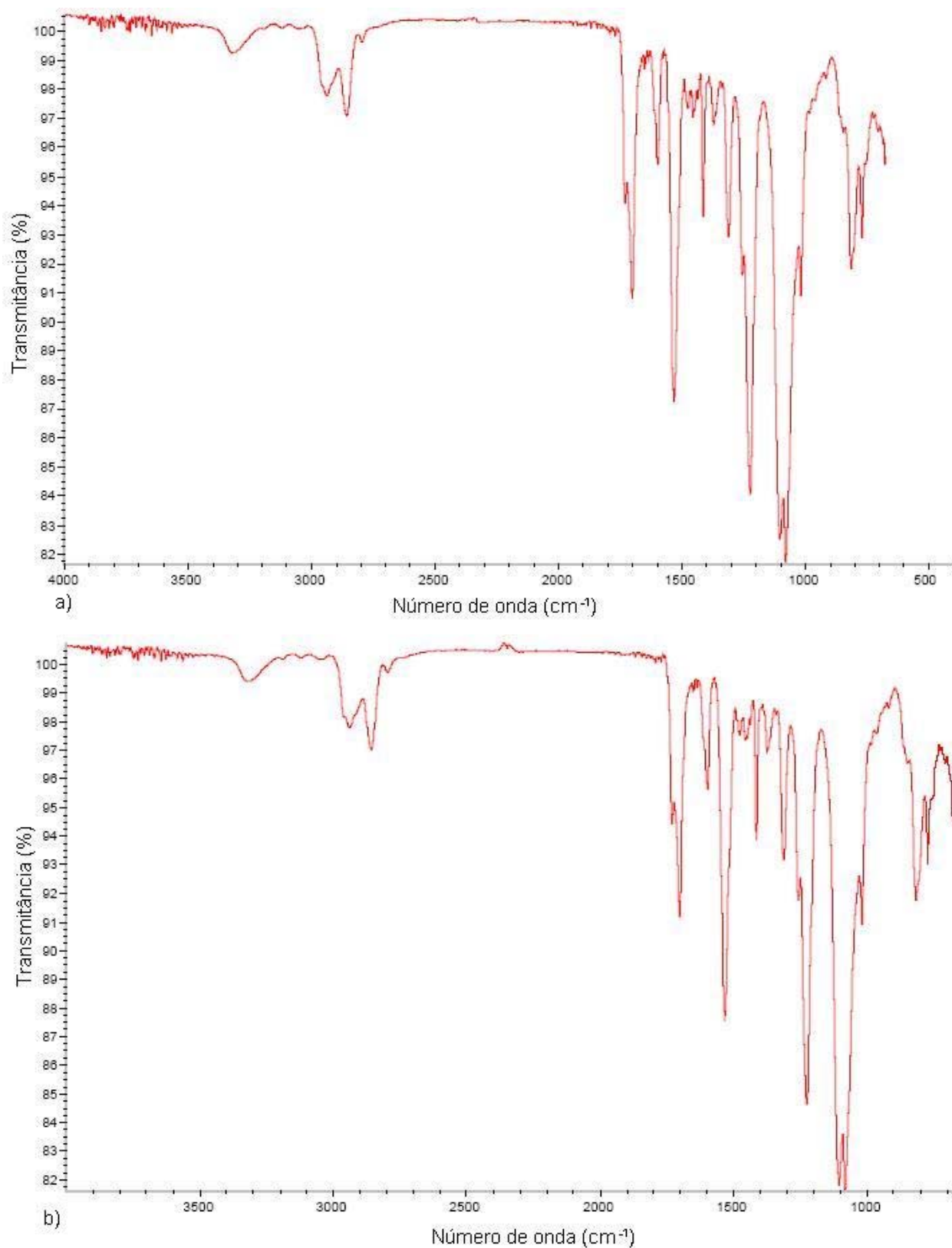


Figura 4.8 – Espectros no Infravermelho: a) formulação 11; b) formulação 12.

Os espectros no infravermelho para comparação das formulações 13 e 14 são apresentados na Figura 4.9. As bandas de absorção foram enumeradas da esquerda para direita. A Tabela 4.6 mostra os grupamentos químicos presentes nas formulações 13 e 14, mostrando ser PU do tipo poliéter.

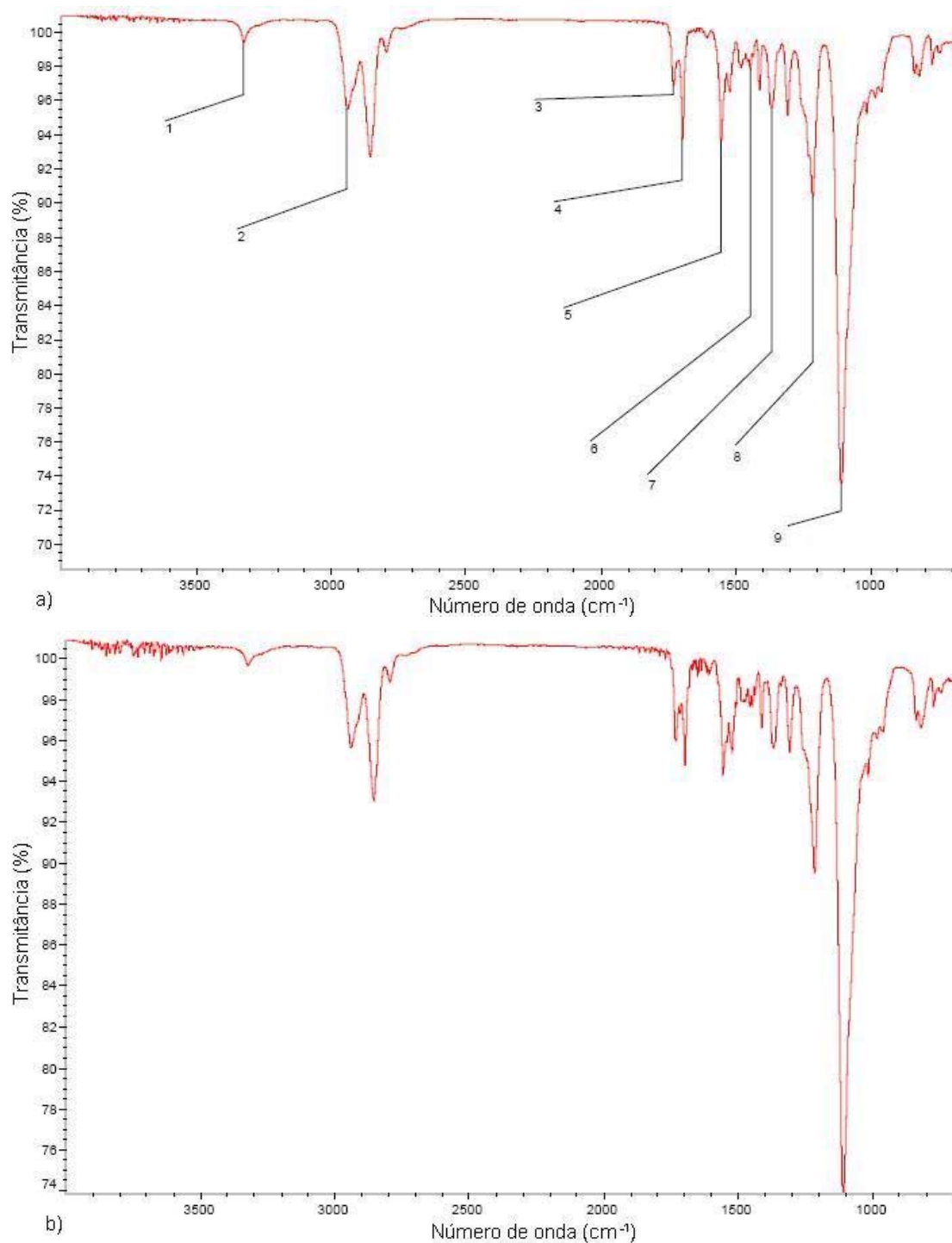


Figura 4.9 – Espectros no Infravermelho: a) formulação 13; b) formulação 14.

Tabela 4.6 – Grupamentos químicos das formulações 13 e 14 em função das bandas de absorção.

Número do Pico	Número de Onda (cm^{-1})	Grupamento Característico
1	3324	Deformação axial de >N-H
2	2940 – 2854	Deformação axial de C-H alifático (grupos metila e metileno)
3	1730	Deformação axial de >C=O
4	1696	Deformação axial de >C=O
5	1544	Deformação angular simétrica no plano de >N-H
6	1446	Deformação angular de C-H alifático (grupo metileno)
7	1370	Deformação angular de C-H alifático (grupo metila)
8	1214	Deformação axial assimétrica de -C-C(=O)-O (éster)
9	1108	Deformação axial assimétrica do -C-O-C- de éter

Os espectros no infravermelho para comparação das formulações 15 e 16 são apresentados na Figura 4.10. São poliuretanos poliéter semelhantes às formulações 13 e 14, diferenciando-se apenas nas setas indicativas presentes na Figura 4.10 item a, que indicam:

- Deslocamento da banda de absorção a 3324 cm^{-1} (formulação 13) para 3290 cm^{-1} resultando na alteração da intensidade e ligações intermoleculares;
- O formato da banda de absorção a 1214 cm^{-1} é diferente nos dois espectros, e
- A banda de absorção a 777 é mais intensa no espectro da formulação 15 que no espectro da formulação 13.

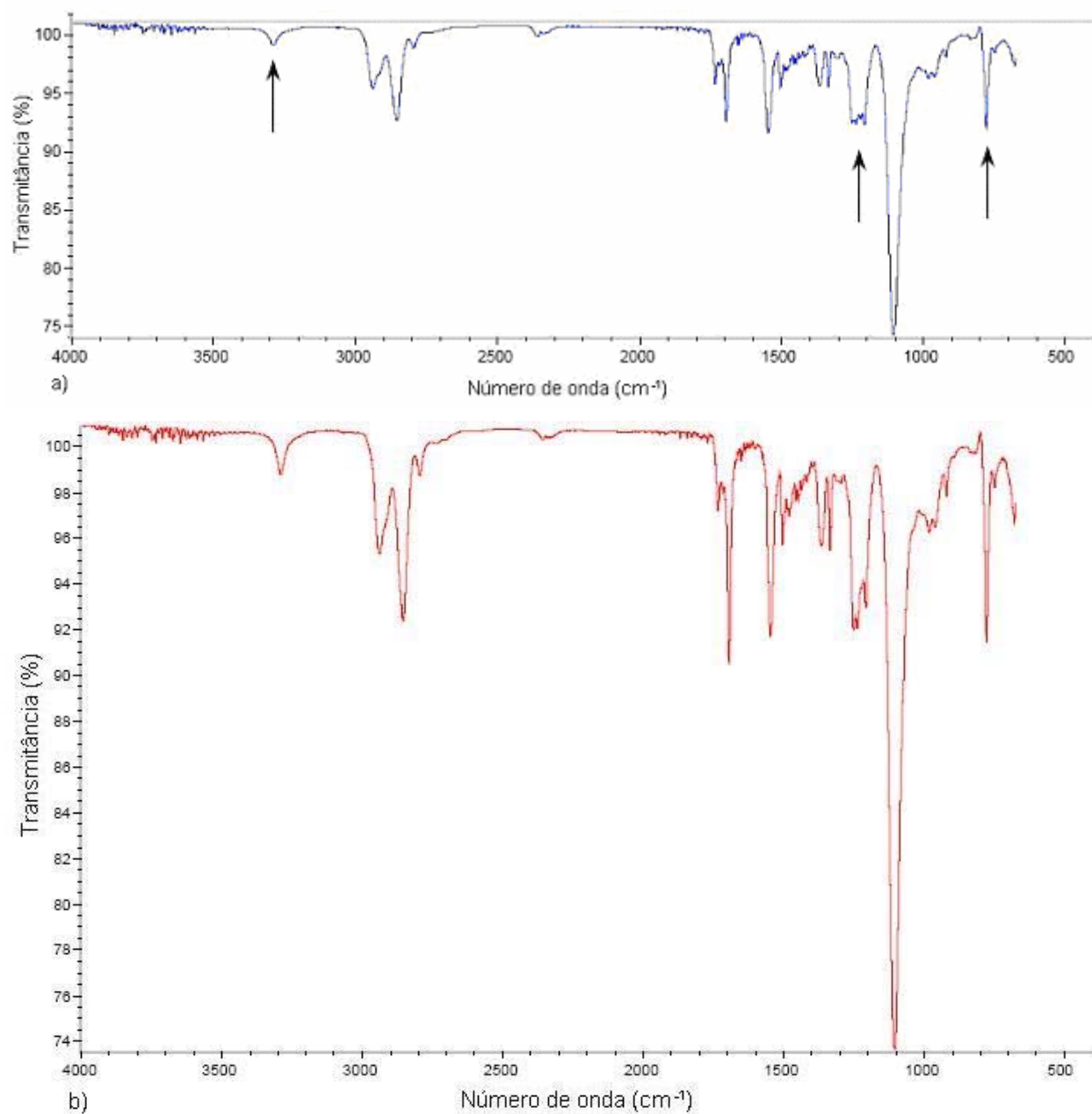


Figura 4.10 – Espectros no Infravermelho: a) formulacão 15; b) formulacão 16.

Os espectros no infravermelho para comparação das formulações 17 e 18 são apresentados na Figura 4.11. A principal diferença das formulações 17 e 18 em relação às demais é o fato de elas serem do tipo poliéster, já que a Policaprolactona é derivada de um éster cíclico. A Tabela 4.7 mostra os grupamentos químicos presentes nas formulações 17 e 18.

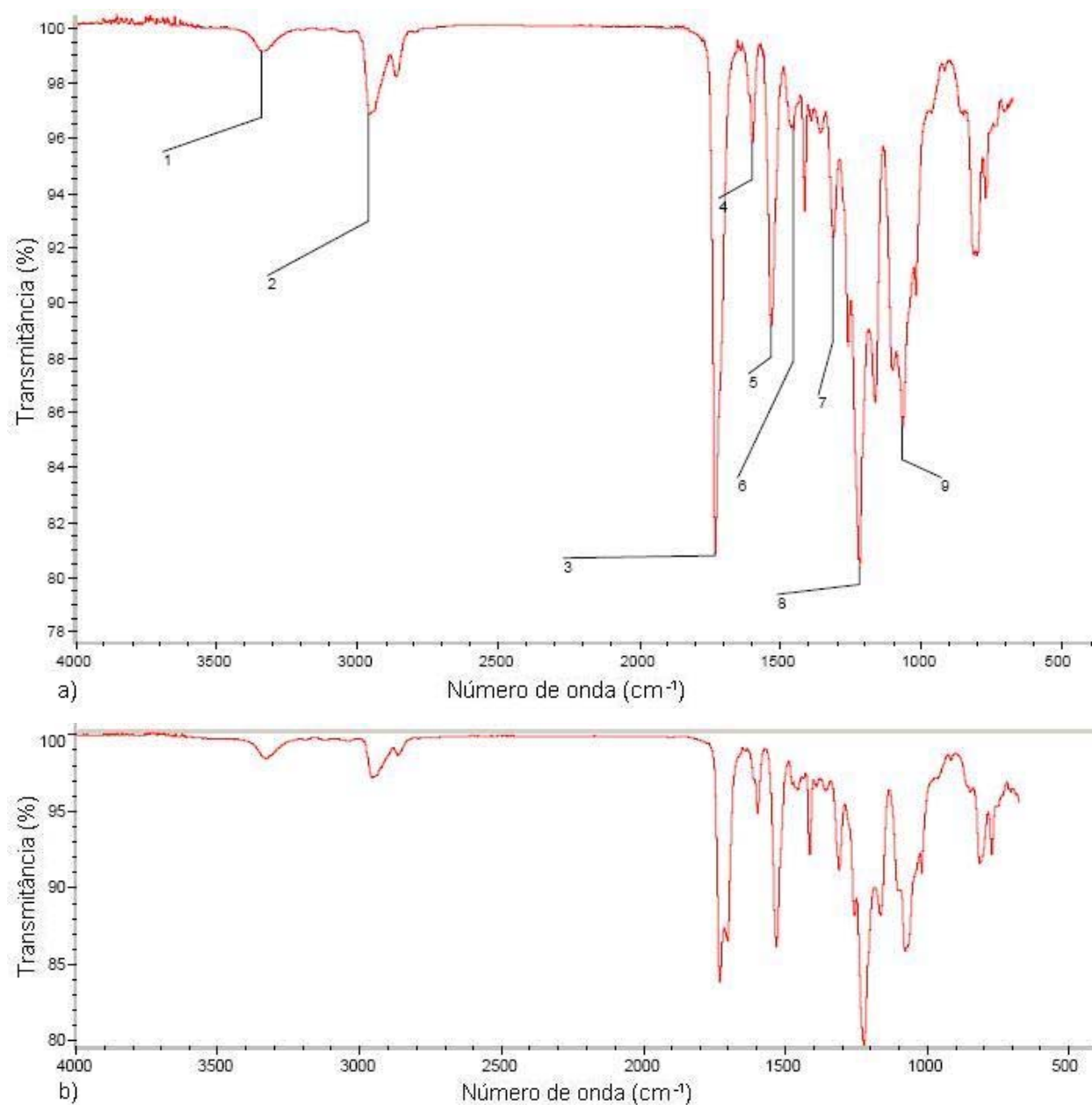


Figura 4.11 – Espectros no Infravermelho: a) formulação 17; b) formulação 18.

Tabela 4.7 – Grupamentos químicos das formulações 17 e 18 em função das bandas de absorção.

Número do Pico	Número de Onda (cm ⁻¹)	Grupamento Característico
1	3337	Deformação axial de >N-H
2	2958 – 2863	Deformação axial de C-H alifático (grupos metila e metileno)
3	1730	Deformação axial de C=O
4	1597	Deformação axial de >N-C=O
5	1531	Deformação angular simétrica no plano de >N-H
6	1454	Deformação angular de C-H alifático (grupo metileno)
7	1310	Deformação angular de C-H alifático (grupo metila)
8	1220	Deformação axial assimétrica de -C-C(=O)-O
9	1064	Deformação axial assimétrica do -O-C-C-

Assim, pode-se afirmar que, nas formulações preparadas, o lubrificante não levou a nenhuma alteração na estrutura dos polímeros.

4.2.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nos ensaios de DSC, o objetivo foi avaliar a temperatura de transição vítrea (T_g) das 18 formulações deste trabalho. Esta temperatura marca a mudança de um comportamento frágil (abaixo da T_g) para um comportamento elástico (acima da T_g).

Durante os ensaios, foram realizados um aquecimento, um resfriamento e um novo aquecimento da amostra. A temperatura de transição vítrea considerada para o presente trabalho foi a do primeiro ciclo de aquecimento. Isso foi realizado dessa forma, pois, os poliuretanos termofixos, que têm maior resistência à temperatura, são à base de PPDI, tendo como resistência máxima à temperatura o valor de 135 °C. Lembra-se aqui, que, já no primeiro ciclo, a amostra foi aquecida a 200 °C. Assim, no segundo ciclo, o PU já pode estar degradado. Por isso, foi considerado o primeiro aquecimento para o cálculo da T_g dos PU's.

A Figura 4.12 apresenta um exemplo dos ensaios de calorimetria exploratória diferencial dos PU's, onde são apresentadas as temperaturas de transição vítrea do primeiro

e segundo aquecimento da amostra (as curvas das 18 formulações estão no Anexo A). A Tabela 4.8 apresenta esse comportamento para cada uma das 18 formulações testadas.

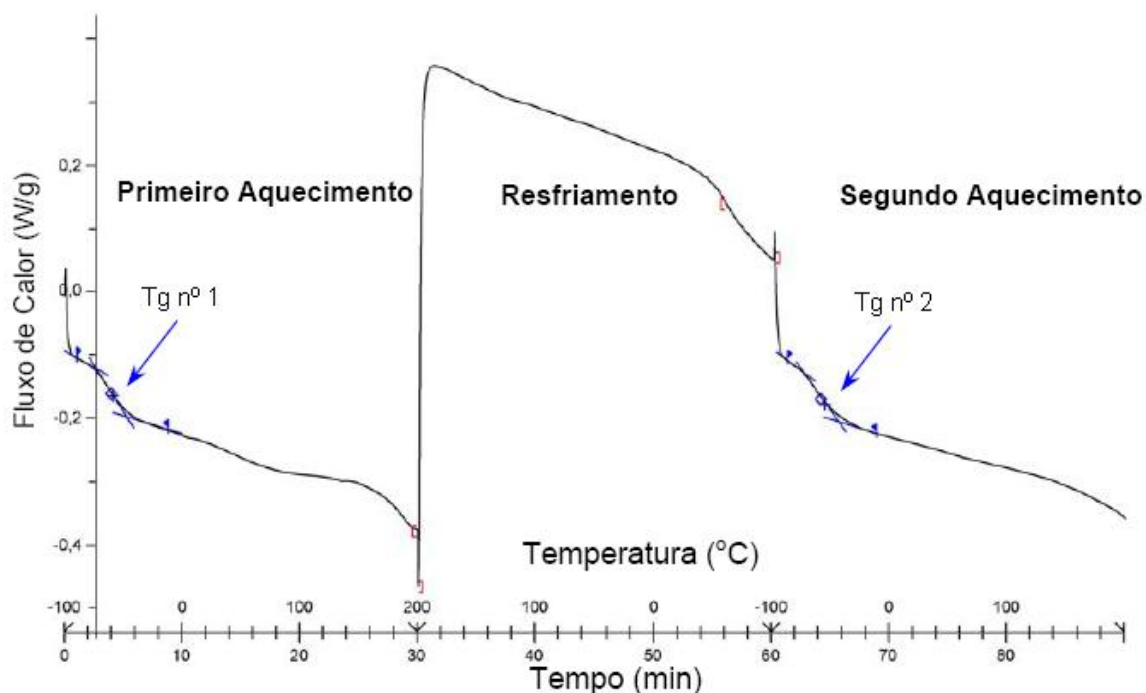


Figura 4.12 – Metodologia adotada na avaliação da temperatura de transição vítrea via DSC para as 18 formulações do presente trabalho.

Tabela 4.8 – Temperatura de transição vítrea (Tg) das formulações testadas.

Fórmula	Primeiro Aquecimento	Segundo Aquecimento
	Tg nº 1	Tg nº 2
1	-64,3	-64,8
2	-64,2	-65,5
3	-23,8	-15,9
4	-23,7	-17,9
5	-59,9	-57,7
6	-58,3	-55,4
7	-56,3	-39,6
8	-55,3	-47,1
9	3,3	13,7
10	1,6	12,8
11	-43,5	-14,3
12	-42,3	-17,3
13	-66,9	-65,3
14	-64,2	-65,3
15	-70,3	-66,9
16	-69,1	-68,2
17	-30,8	-17,4
18	-27,2	-17,9

Os PU's estudados apresentaram no primeiro aquecimento uma faixa de Tg de -70,3 a 3,3 °C. No segundo aquecimento, essa faixa ficou entre -68,2 a 13,7 °C. Os materiais à base de PPG (formulações 3-4, 5-6, 9-10 e 11-12) e Policaprolactona (17-18) tiveram um aumento significativo da Tg no segundo aquecimento. Já os demais materiais não tiveram uma diferença significativa na Tg do primeiro para o segundo aquecimento.

Alguns desses materiais foram testados com relação à hidrólise em câmara hiperbárica com aquecimento a 70 °C (5-6 e 17-18), tendo sido notada uma piora considerável na resistência ao desgaste SIMMC, como será mostrado nas seções seguintes. Isso mostra que há, realmente, uma degradação desses PU's no segundo aquecimento.

A adição do bissulfeto de molibdênio não alterou de forma significativa a Tg do material com lubrificante, em relação ao material sem lubrificante.

4.2.3 – Termogravimetria (TG)

O objetivo deste ensaio de termogravimetria foi analisar o comportamento térmico em relação à massa residual em percentagem. Assim, pode-se verificar a degradação térmica das 18 formulações de poliuretano. Nas curvas analisadas, a decomposição térmica é dividida em dois patamares. Além da curva de decomposição térmica, há também no gráfico a derivada da termogravimetria, que mostra os pontos de mudança de comportamento da curva de degradação térmica da termogravimetria.

A Figura 4.13 foi numerada para representar os pontos do ensaio de termogravimetria das 18 formulações (as curvas das 18 formulações estão no Anexo B). Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados de cada material testado.

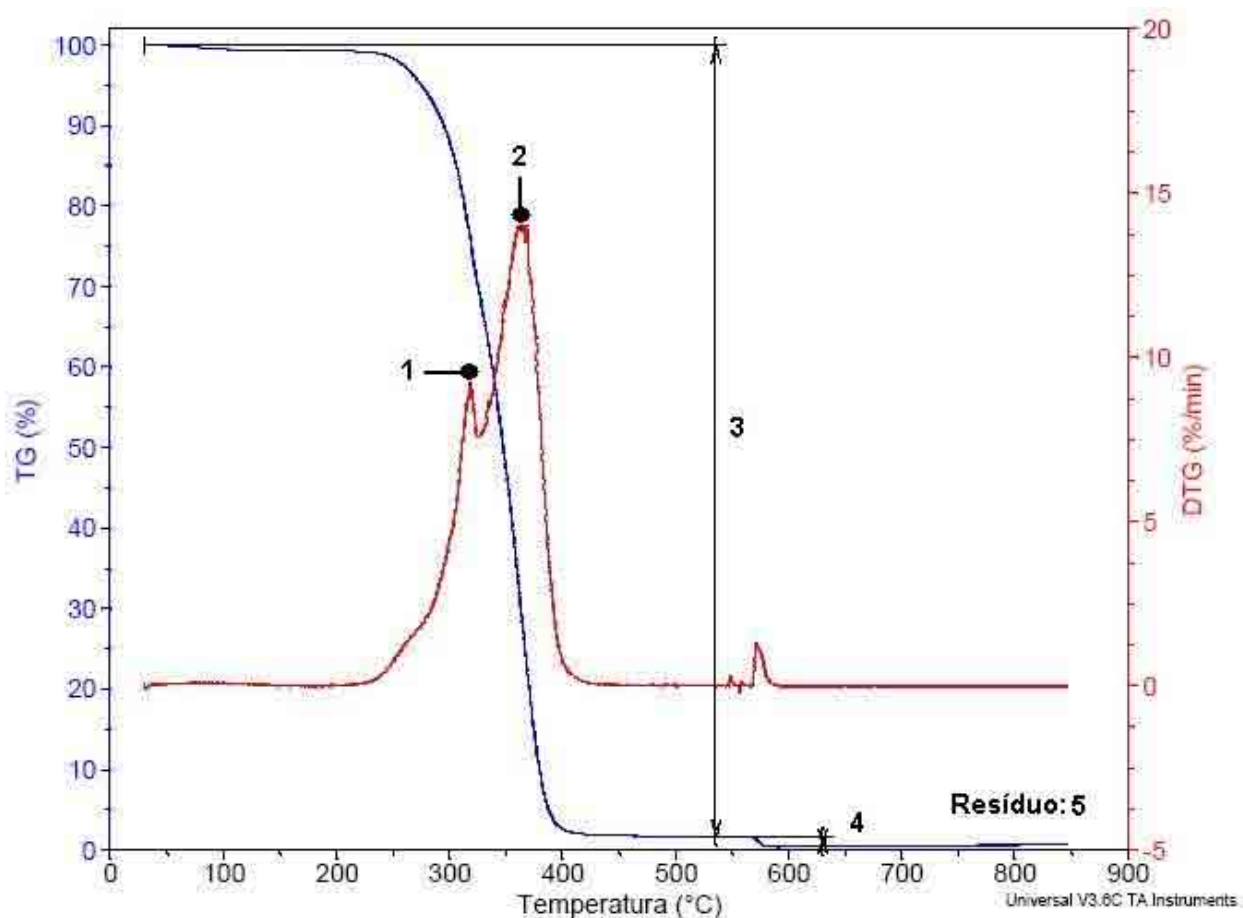


Figura 4.13 – Curva de massa residual (TG —) em função da temperatura e picos da derivada da TG (DTG —).

As temperaturas de DTG (Derivada da Termogravimetria) e as perdas residuais nos dois patamares tiveram um valor muito próximo nas formulações com e sem bissulfeto de molibdênio. As exceções foram as temperaturas de DTG nos dois patamares das formulações 17 e 18.

O teor residual final teve um valor maior nas formulações com bissulfeto de molibdênio. As exceções foram as formulações 7, 8, 17 e 18. Pelo fato do MoS_2 ser de origem inorgânica ele deve ficar junto com o teor de cinzas residual.

Tabela 4.9 – Resultados de termogravimetria para as dezoito formulações testadas.

Formulação	DTG 1° Patamar	DTG 2° Patamar	Perda Residual 1° Patamar	Perda Residual 2° Patamar	Teor Residual Final
	(°C)	(°C)	(%)	(%)	(%)
	1	2	3	4	5
1	307,35	404,42	97,23	2,18	0,59
2	307,39	393,96	96,67	2,29	1,04
3	317,69	363,59	98,30	1,26	0,44
4	316,57	361,35	98,08	1,12	0,77
5	300,46	383,26	97,52	2,15	0,33
6	305,58	388,68	97,50	2,12	0,38
7	316,26	385,04	97,24	1,99	0,77
8	312,80	371,22	97,67	1,57	0,76
9	304,58	332,49	96,15	3,12	0,81
10	309,45	334,69	93,58	5,28	1,14
11	291,50	361,59	94,05	5,07	0,88
12	296,79	367,82	93,66	5,24	1,10
13	297,08	403,14	98,49	0,93	0,58
14	319,26	377,85	97,69	1,19	1,13
15	287,70	360,99	98,14	1,27	0,59
16	294,10	378,40	97,82	1,19	0,99
17	321,95	365,17	97,16	1,80	1,04
18	344,23	447,87	98,86	2,52	0,62

4.3 – Caracterização das Propriedades Mecânicas dos PUs

Para caracterização das propriedades mecânicas das 18 formulações do presente trabalho, foram realizados ensaios de tração, alongamento, resistência ao rasgo, dureza e resiliência. Adicionalmente, foram realizados ensaios de absorção de água e densidade. Esses dois últimos testes são importantes na avaliação do desempenho com relação à abrasão. Os resultados obtidos nos diferentes ensaios executados são apresentados nas seções seguintes.

4.3.1 – ASTM D-412 – Tensão e Deformação

Para determinar as propriedades de tração, os módulos de elasticidade a 100% e a 300% são usados, além da tensão e do alongamento na ruptura (HUNTSMAN, 2002). O módulo de tração com 100% de deformação das 18 formulações é apresentado na Figura 4.14, com os respectivos desvios-padrão.

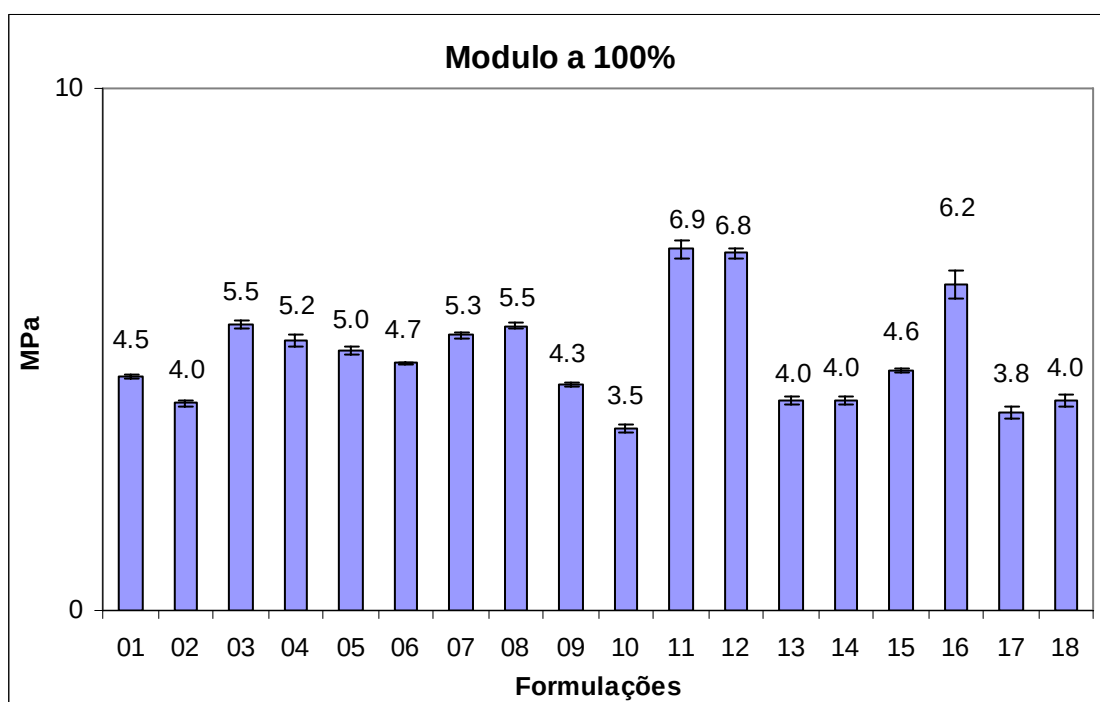


Figura 4.14 – Média do módulo de tração com 100% de deformação.

O módulo a 100% é uma propriedade que está relacionada diretamente com a dureza de poliuretanos de mesma formulação, ou seja, quanto maior a dureza, maior será o módulo a 100%. Com a adição do bissulfeto de molibdênio, não houve alterações significativas,

exceto na formulação 16, que teve um aumento de 4 pontos na dureza em relação à formulação 15.

O módulo de tração com 300% de deformação das 18 formulações é apresentado na Figura 4.15.

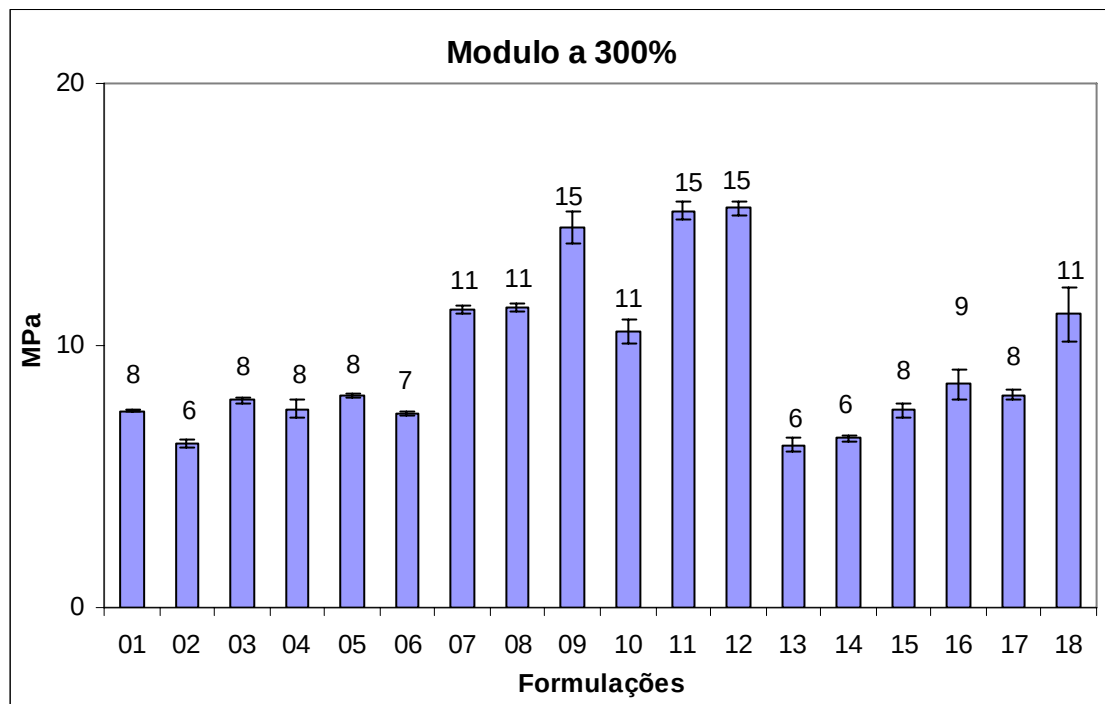


Figura 4.15 - Módulo de tração com 300% de deformação.

O módulo a 300% é um bom parâmetro para comparação da tensão sofrida pelos segmentos rígidos e flexíveis do PU, pois, nesse módulo, o corpo de prova deformou quatro vezes em relação ao tamanho original e está próximo da ruptura, dependendo da formulação do PU. Na ruptura têm-se diferentes deformações e, dessa forma, o módulo a 300% representa melhor a resistência dos segmentos rígidos e flexíveis num mesmo alongamento.

O comportamento dos PU's no módulo a 300% com a adição de bissulfeto de molibdênio não seguiu uma tendência clara. Ou seja, em alguns materiais houve um desempenho inferior aos observados nos sem adição de lubrificante (formulações 02, 06, e 10). Em outros, observou-se um desempenho similar (formulações 04, 08, 12 e 14), e outros tiveram desempenho superior (16 e 18).

Com exceção da formulação 17, os poliuretanos a base de MDI tiveram os melhores módulos a 300% (formulações 07, 08, 09, 10, 11, 12 e 18).

A resistência à tração na ruptura das 18 formulações é apresentado na Figura 4.16 e o correspondente alongamento na Figura 4.17.

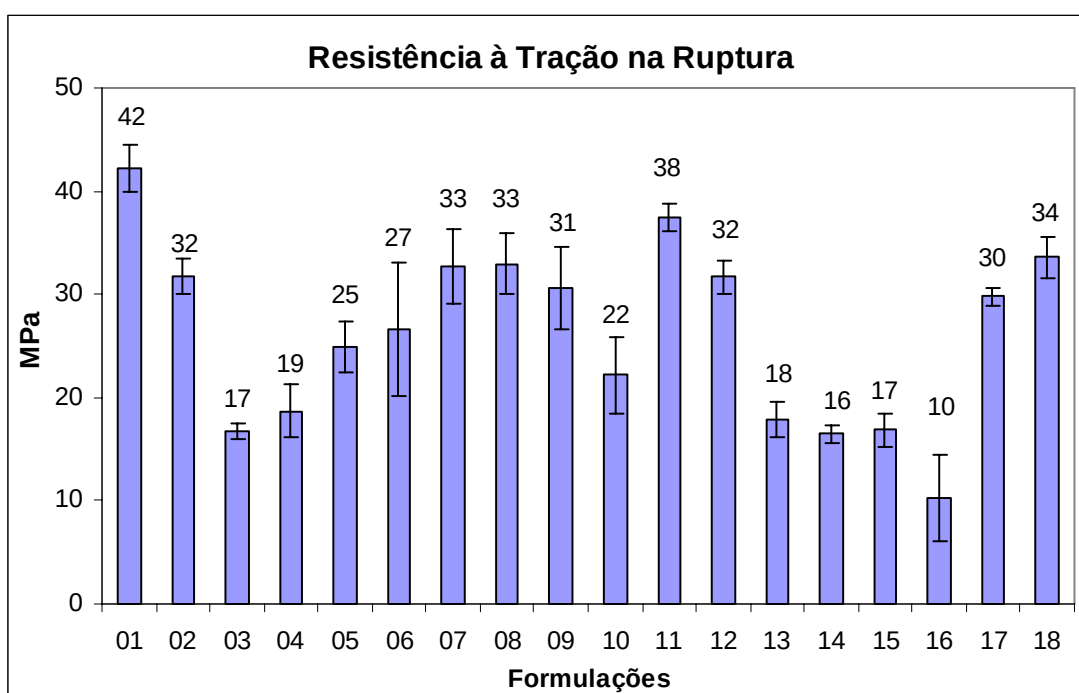


Figura 4.16 – Resistência à tração na ruptura.

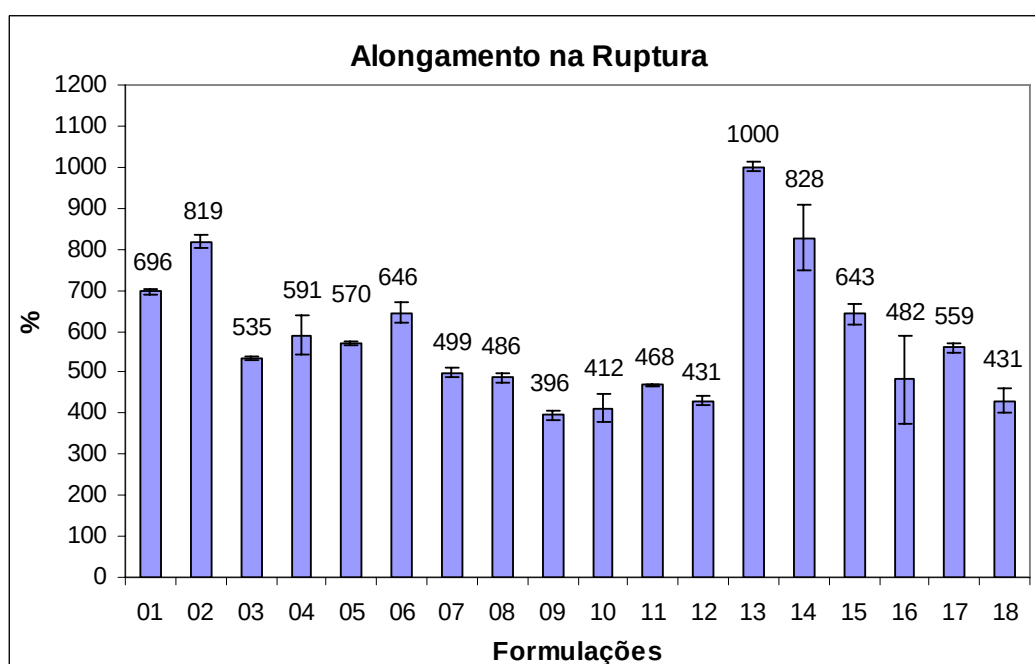


Figura 4.17 – Alongamento na ruptura para os PUs testados.

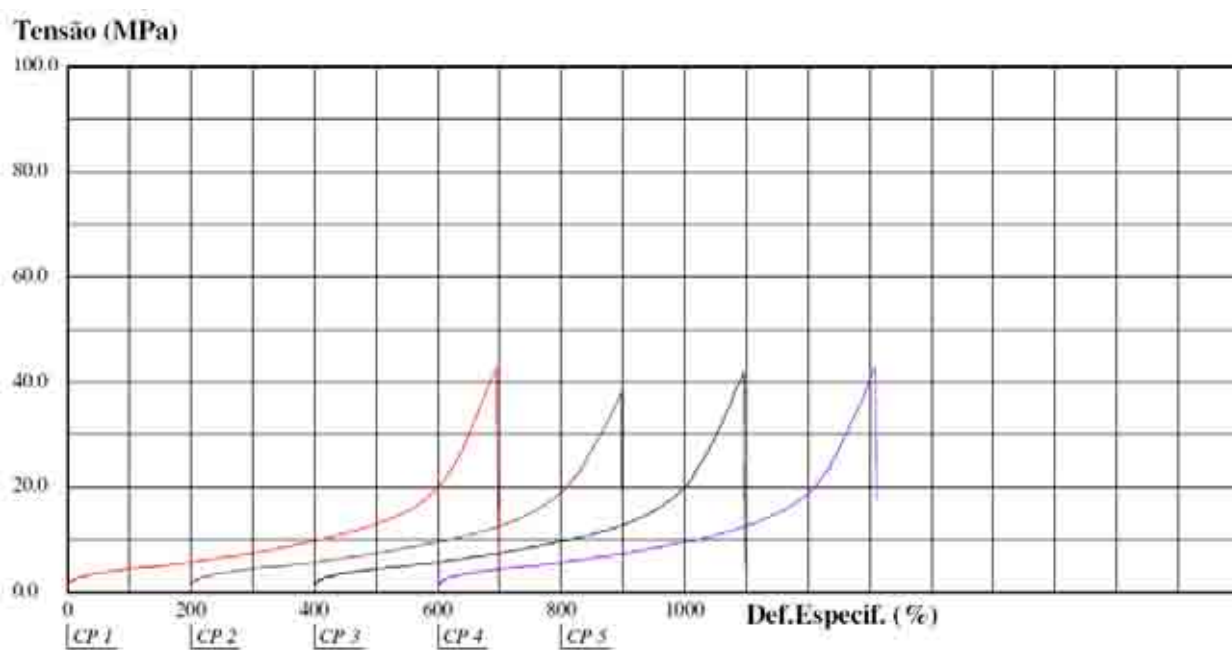
O comportamento dos PU's com relação à resistência à tração e ao alongamento na ruptura, mediante adição de bissulfeto de molibdênio, não seguiu novamente uma tendência clara: em alguns materiais houve um desempenho inferior, em outros o desempenho foi igual e nos demais o desempenho superior. O alongamento na ruptura mostrou-se inversamente

proporcional ao módulo a 300%, ou seja, as formulações com maior módulo a 300% foram as que tiveram menor alongamento na ruptura. As Figuras de 4.18 a 4.26 apresentam as curvas de tensão *versus* deformação dos materiais testados. Analisam-se ainda os comportamentos mediante a adição de MoS₂.

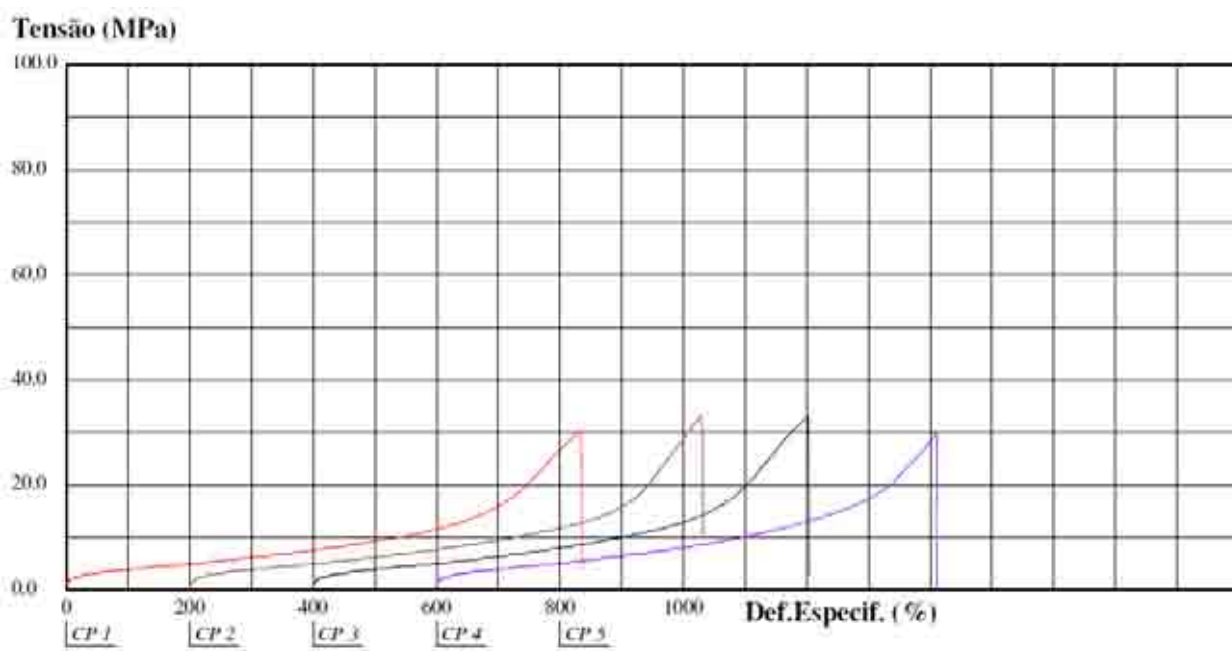
A tabela 4.10 apresenta um resumo das propriedades de tração para as 18 formulações testadas.

Tabela 4.10 – Resumo das propriedades obtidas nos ensaios de tração, segundo a norma ASTM D-412.

Formulações	Módulo a 100% (MPa)		Módulo a 300% (MPa)		Tensão de Ruptura (MPa)		Alongamento (%)	
	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad	Média	Desv. Pad
01	4.48	0.03	7.50	0.06	42.23	2.24	696	6
02	3.97	0.05	6.28	0.16	31.74	1.77	819	15
03	5.48	0.07	7.91	0.12	16.75	0.82	535	4
04	5.16	0.12	7.59	0.35	18.70	2.52	591	48
05	4.98	0.06	8.12	0.07	24.91	2.50	570	6
06	4.74	0.02	7.41	0.06	26.68	6.48	646	26
07	5.27	0.06	11.36	0.17	32.68	3.69	499	13
08	5.46	0.07	11.47	0.15	32.90	2.96	486	13
09	4.33	0.05	14.51	0.60	30.61	3.97	396	12
10	3.49	0.06	10.53	0.43	22.16	3.63	412	33
11	6.92	0.16	15.15	0.37	37.53	1.32	468	4
12	6.85	0.09	15.23	0.27	31.68	1.66	431	11
13	4.02	0.09	6.19	0.27	17.89	1.66	1000	11
14	4.01	0.08	6.45	0.11	16.46	0.83	828	79
15	4.59	0.04	7.52	0.28	16.83	1.70	643	25
16	6.24	0.27	8.54	0.57	10.24	4.17	482	107
17	3.80	0.11	8.13	0.15	29.76	0.79	559	14
18	4.02	0.12	11.20	1.05	33.59	2.01	431	28

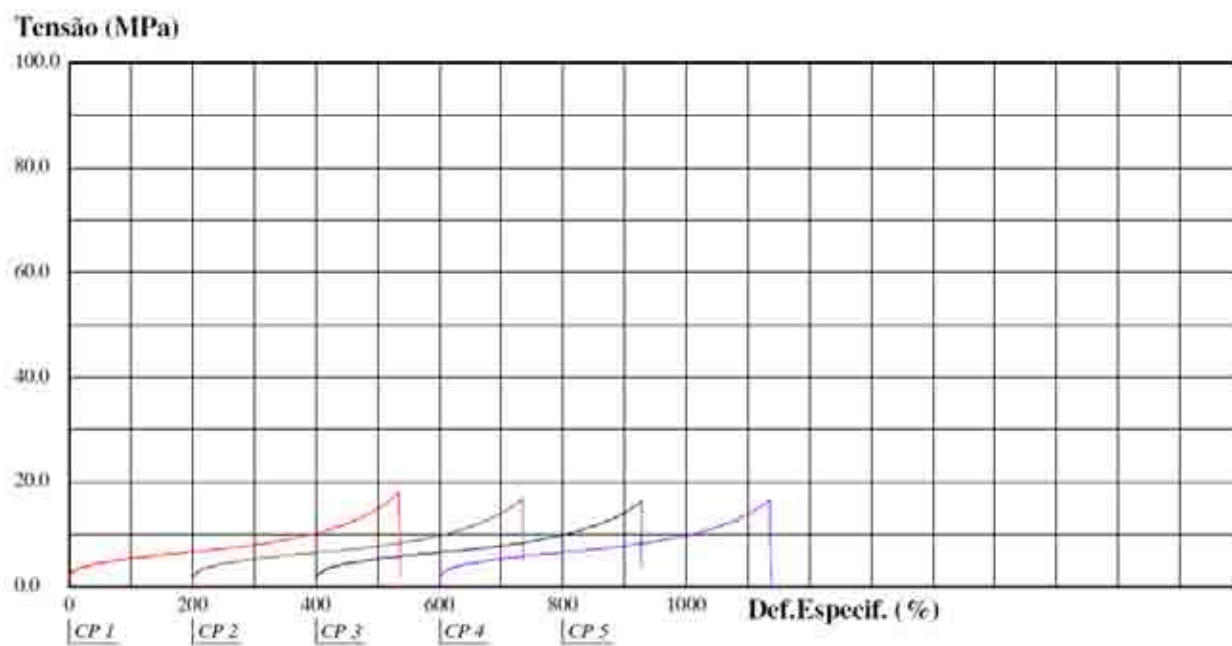


a)

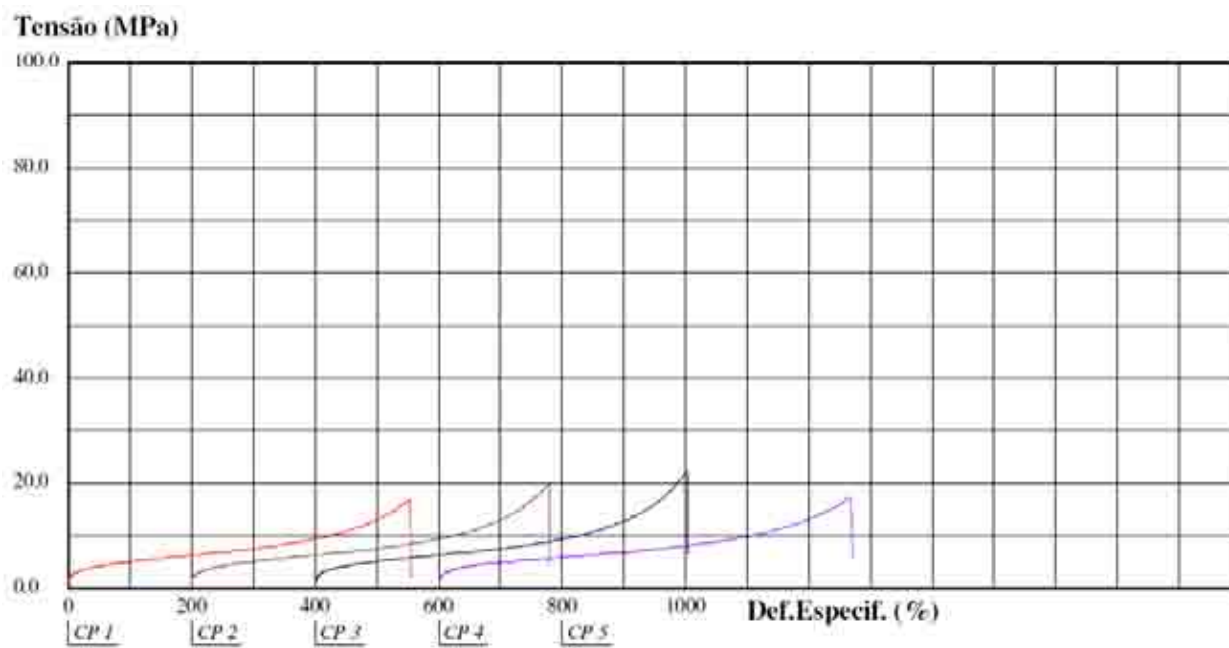


b)

Figura 4.18 – Curva tensão *versus* deformação para as formulações: a) 01; b) 02.

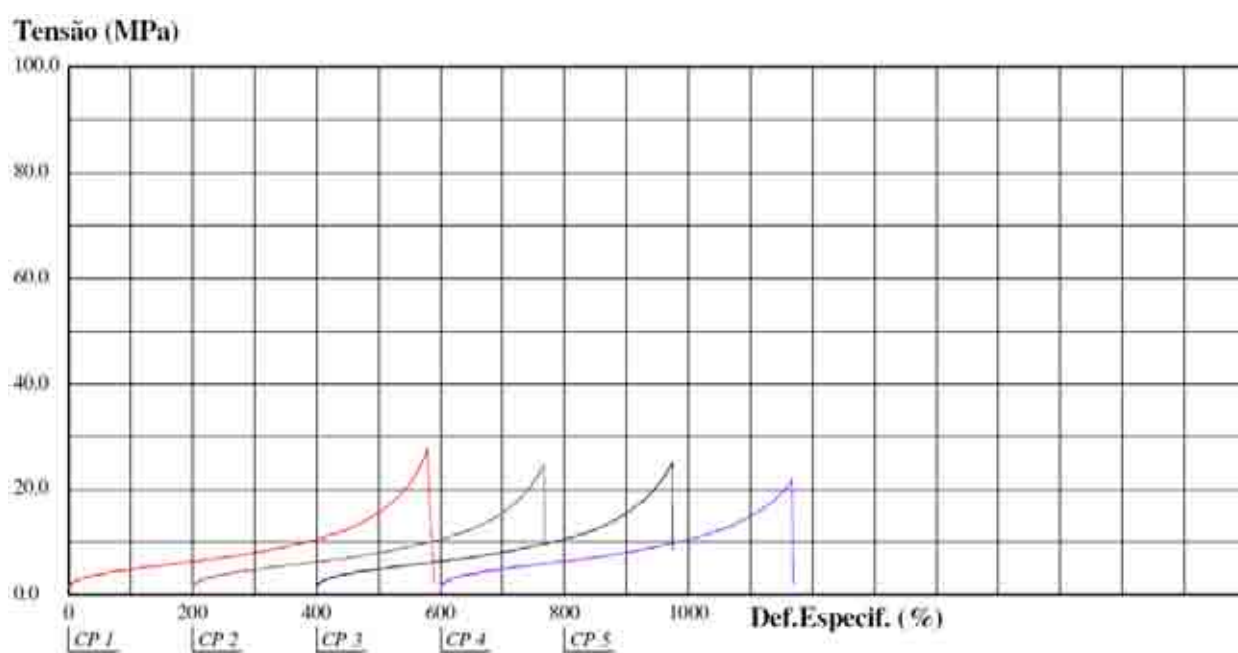


a)

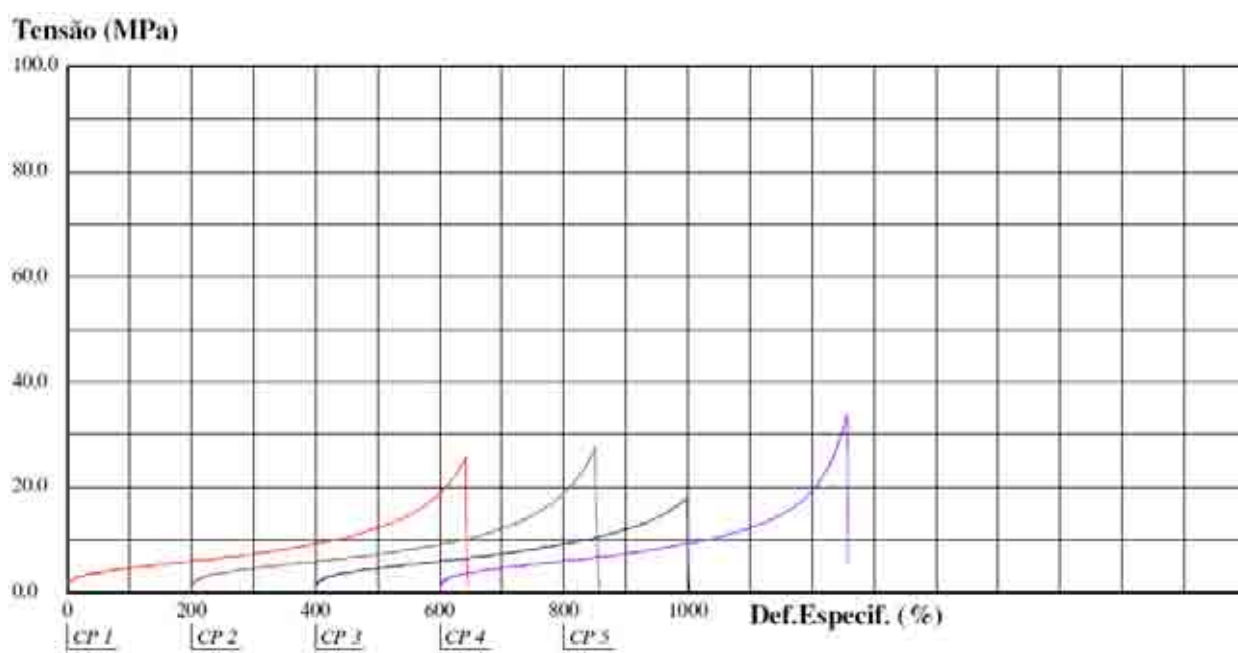


b)

Figura 4.19 – Curva tensão *versus* deformação: a) formulação 03; b) formulação 04.

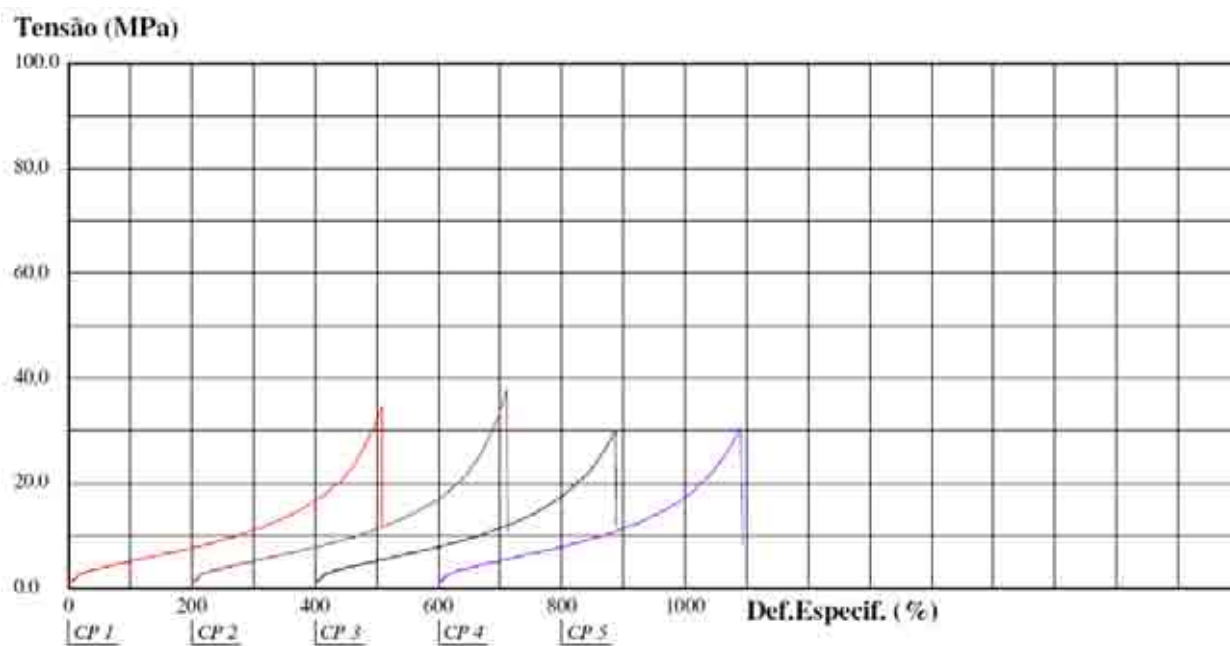


a)

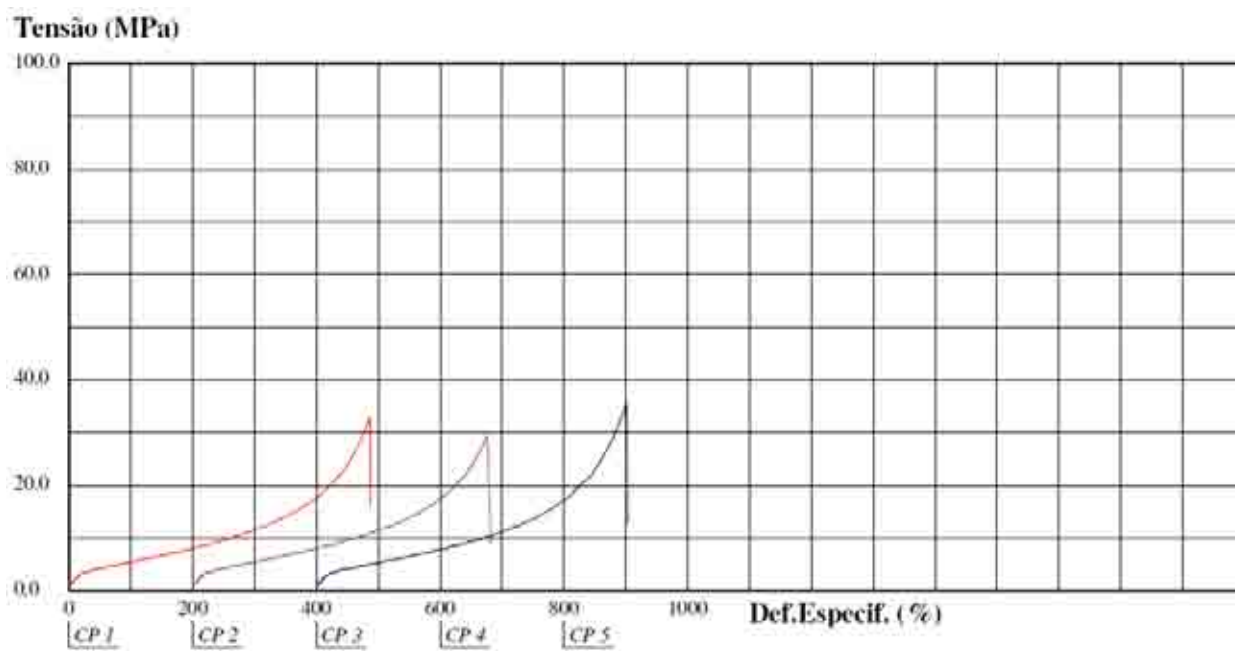


b)

Figura 4.20 – Curva tensão *versus* deformação: a) formulação 05; b) formulação 06.

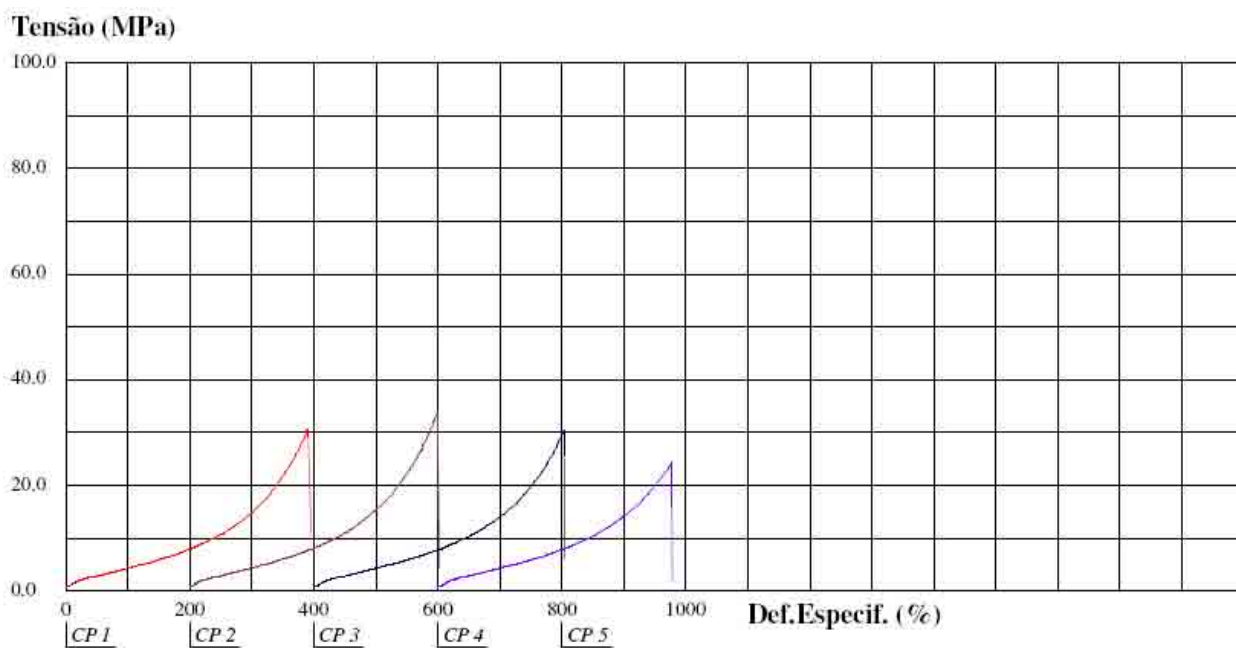


a)

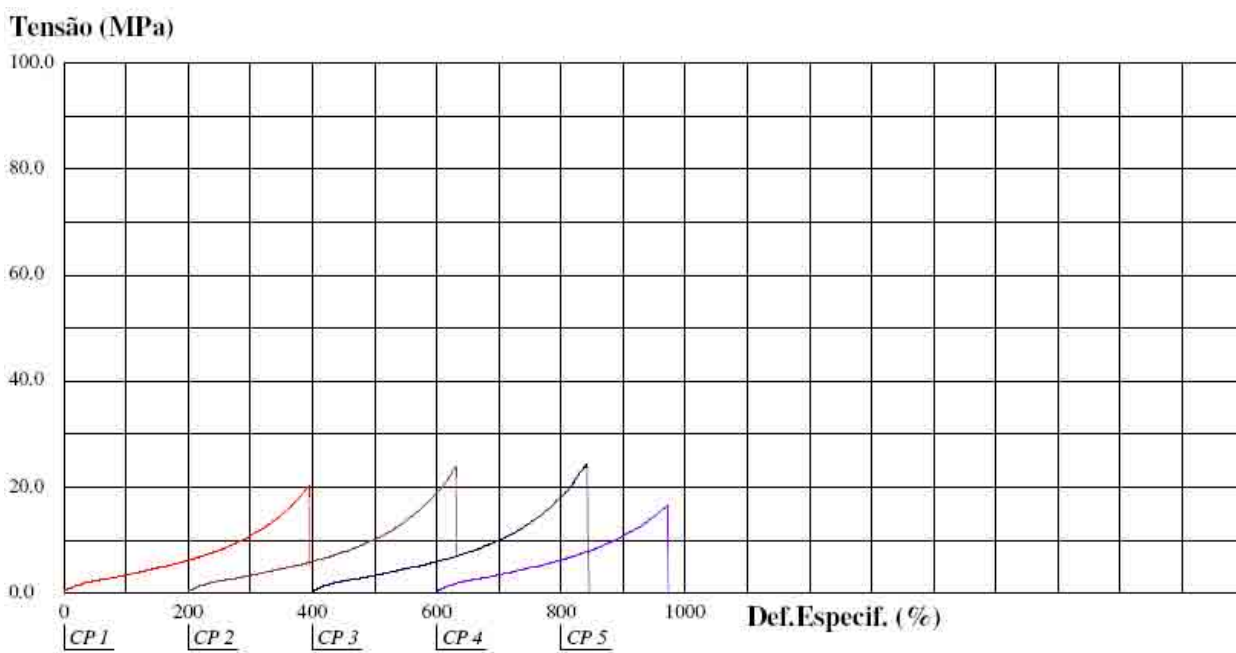


b)

Figura 4.21 – Curva tensão versus deformação: a) formulação 07; b) formulação 08.

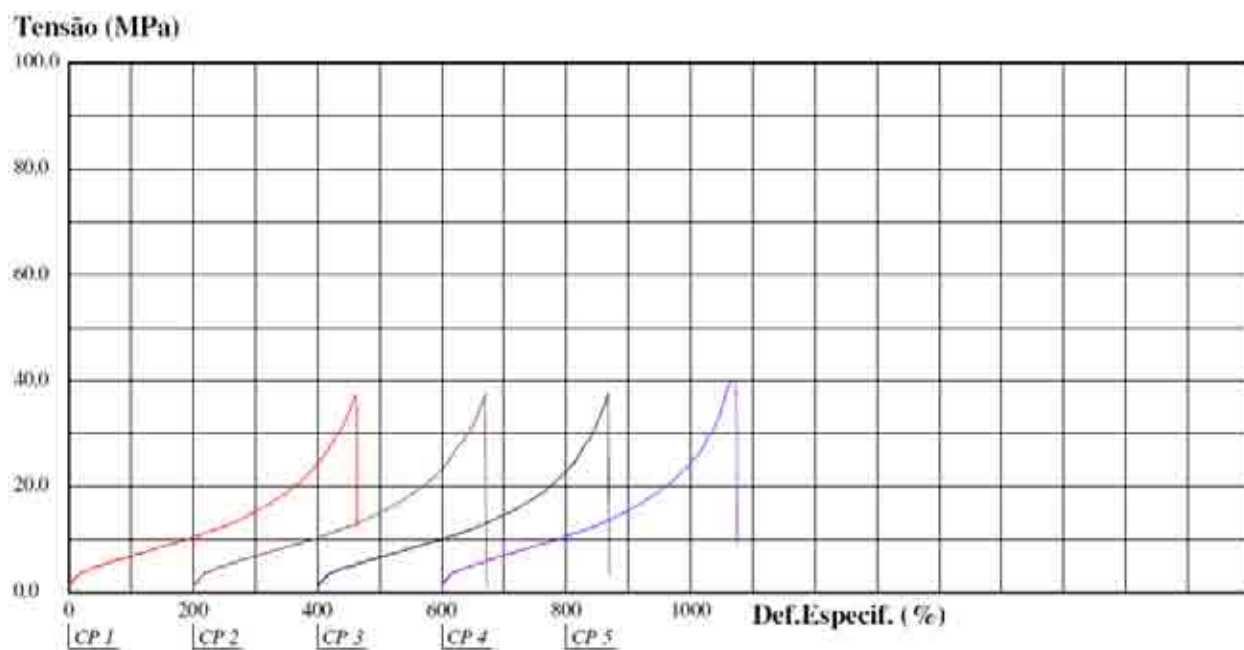


a)

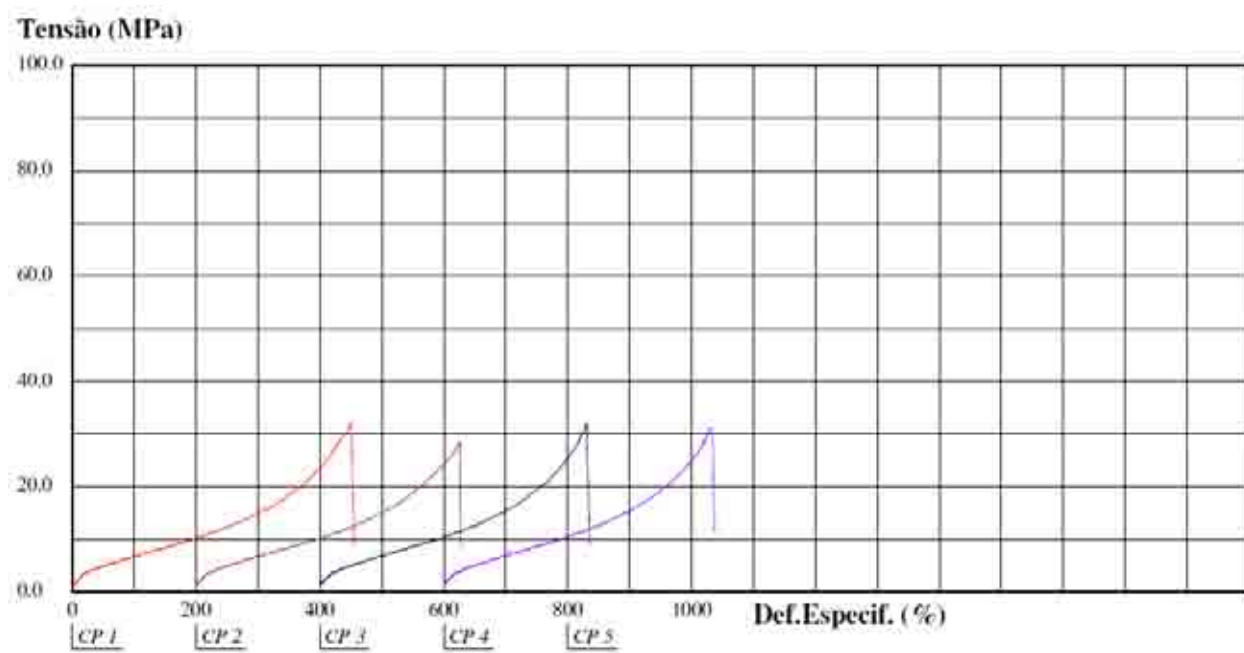


b)

Figura 4.22 – Curva tensão *versus* deformação: a) formulação 09; b) formulação 10.

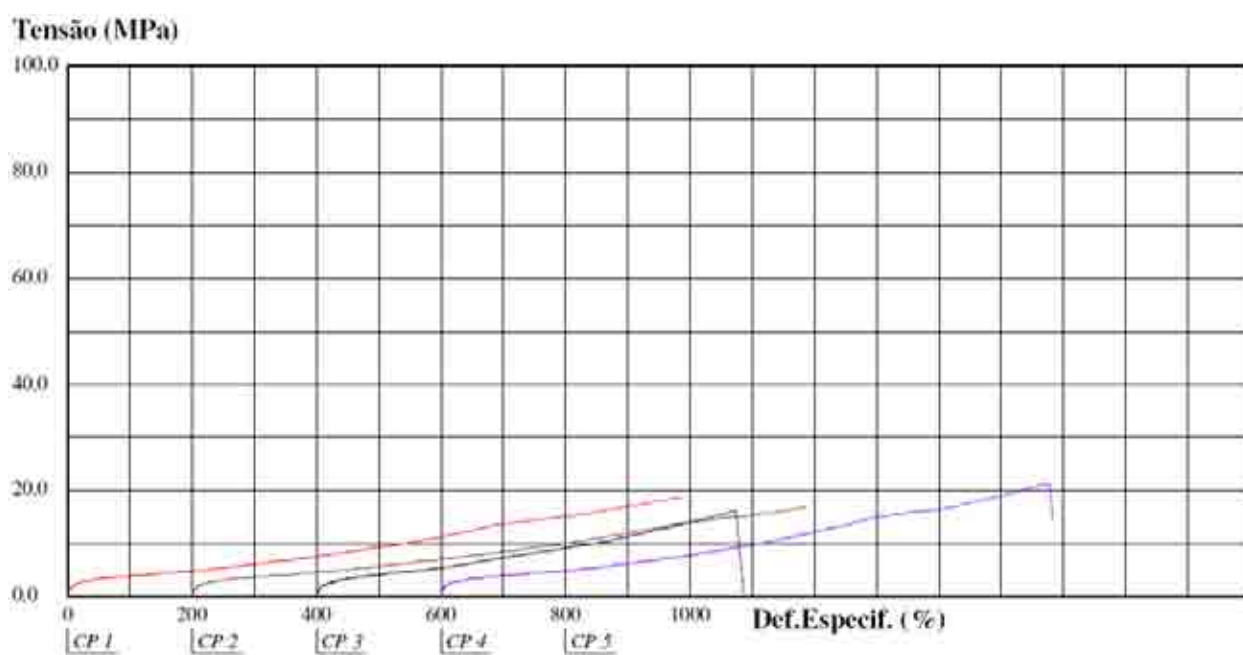


a)

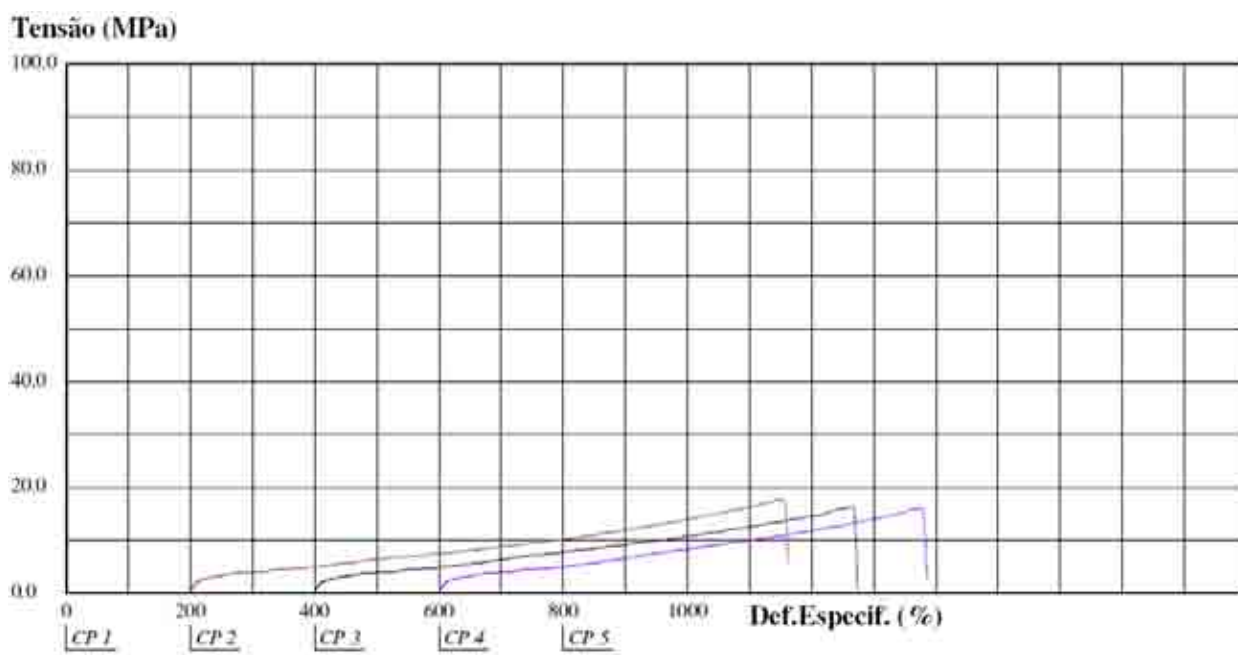


b)

Figura 4.23 – Curva tensão versus deformação: a) formulação 11; b) formulação 12.

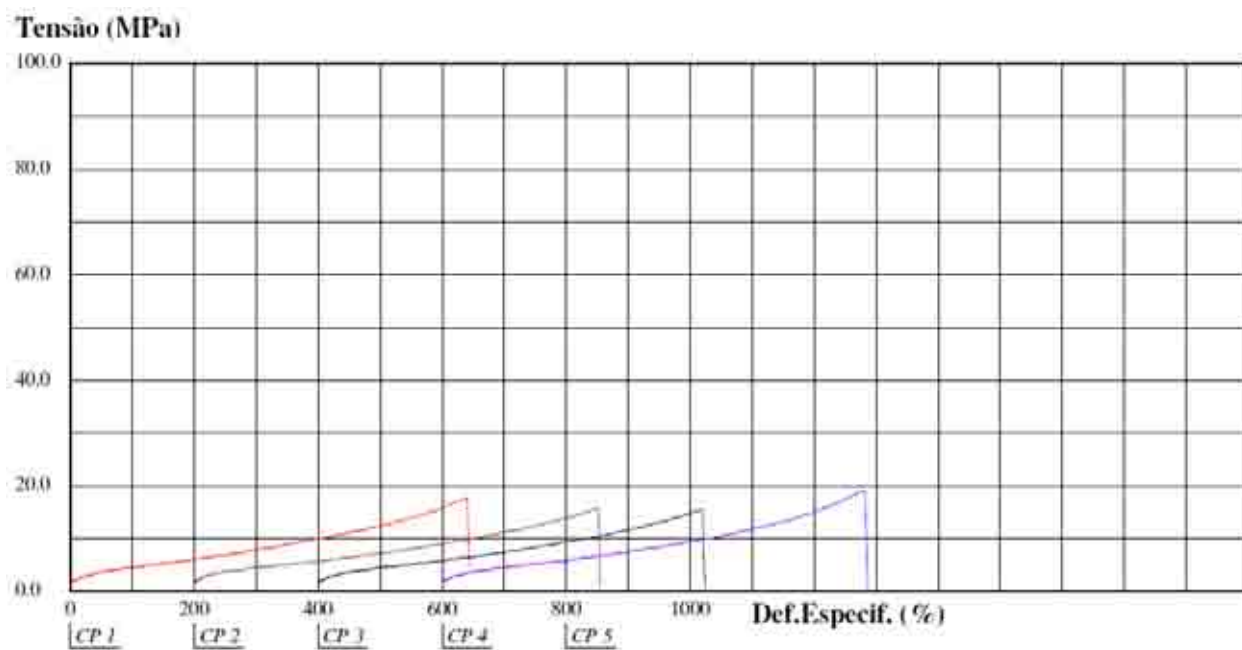


a)

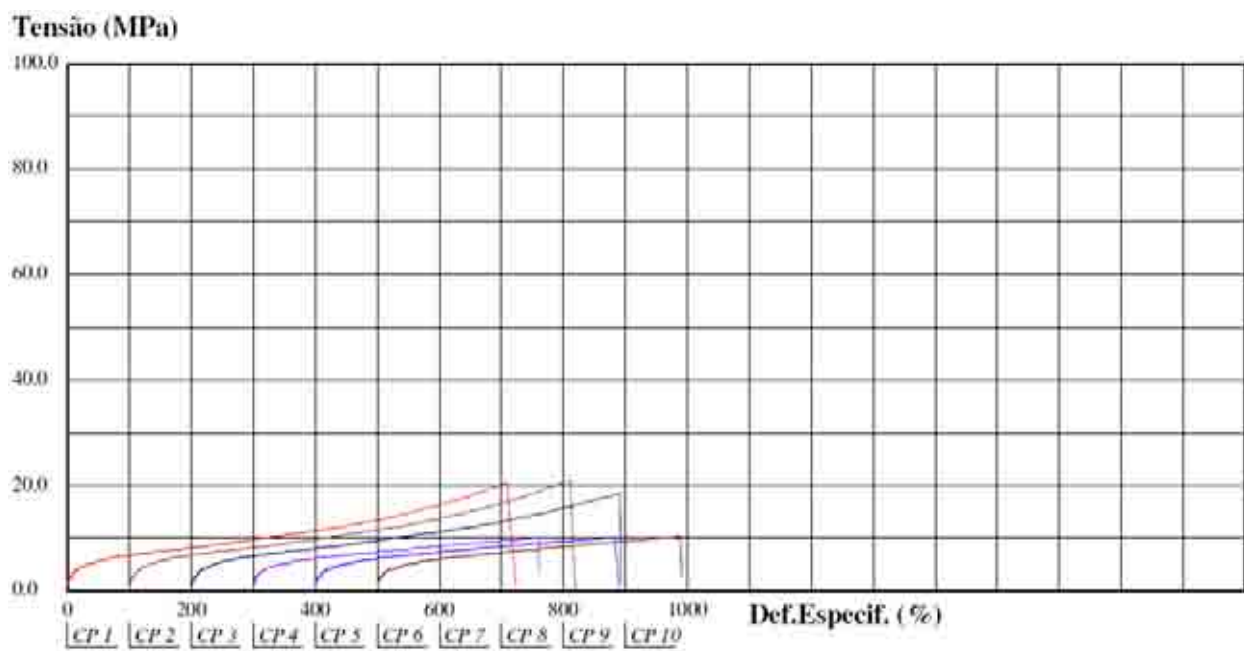


b)

Figura 4.24 – Curva tensão *versus* deformação: a) formulação 13; b) formulação 14.

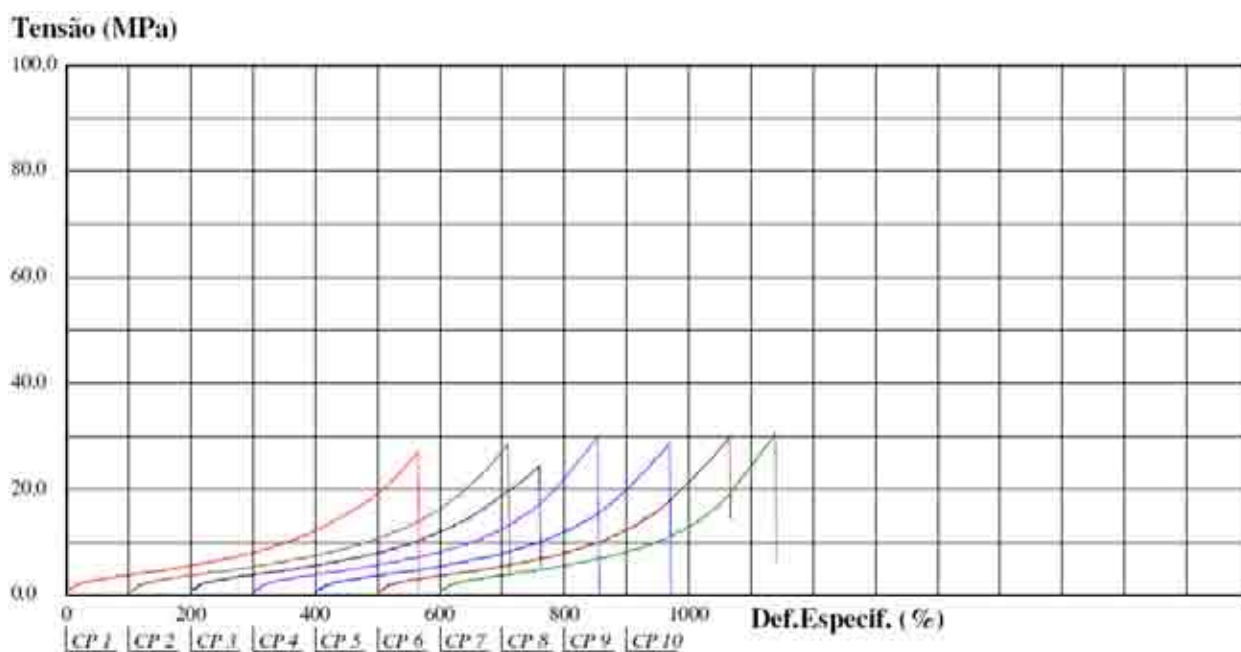


a)

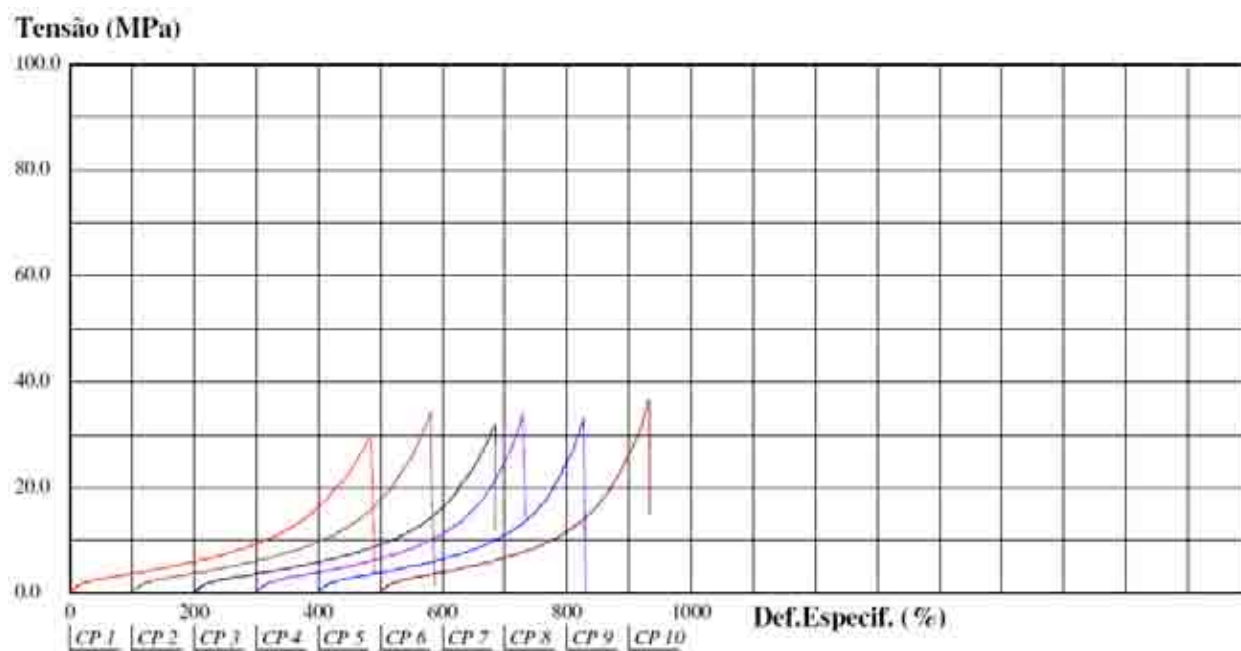


b)

Figura 4.25 – Curva tensão *versus* deformação: a) formulação 15; b) formulação 16.



a)



b)

Figura 4.26 – Curva tensão *versus* deformação: a) formulação 17; b) formulação 18.

Com a adição do MoS₂ houve materiais sem mudanças significativas na curva tensão *versus* deformação (pares de formulação 3-4, 5-6 e 7-8) e materiais que tiveram alterações significativas (pares de formulação 1-2, 9-10, 11-12, 13-14, 15-16 e 17-18).

4.3.2 – ASTM D-570 – Absorção de Água

A tabela 4.11 apresenta os resultados do teste de absorção de água. Foram realizados dois ensaios para cada amostra com desvio máximo de 4%?. Os resultados mostram que não houve alteração significativa na quantidade de água absorvida pelo PU com a adição do bissulfeto de molibdênio.

Tabela 4.11 – Resultados de absorção de água dos PU's.

Formulação	Absorção (%)	Formulação	Absorção (%)	Formulação	Absorção (%)
1	1,79	7	1,64	13	1,74
2	1,80	8	1,57	14	1,65
3	1,94	9	0,97	15	1,56
4	1,92	10	0,92	16	1,26
5	1,97	11	1,51	17	0,87
6	1,95	12	1,46	18	0,88

4.3.3 – ASTM D-624 – Resistência ao Rasgo

A Tabela 4.12 apresenta os valores médios e desvios do ensaio de resistência ao rasgo. Esses valores também podem ser observados em forma de gráfico de barras na a Figura 4.27.

Tabela 4.12 – Resultado de resistência ao rasgo dos PU's.

Formulação	Resistência ao Rasgo	Formulação	Resistência ao Rasgo	Formulação	Resistência ao Rasgo
	(kN/m)		(kN/m)		(kN/m)
01	80.33±1.00	07	83.57±1.31	13	80.59±1.29
02	78.06±0.61	08	86.29±5.12	14	77.31±6.37
03	68.01±0.42	09	53.34±1.17	15	76.07±1.81
04	68.76±1.19	10	48.99±1.74	16	111.21±14.37
05	74.36±1.26	11	91.69±1.38	17	70.80±0.40
06	74.51±0.50	12	85.15±1.29	18	69.86±0.32

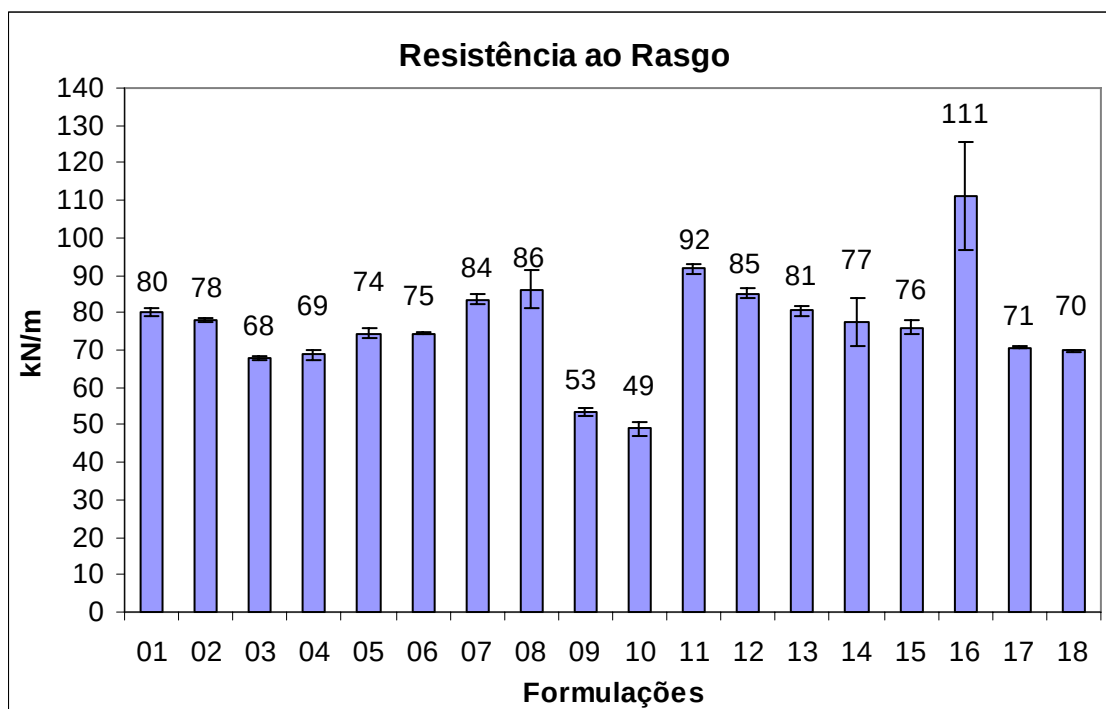


Figura 4.27 – Resistência ao rasgo dos PU's testados.

A resistência ao rasgo é uma propriedade que está diretamente relacionada com os segmentos rígidos do PU e, conseqüentemente, com a dureza do material. Dessa forma, o material que apresentou maior resistência ao rasgo foi o de maior dureza e o material que apresentou menor resistência ao rasgo foi o de menor dureza.

A adição de bissulfeto de molibdênio não resultou em alterações significativas na resistência ao rasgo, exceto na formulação 16, que apresentou um aumento de 4 pontos na dureza Shore A, justificando dessa forma o aumento na resistência ao rasgo.

4.3.4 – ASTM D-792 – Densidade

A tabela 4.13 apresenta os resultados do teste de densidade, que por não apresentar grandes variações, foi realizado apenas um ensaio.

Tabela 4.13 – Densidade dos PU's.

Formulação	Densidade (g/cm³)	Formulação	Densidade (g/cm³)	Formulação	Densidade (g/cm³)
1	1,065	7	1,099	13	1,040
2	1,069	8	1,099	14	1,043
3	1,119	9	1,145	15	1,054
4	1,124	10	1,147	16	1,060
5	1,079	11	1,121	17	1,163
6	1,082	12	1,123	18	1,166

Os resultados mostram que não houve alteração significativa na densidade dos PU's com a adição do bissulfeto de molibdênio.

4.3.5 – ASTM D-2240 – Dureza

A tabela 4.14 apresenta os resultados de dureza Shore A para os materiais testados (média de três ensaios). Ressalta-se aqui, que os desvios em relação à média foram iguais a zero ou próximo desse valor. A formulação 16 foi a única que apresentou uma diferença significativa de dureza pela adição do MoS₂, com um aumento de 4 pontos em relação à formulação 15 (original). Todavia, a norma ASTM D-2000 estabelece que essa diferença é aceitável (variação permitida: ± 5 Shore).

Tabela 4.14 – Dureza Shore A dos PU's.

Formulação	Dureza	Formulação	Dureza	Formulação	Dureza
1	85	7	84	13	85
2	84	8	85	14	85
3	87	9	82	15	86
4	87	10	82	16	90
5	85	11	87	17	82
6	85	12	87	18	82

4.3.6 – DIN 53512 – Resiliência

A Tabela 4.15 e a Figura 4.28 apresentam os resultados do ensaio de resiliência com três medições cada. Os desvios em relação à média foram iguais a zero ou próximo desse valor.

Tabela 4.15 – Resultado de resiliência dos PU's.

Formulação	Resiliência (%)	Formulação	Resiliência (%)	Formulação	Resiliência (%)
1	56	7	52	13	60
2	54	8	51	14	60
3	30	9	10	15	57
4	30	10	10	16	61
5	50	11	37	17	39
6	50	12	37	18	39

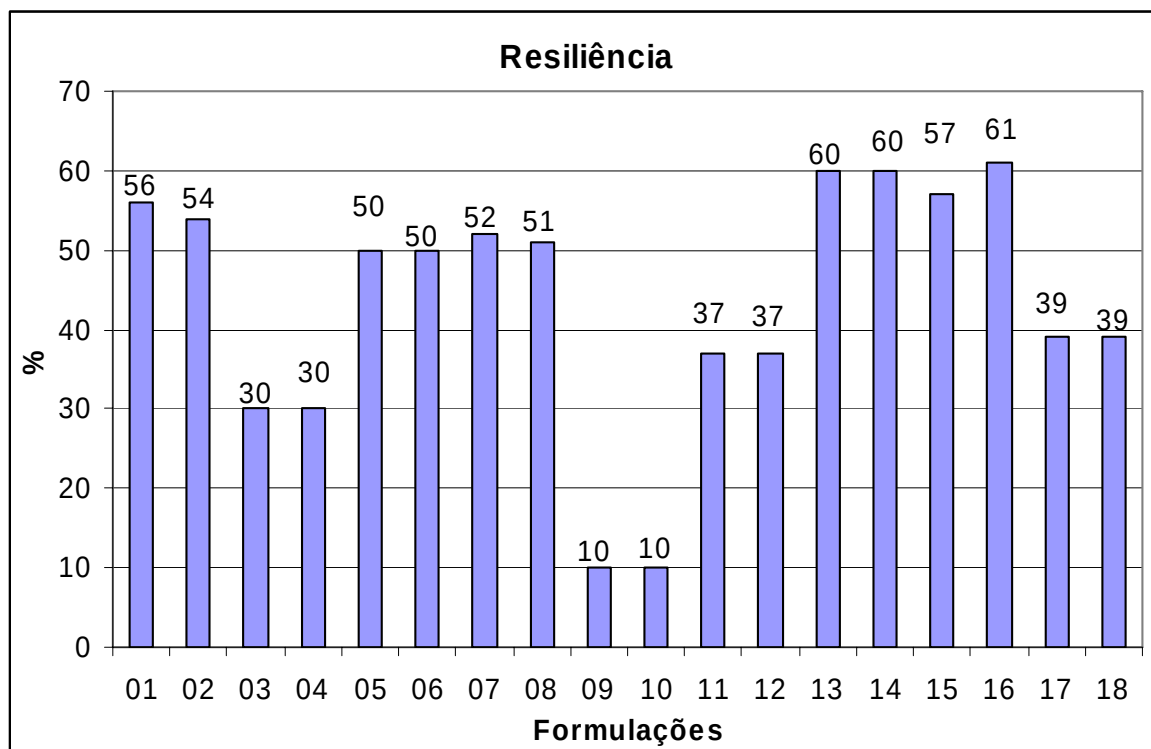


Figura 4.28 – Resiliência dos PU's.

Observando os valores de resiliência e temperatura de transição vítrea (T_g), percebe-se uma relação inversamente proporcional entre essas duas propriedades. Materiais com menor T_g têm maior resiliência, enquanto materiais com maior T_g têm menor resiliência. Esses resultados são esperados, pois a T_g mostra a temperatura em que há mobilidade das moléculas e a resiliência é a capacidade do material devolver a energia aplicada a ele durante uma deformação. A Figura 4.29 mostra essa correlação.

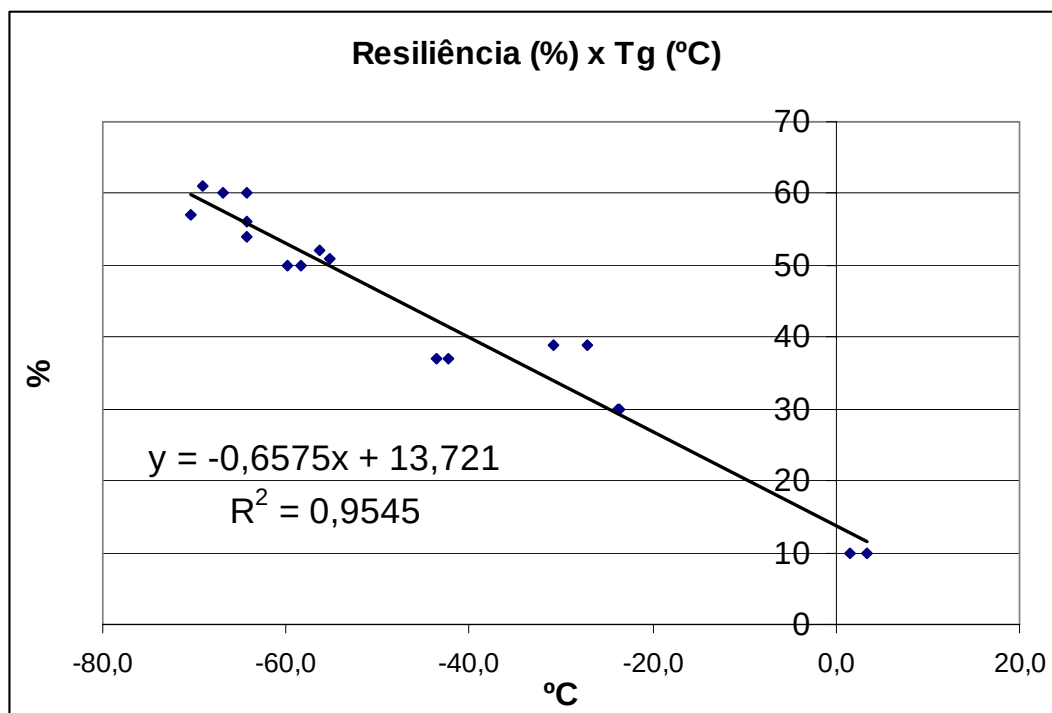


Figura 4.29 – Correlação entre resiliência e temperatura de transição vítrea (T_g).

4.3.7 – Fratura Frágil

A Figura 4.30 mostra as fraturas frágeis típicas das formulações testadas, após imersão em nitrogênio líquido.

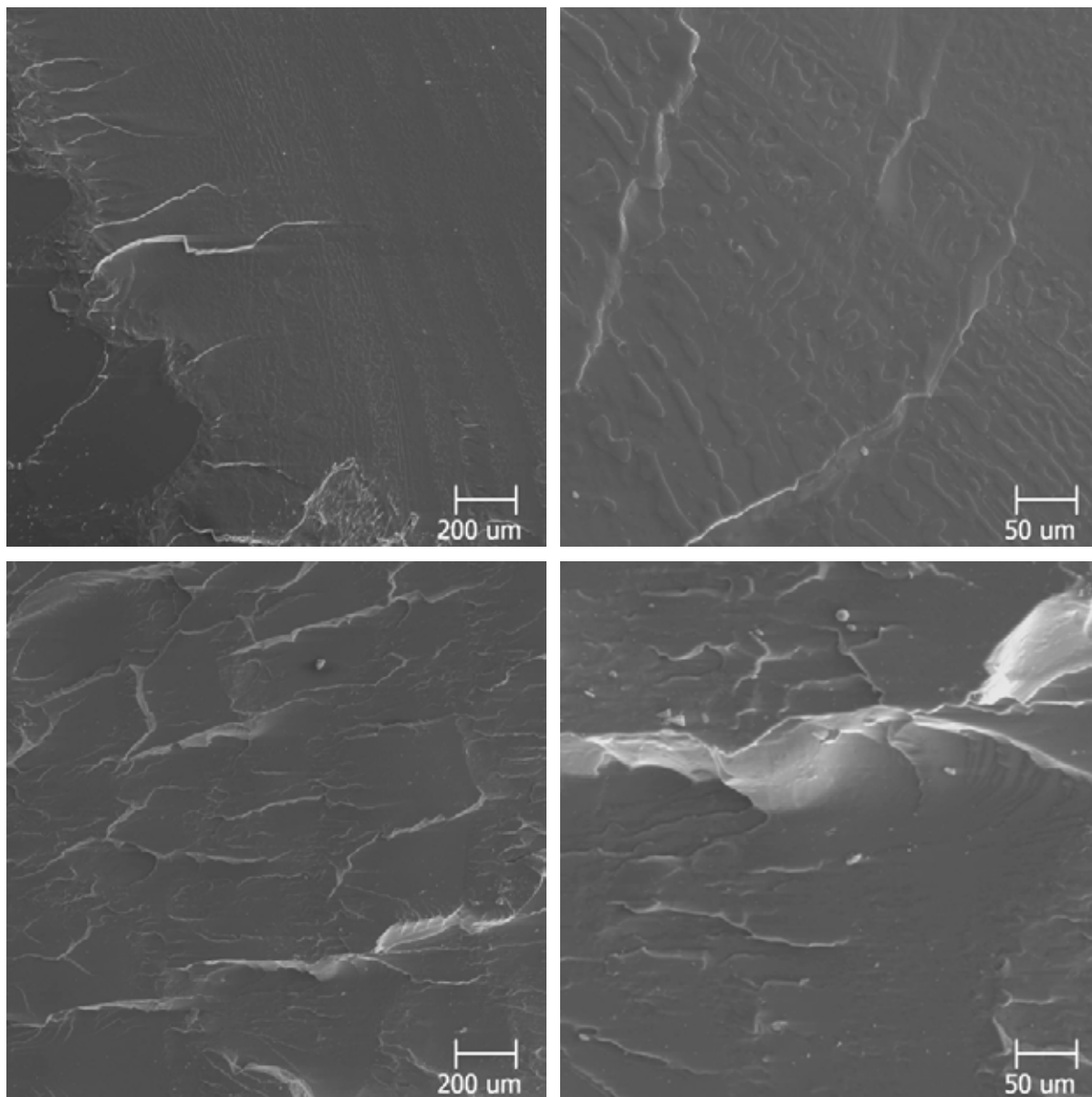


Figura 4.30 – Fraturas frágeis típicas das formulações.

De modo geral, as fraturas frágeis das 18 formulações de PU mostraram comportamentos semelhantes, típicos de fratura frágil de polímeros, com o aparecimento de degraus e ramificações. Não houve ocorrência de porosidades e trincas, garantindo assim a uniformidade dos PU's. Isso foi verificado, tanto para os PU's sem lubrificante, como para os com lubrificante. As fraturas frágeis de todas as formulações são mostradas no Anexo C.

4.4 – Ensaios de Desgaste Abrasivo

Nas seções seguintes são apresentados os resultados dos ensaios de desgaste abrasivo executados conforme norma DIN 53.516, bem como os realizados no Simulador de Interações Mecânico-Marítimo em Calhas (SIMMC).

4.4.1 – Desgaste Abrasivo Conforme DIN 53.516

Os resultados de desgaste abrasivo conforme a norma DIN 53.516 são apresentados na Tabela 4.16. Esses mesmos resultados são apresentados na forma gráfica na Figura 4.31.

Tabela 4.16 – Resultados de ensaio de desgaste abrasivo conforme DIN 53.516.

Formulação	Desgaste Abrasivo	Desvio-padrão
	(mm ³)	
1	54	4,83
2	58	5,12
3	158	8,29
4	178	16,87
5	99	3,30
6	89	4,12
7	62	1,91
8	58	3,00
9	148	8,85
10	156	8,30
11	78	1,15
12	76	1,89
13	72	1,91
14	55	1,15
15	99	3,59
16	70	2,22
17	63	3,40
18	56	2,83

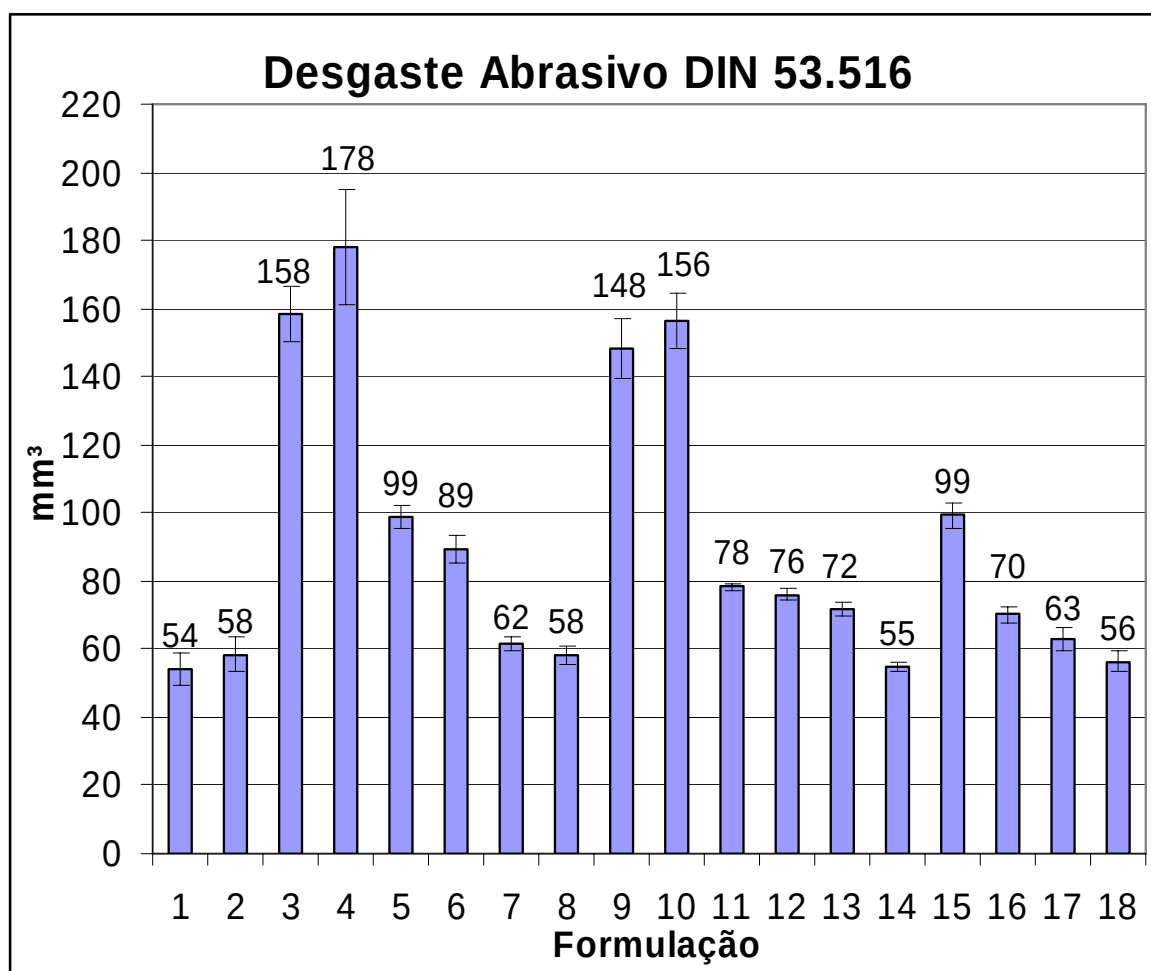


Figura 4.31 – Perda de massa medida nos ensaios de desgaste abrasivo segundo a norma DIN 53.516 dos PU's testados.

Da Figura 4.31 nota-se, que as formulações 1 e 2 apresentaram um desempenho semelhante com relação à perda de massa no desgaste abrasivo DIN 53.516, considerados os respectivos desvios-padrão. De forma semelhante se comportaram os pares 3-4, 7-8, 9-10, 11-12 e 17-18. Nos demais pares, as amostras com bissulfeto de molibdênio apresentaram uma redução na perda de massa. Comparando-se esses resultados com o do material utilizado atualmente na proteção de linhas flexíveis (referência), que no trabalho de MORAES (2005) teve uma perda de massa de 114,5 mm³, os únicos materiais que tiveram um desempenho inferior foram as formulações 3-4 e 9-10.

Essas duas formulações possuem segmentos flexíveis produzidos com o poliálcool poliéter polioxipropileno glicol (PPG) e são, normalmente, chamados de poliuretanos de média *performance*, pois sua estrutura polimérica possui algumas cadeias monofuncionais e, por isso, sua funcionalidade é diferente de 2,0. É muito importante para a qualidade do elastômero de poliuretano, que ele possua todas as matérias-primas básicas com funcionalidade igual a 2,0.

Os PU's de baixa *performance* são os produzidos com óleo de mamona e polibutadieno (materiais não utilizados nesse trabalho).

Os demais PU's testados nesse trabalho têm perdas de massa semelhantes, mas essas perdas são significativamente inferiores à medida no material de referência (ver Figura 4.31).

4.4.2 – SIMMC (Simulador Marítimo Mecânico em Calhas)

Os resultados de desgaste abrasivo realizados no SIMMC são apresentados na Tabela 4.17. Esses resultados são apresentados na forma gráfica na Figura 4.32 em massa (mg/ciclo) e na Figura 4.33 em volume (mm³/ciclo). Todos os ensaios foram realizados à temperatura de 4°C, à exceção da formulação de número 9, que apresentou um comportamento vítreo nessa temperatura. Isso se deve ao fato de que essa amostra tem uma Tg relativamente alta, como mostrado nas seções anteriores (Tg = 3,3 °C). Assim, as amostras referentes a esse material foram testadas à temperatura ambiente a título de comparação com os demais materiais. Já os corpos de prova da formulação 10 (idêntica à 9, mas com adição de lubrificante) foram ensaiados normalmente à temperatura de 4 °C, pois esses apresentaram uma Tg na faixa de 1,6 °C.

Tabela 4.17 – Taxas de desgaste médias obtidas nos ensaios SIMMC; ensaios realizados a 4 °C, com exceção da formulação de número 9, que foi testada à temperatura ambiente.

Formulação	Desgaste (mg/ciclo)	Desvio Padrão	Desgaste (mm ³ /ciclo)	Desvio Padrão
1	4,94	2,89	4,64	2,72
2	12,83	2,76	12,00	2,59
3	40,38	0,68	36,09	0,60
4	29,76	7,74	26,48	6,89
5	1,88	0,48	1,74	0,44
6	5,31	2,22	4,91	2,05
7	3,15	0,66	2,87	0,60
8	1,46	2,98	1,33	2,71
9	150,78	54,04	131,69	47,20
10	68,86	2,94	60,03	2,57
11	13,47	2,51	12,02	2,24
12	17,85	4,44	15,89	3,95
13	7,92	1,28	7,62	1,24
14	2,50	1,58	2,40	1,52
15	19,82	2,98	18,80	2,83
16	3,07	1,69	2,90	1,60
17	0,55	0,22	0,47	0,19
18	7,76	2,15	6,66	1,84

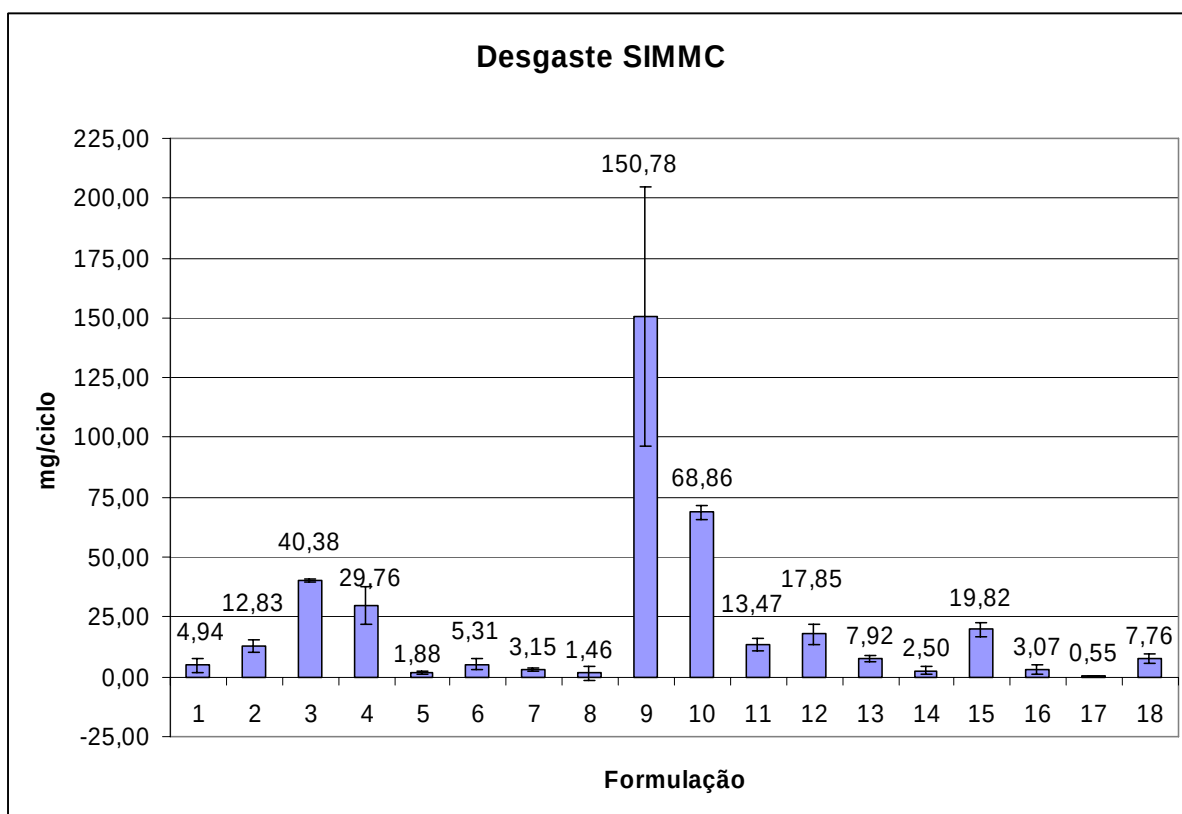


Figura 4.32 – Perda de massa nos ensaios desgaste SIMMC.

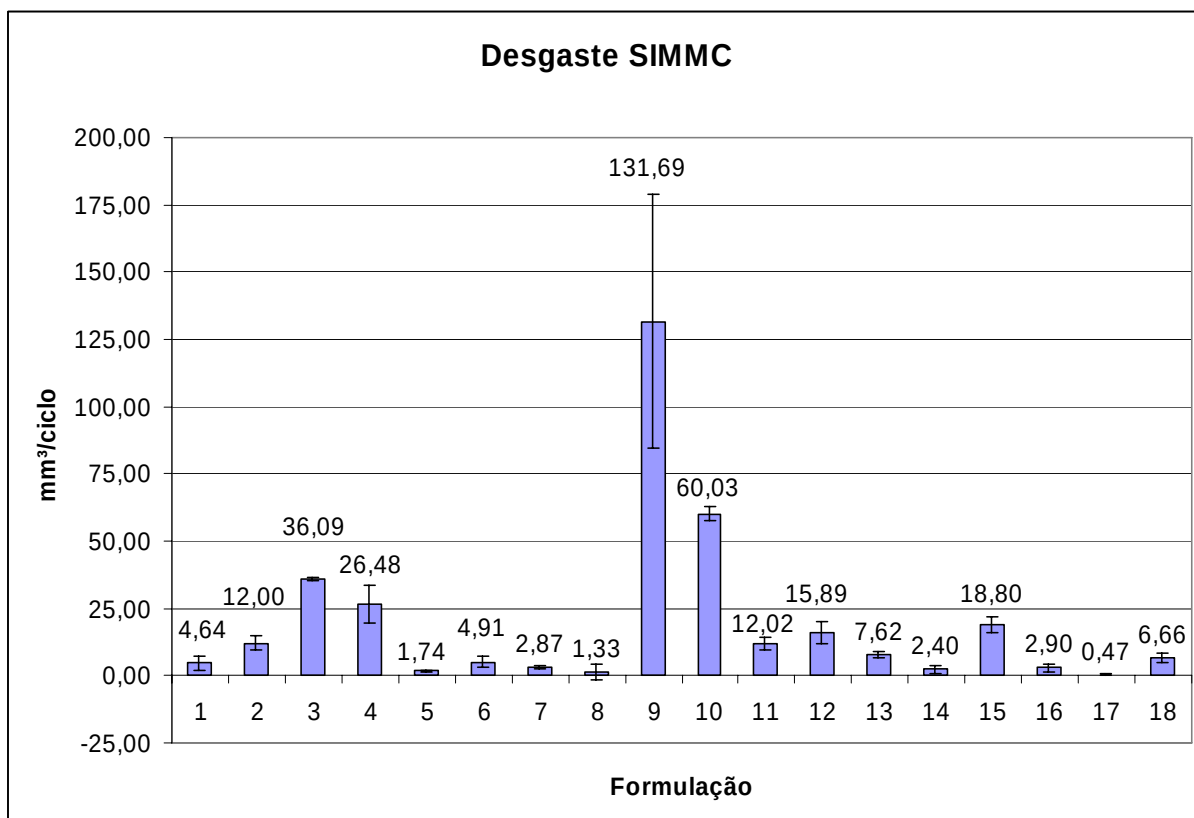


Figura 4.33 – Perda de volume nos ensaios desgaste SIMMC.

A Figura 4.34 apresenta alguns corpos de prova ensaiados com mesmo número de ciclos no SIMMC, onde a formulação 03 (Figura 4.34a) e 04 (Figura 4.34b), à base de isocianato TDI e polioli poliéter PPG curado com MOCA, apresentam um desgaste bastante severo. As formulações 07 (Figura 4.34c) e 08 (Figura 4.34d), por sua vez, apresentaram uma pequena perda de massa. Essas formulações têm como base isocianato MDI e polioli poliéter PTMEG curado com BDO.

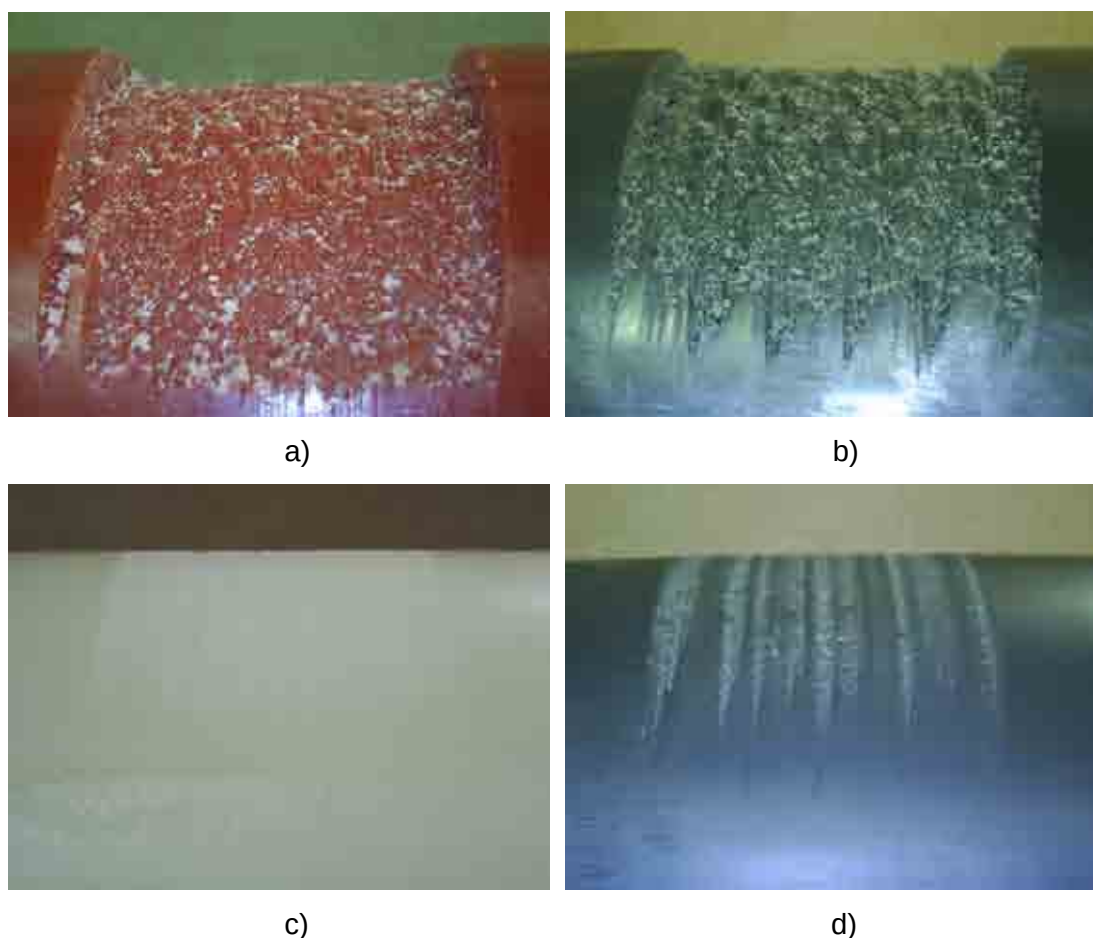


Figura 4.34 – Amostras ensaiadas no SIMMC após 1500 ciclos: a) Formulação 03, b) Formulação 04, c) Formulação 07 e d) Formulação 08.

Diferentemente dos resultados obtidos no ensaio DIN 53.516, em que uma parte dos materiais apresentou uma melhora e outra apresentou resultados iguais com a adição do lubrificante, mas nunca um pior desempenho, nos ensaios realizados no SIMMC, os resultados não apresentaram uma tendência clara. Houve materiais com melhores desempenhos (formulações 3-4, 9-10, 13-14 e 15-16), outros com igual (formulações 7-8 e 11-12) e os demais com piores desempenhos (formulações 1-2, 5-6 e 17-18) em relação à adição do lubrificante. Além disso, em alguns casos, os materiais que tiveram bom desempenho no DIN 53.516,

tiveram um desempenho inferior nos ensaios realizados no SIMMC e vice-versa. Isso mostra que os ensaios de desgaste DIN 53.516 e o ensaio realizado no SIMMC não possuem uma correlação direta. Estes são tribossistemas bem distintos, uma vez que o SIMMC gera eventos de dimensões muito maiores. RAMOS NETO (2003), trabalhando com PUs e outros materiais poliméricos, mostrou que no ensaio DIN 53.516 submerso, o microcorte é o micromecanismo de desgaste predominante. MORAES (2005), por sua vez, trabalhando com PU's, notou que, no SIMMC, há predominância de microtrincas e rompimento por fraturas frágeis.

Das formulações ensaiadas, seis tiveram um ótimo desempenho ao desgaste abrasivo no SIMMC, a saber: 05 (TDI-PTMEG-PPG-MOCA), 07 (MDI-PTMEG-BDO), 08 (MDI-PTMEG-BDO-MoS₂), 14 (PPDI-PTMEG-BDO-MoS₂), 16 (NDI-PTMEG-BDO-MoS₂) e 17 (MDI-PCL-BDO). Nota-se, que nos materiais que apresentaram um melhor desempenho, não há uma tendência por uma matéria-prima específica entre os polióis e isocianatos utilizados, pois entre esses materiais de melhor desempenho há a presença de todas as matérias primas utilizadas nas formulações. Somente as formulações 07 e 08 tiveram um ótimo desempenho, tanto no material com lubrificante quanto no sem lubrificante. A surpresa nesse grupo é a formulação 05, que é uma blenda entre os polióis PTMEG e PPG. O bom desempenho da blenda pode ser explicado pelo fato de terem pesos moleculares diferentes, que produziu segmentos flexíveis atuando de forma diferente (polióis com menor peso molecular têm maior resistência mecânica, polióis com maior peso molecular tem maior resiliência e alongamento).

Assim como no ensaio de desgaste DIN 53.516, as formulações 03 (TDI-PPG-MOCA), 04 (TDI-PPG-MOCA-MoS₂), 09 (MDI-PPG-BDO) e 10 (MDI-PPG-BDO-MoS₂) com segmentos flexíveis a base de PPG apresentaram o pior desempenho no SIMMC. As demais formulações 01 (TDI-PTMEG-MOCA), 02 (TDI-PTMEG-MOCA-MoS₂), 06 (TDI-PTMEG-PPG-MOCA-MoS₂), 11 (MDI-PTMEG-PPG-BDO), 12 (MDI-PTMEG-PPG-BDO-MoS₂), 13 (PPDI-PTMEG-BDO), 15 (NDI-PTMEG-BDO) e 17 (MDI-PCL-BDO-MoS₂) apresentaram um desempenho médio no desgaste realizado no SIMMC.

Comparando-se as propriedades mecânicas desses materiais com ótimo desempenho e médio desempenho, percebe-se que não há diferenças significativas nas propriedades mecânicas. Isso sugere que a resistência ao desgaste produzido no SIMMC é o resultado de um conjunto de fatores, tornando difícil a substituição desse ensaio por outros. Todavia, modelos matemáticos podem ser utilizados, numa tentativa de correlacionar desgaste com outras propriedades, como será visto no final deste capítulo.

A seguir são apresentados fotomicrografias feitas em MEV das amostras após o ensaio de desgaste abrasivo no SIMMC (Figuras de 4.35 a 4.52).

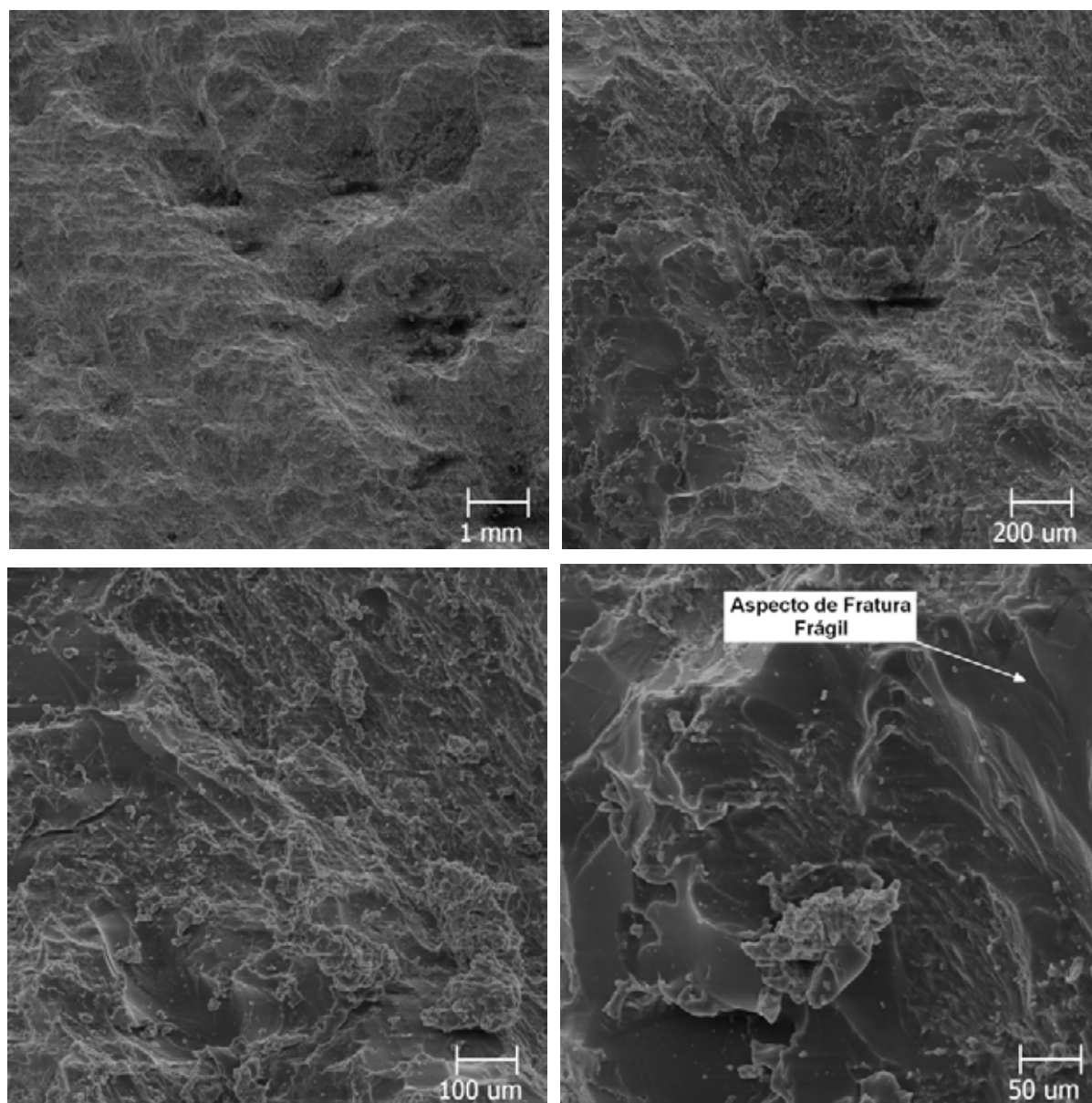


Figura 4.35 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 01 em diferentes ampliações.

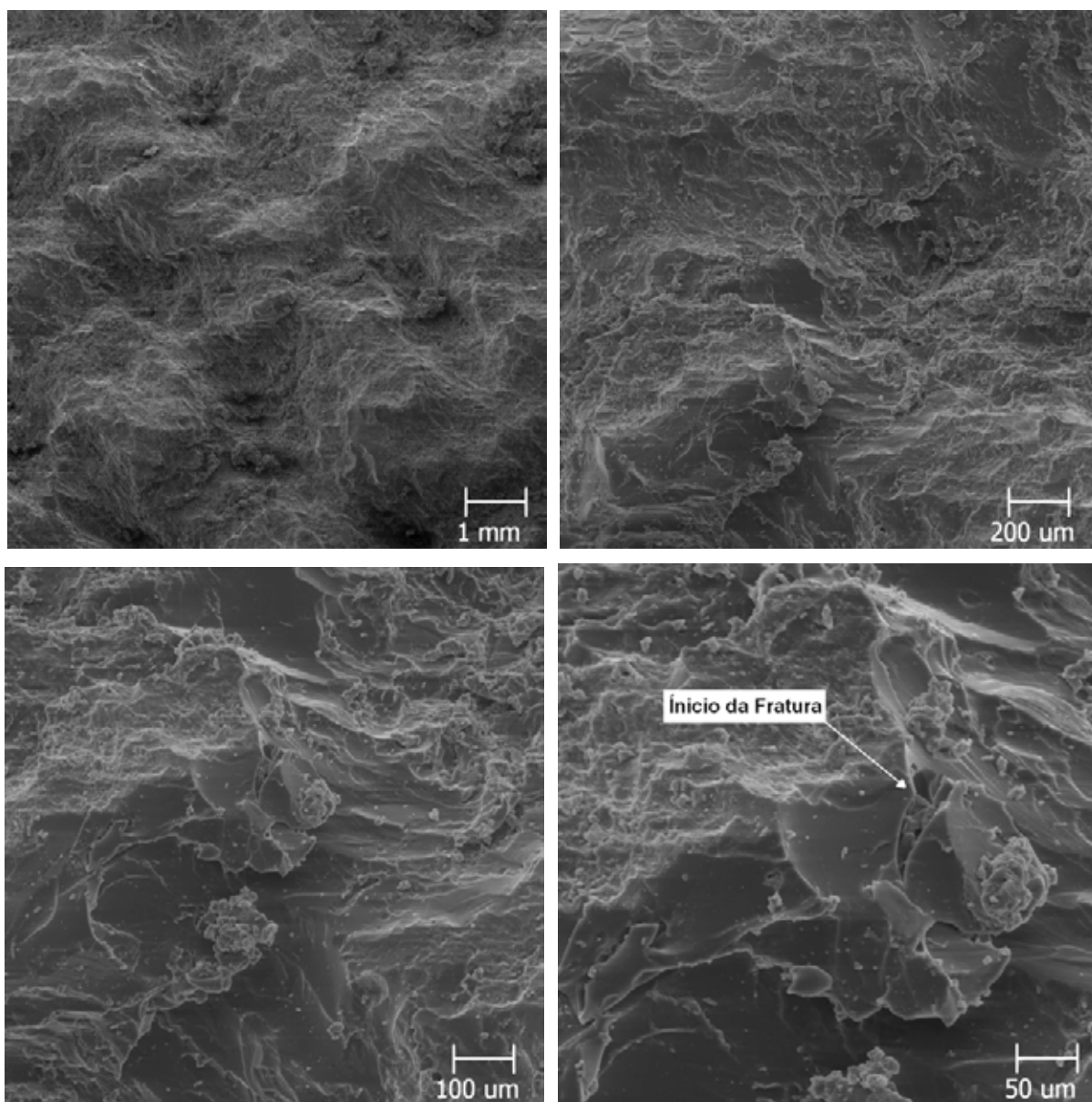


Figura 4.36 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 02 em diferentes ampliações.

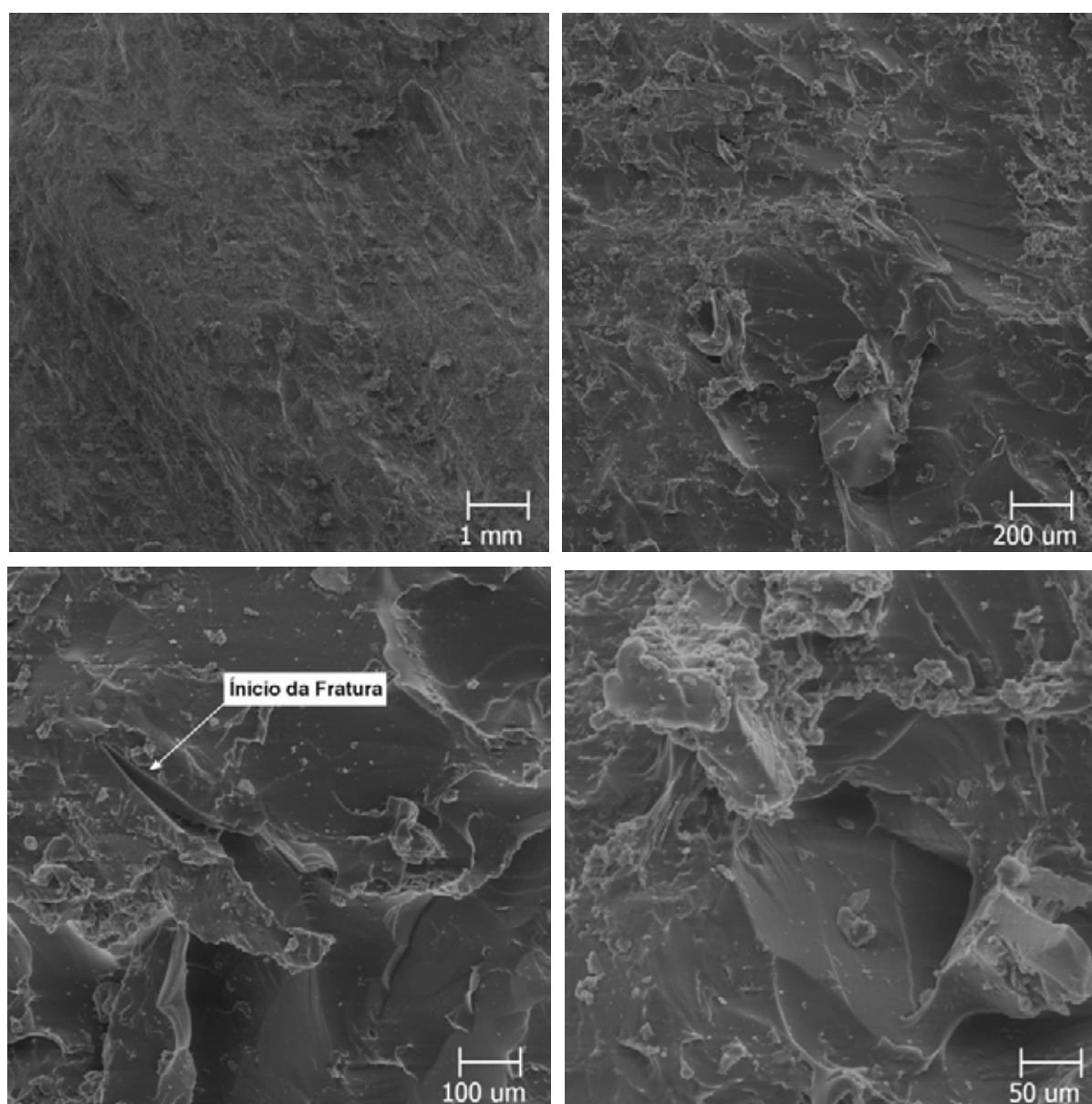


Figura 4.37 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 03 em diferentes ampliações.

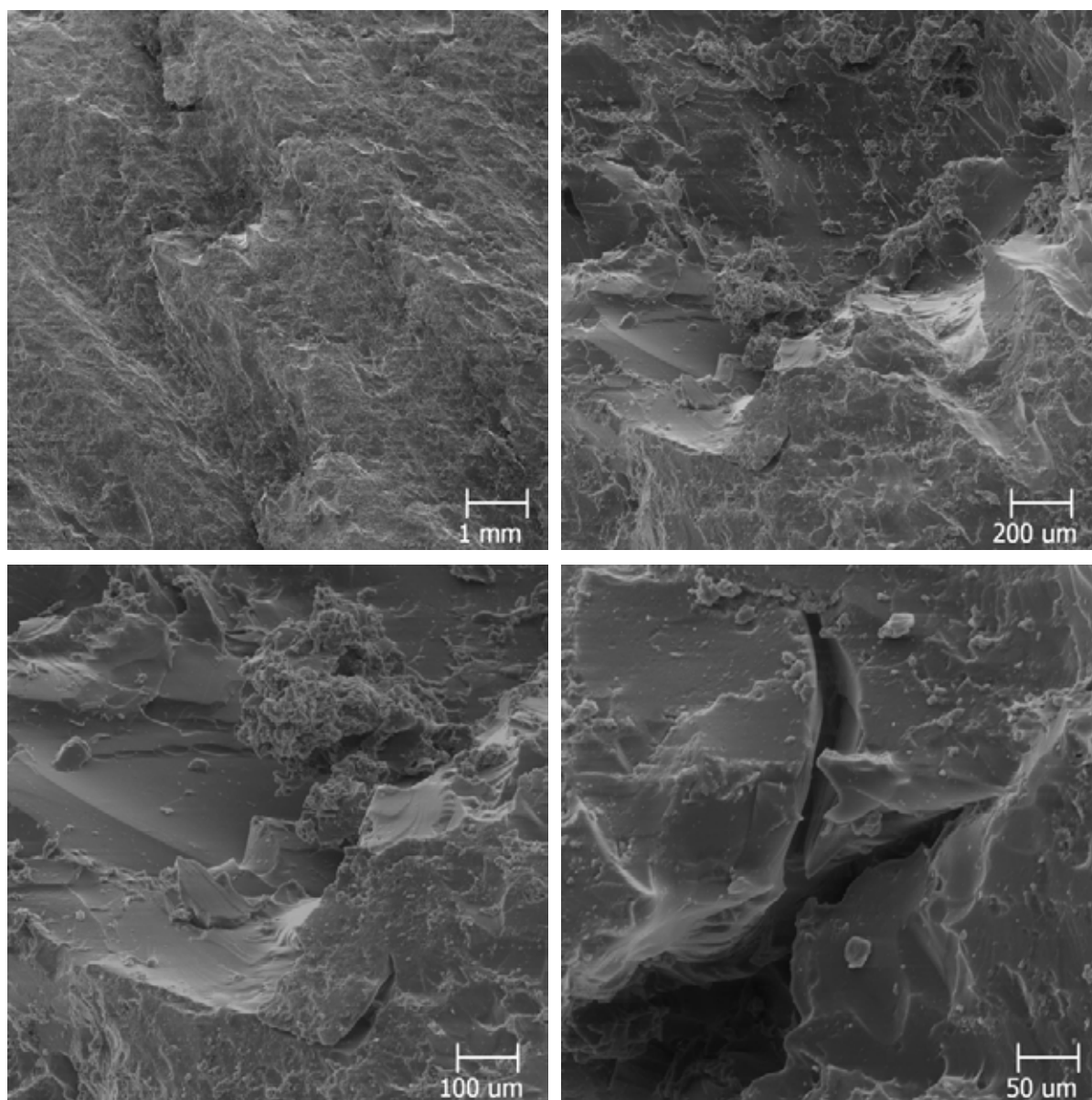


Figura 4.38 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 04 em diferentes ampliações.

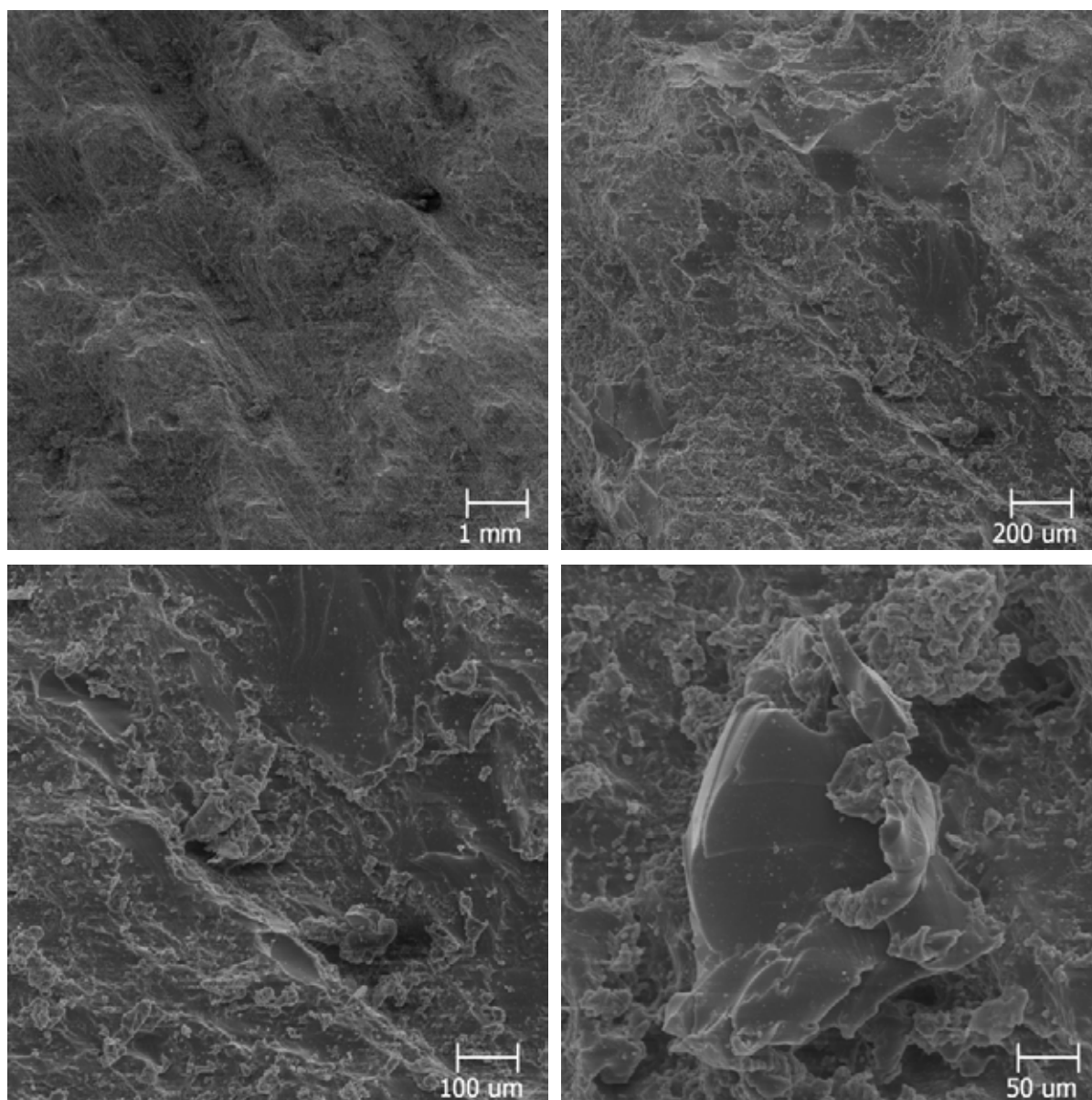


Figura 4.39 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 05 em diferentes ampliações.

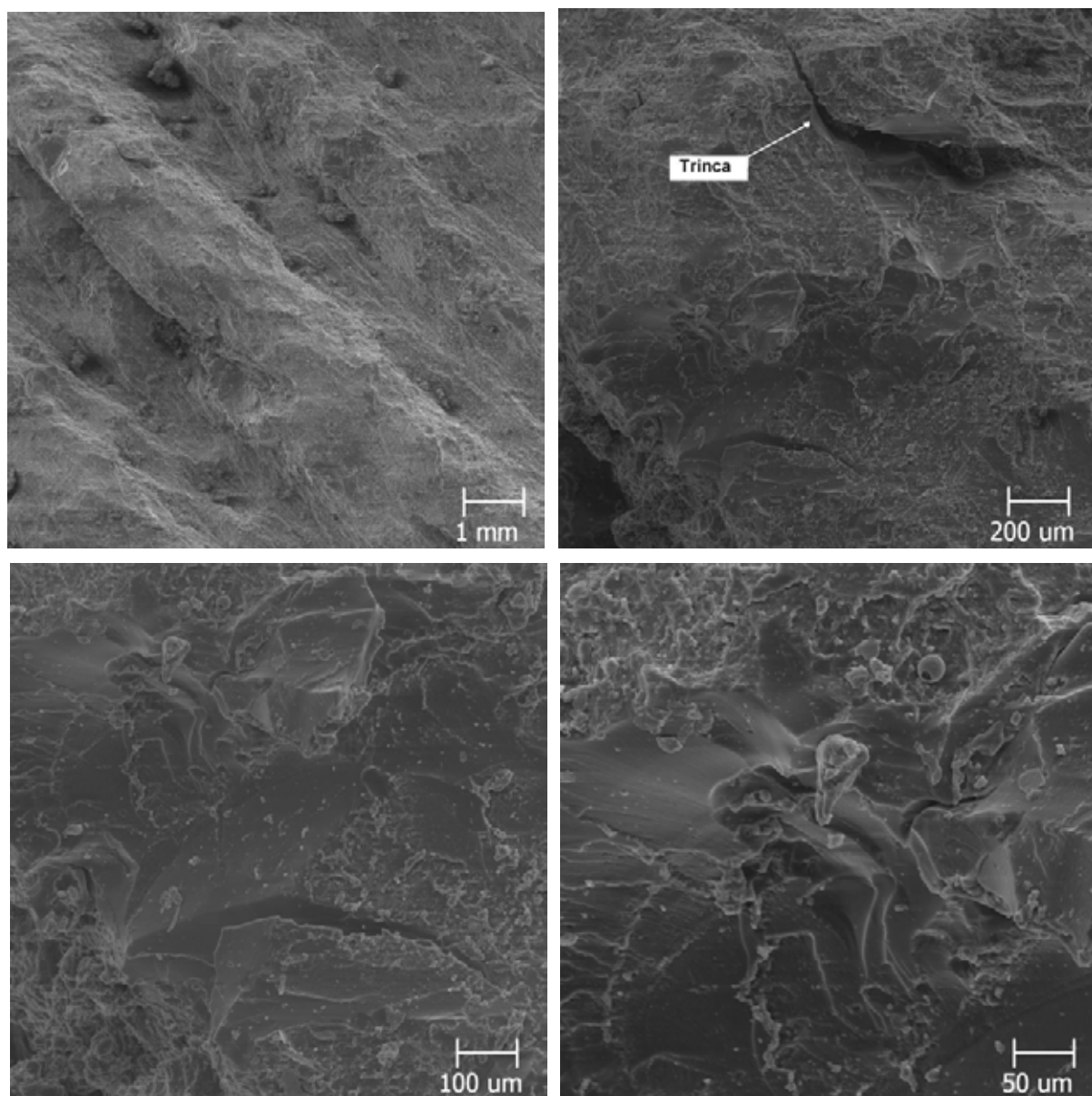


Figura 4.40 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 06 em diferentes ampliações.

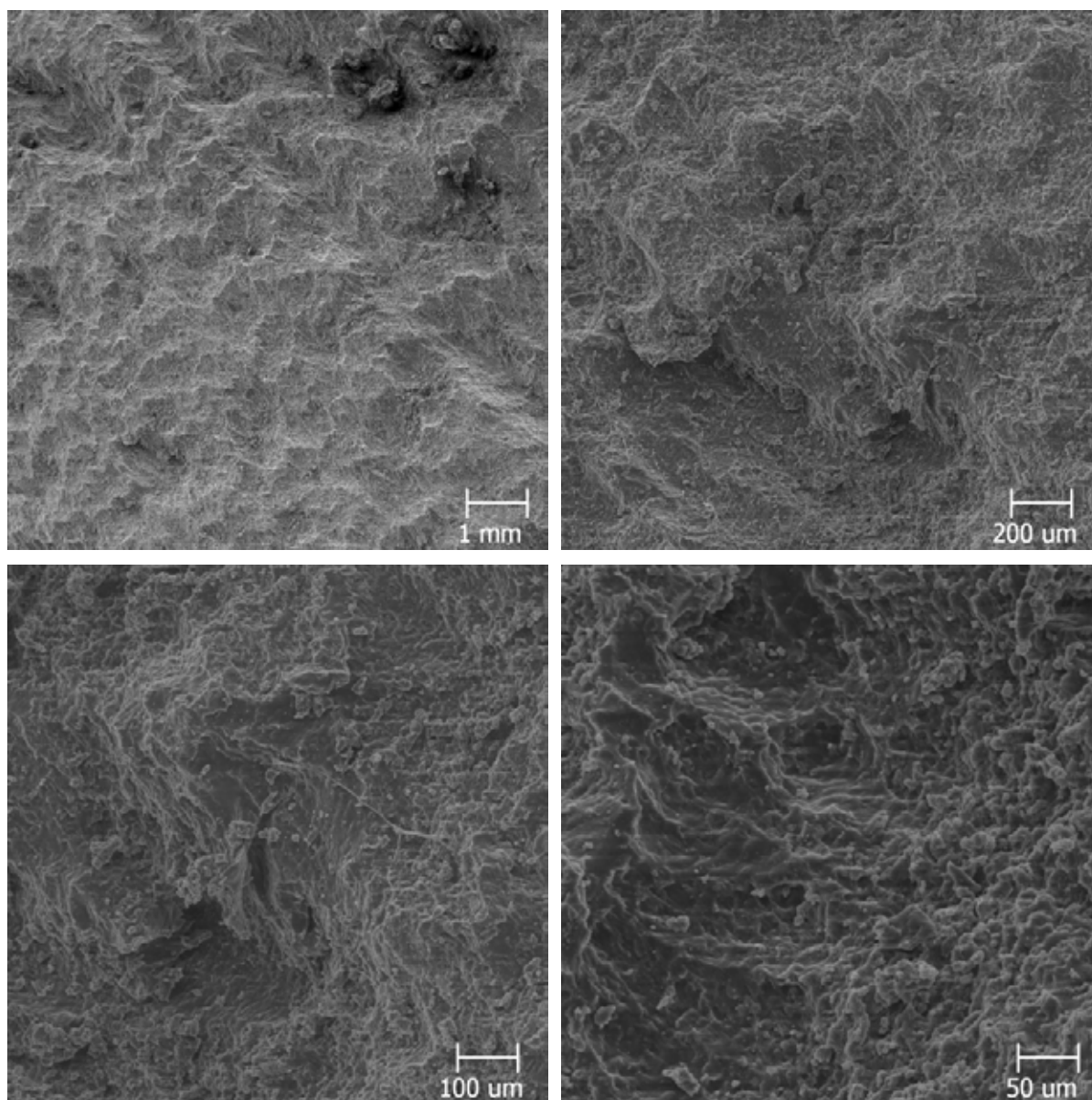


Figura 4.41 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 07 em diferentes ampliações.

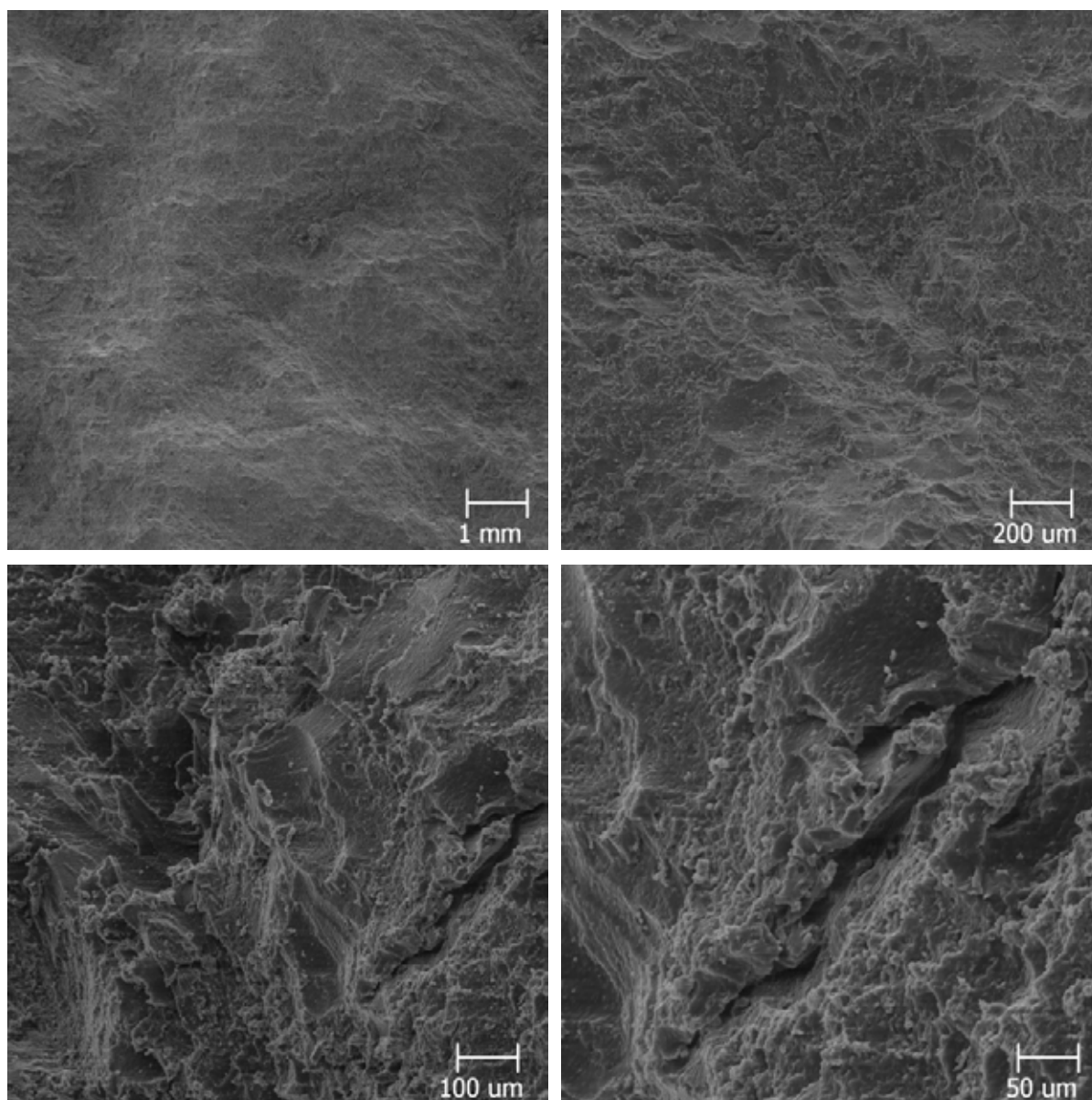


Figura 4.42 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 08 em diferentes ampliações.

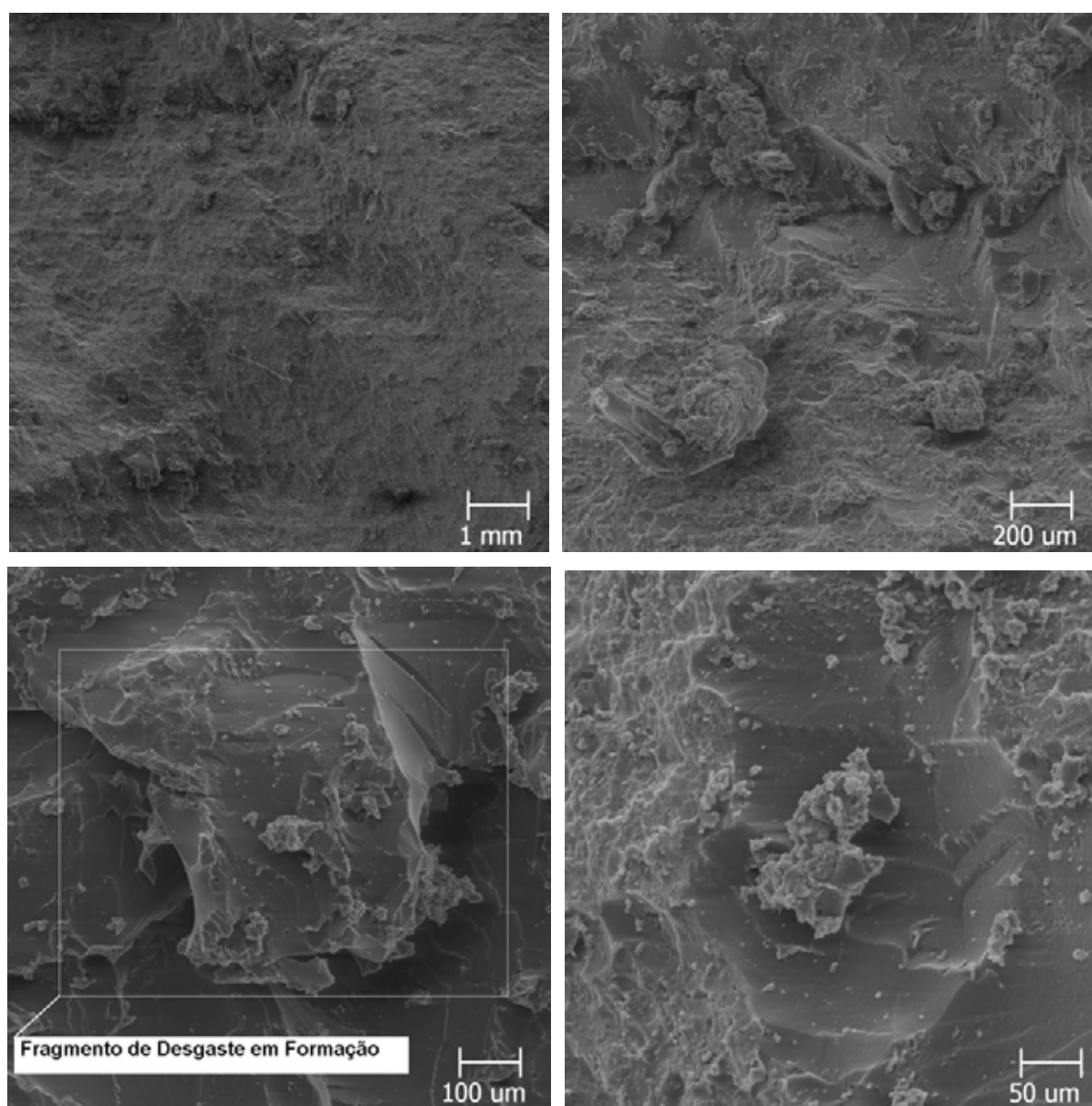


Figura 4.43 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 09: em diferentes ampliações.

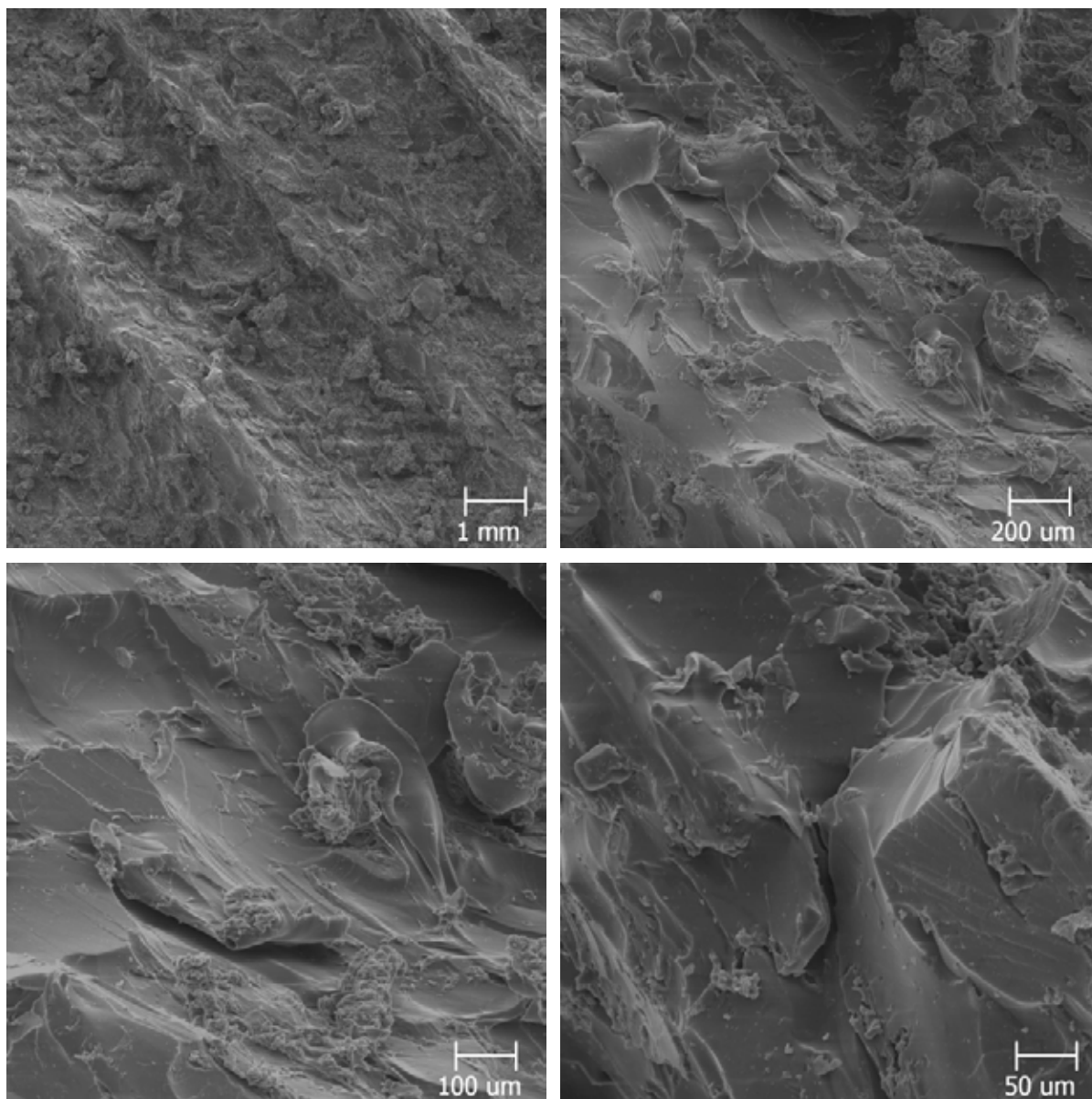


Figura 4.44 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 10 em diferentes ampliações.

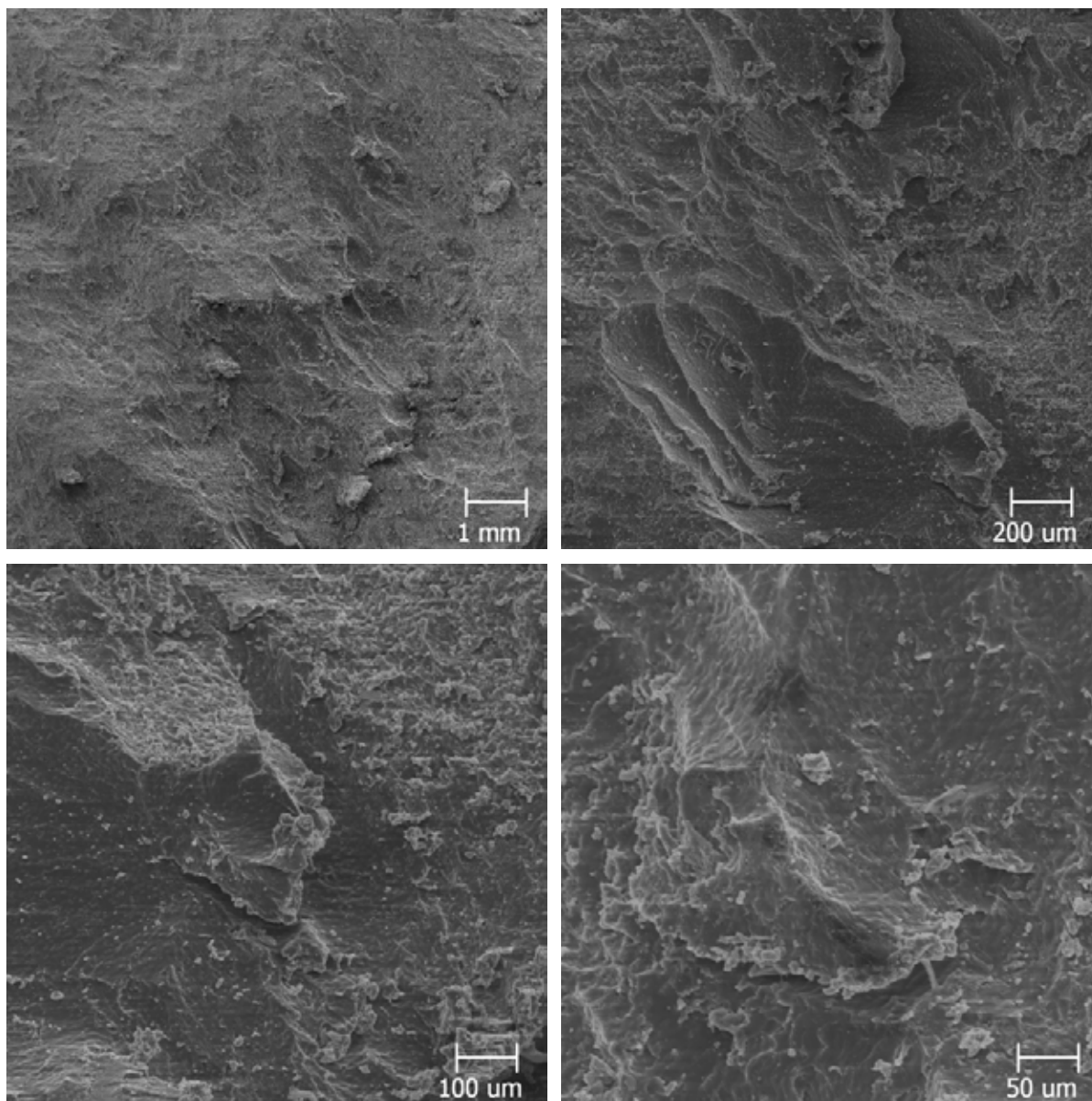


Figura 4.45 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 11 em diferentes ampliações.

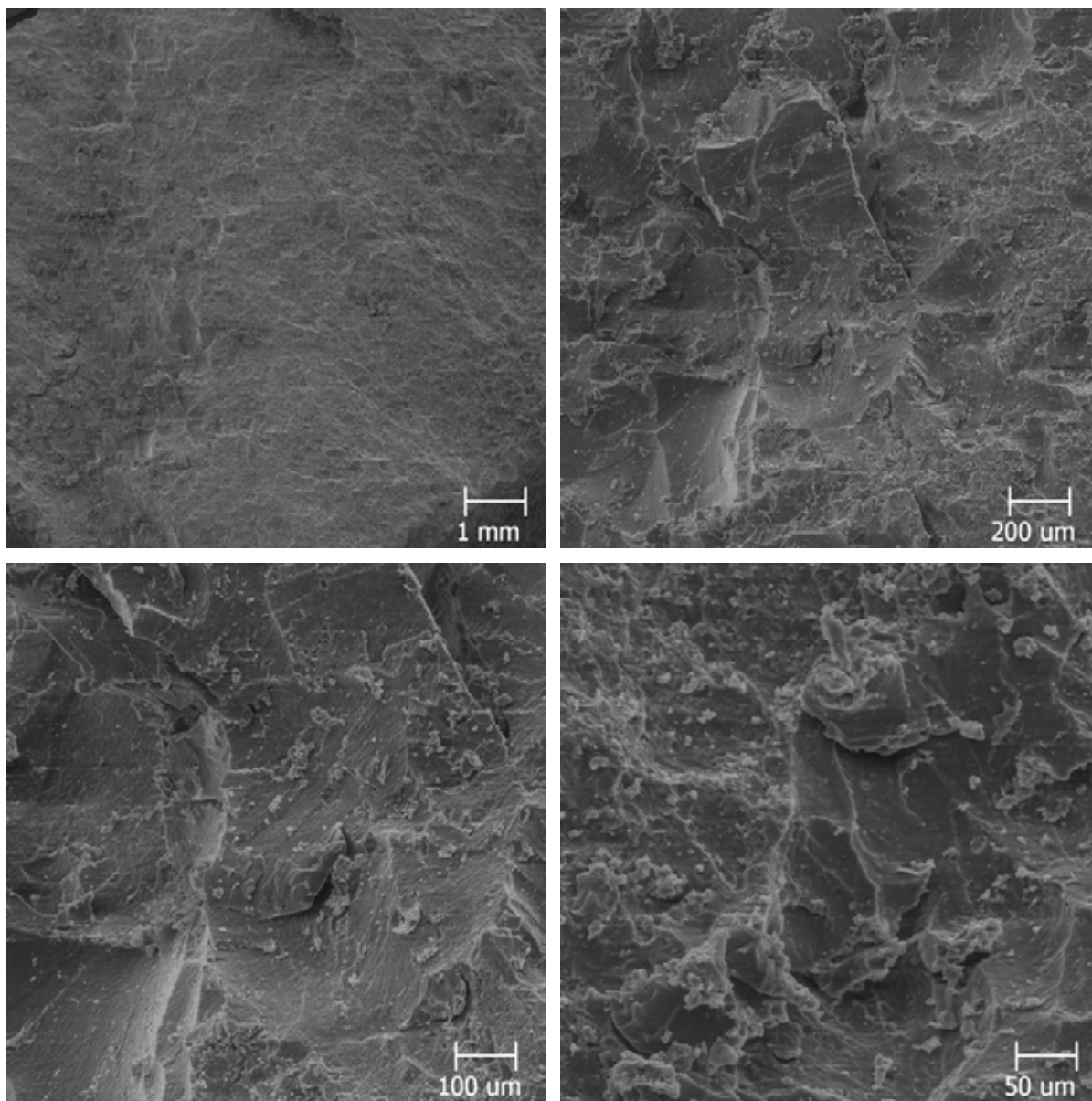


Figura 4.46 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 12 em diferentes ampliações.

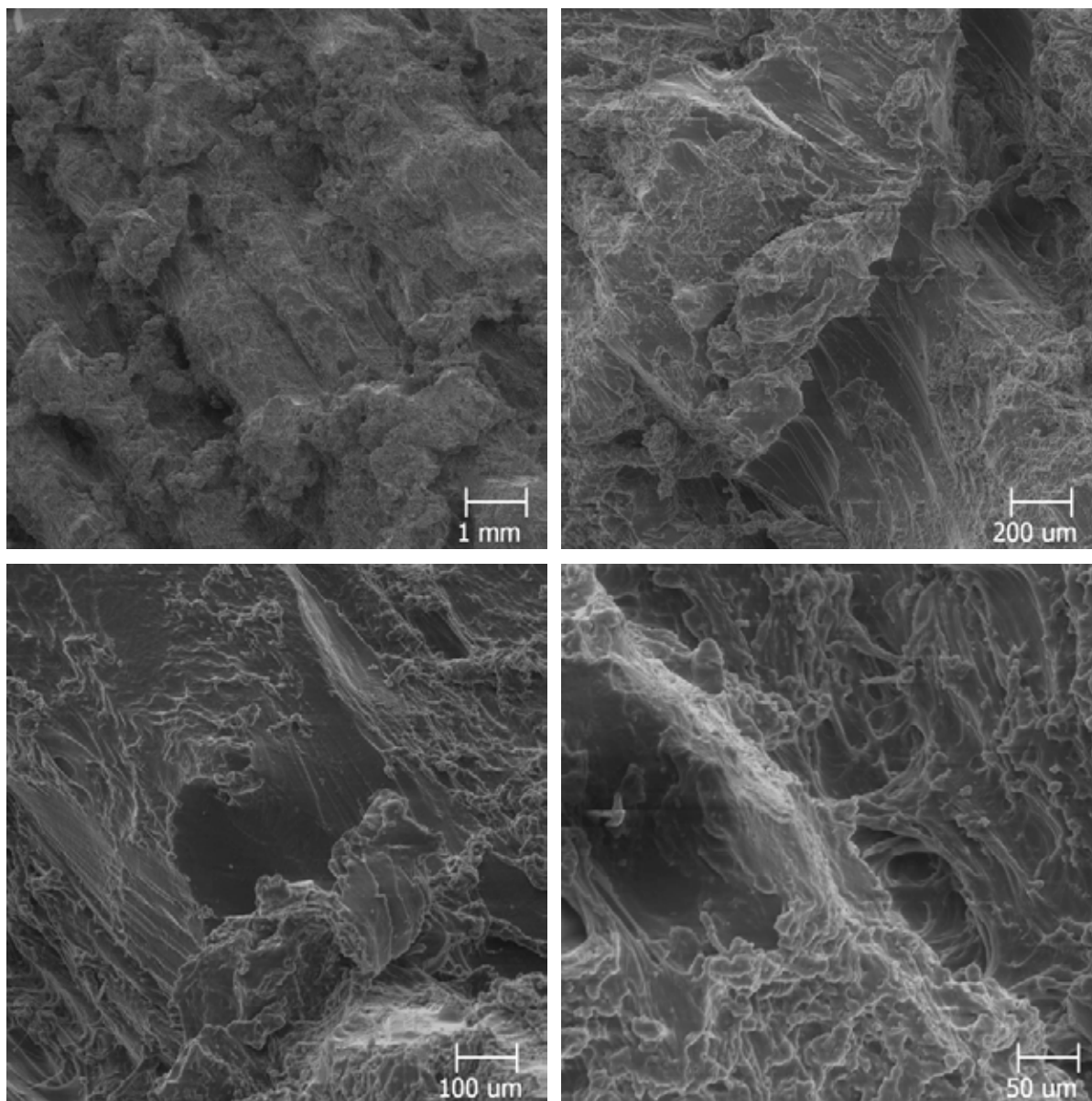


Figura 4.47 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 13 em diferentes ampliações.

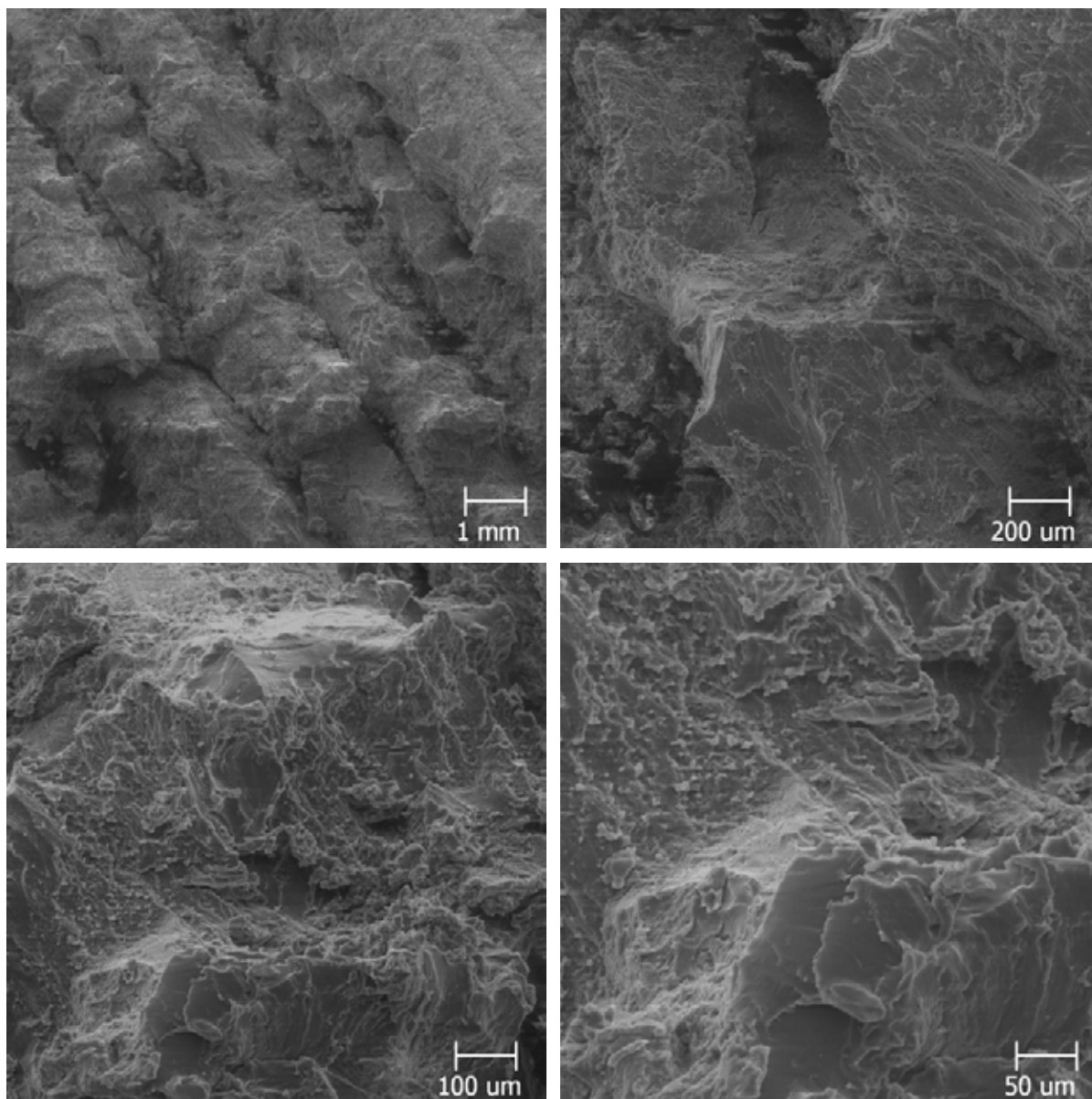


Figura 4.48 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 14 em diferentes ampliações.

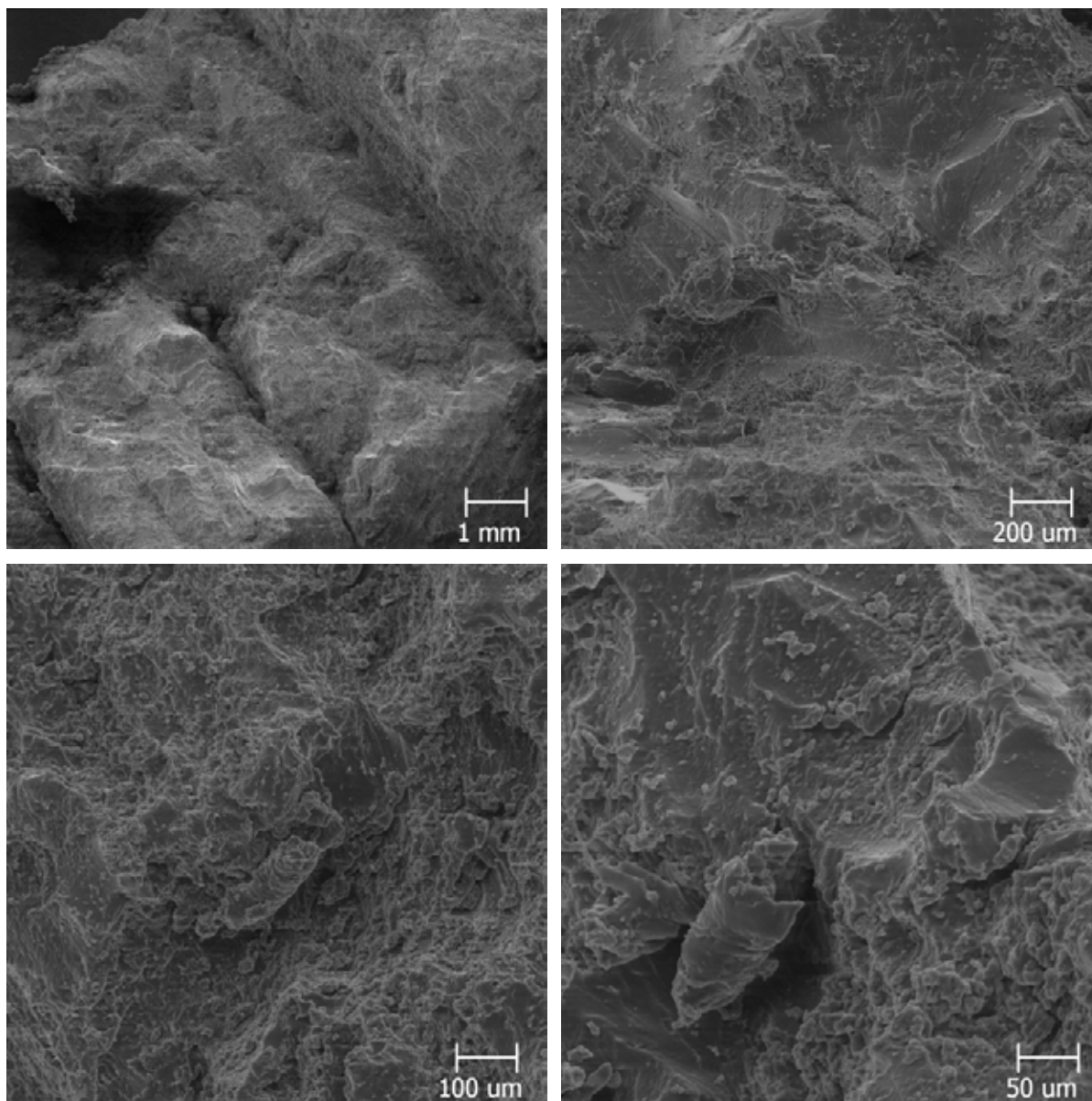


Figura 4.49 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 15 em diferentes ampliações.

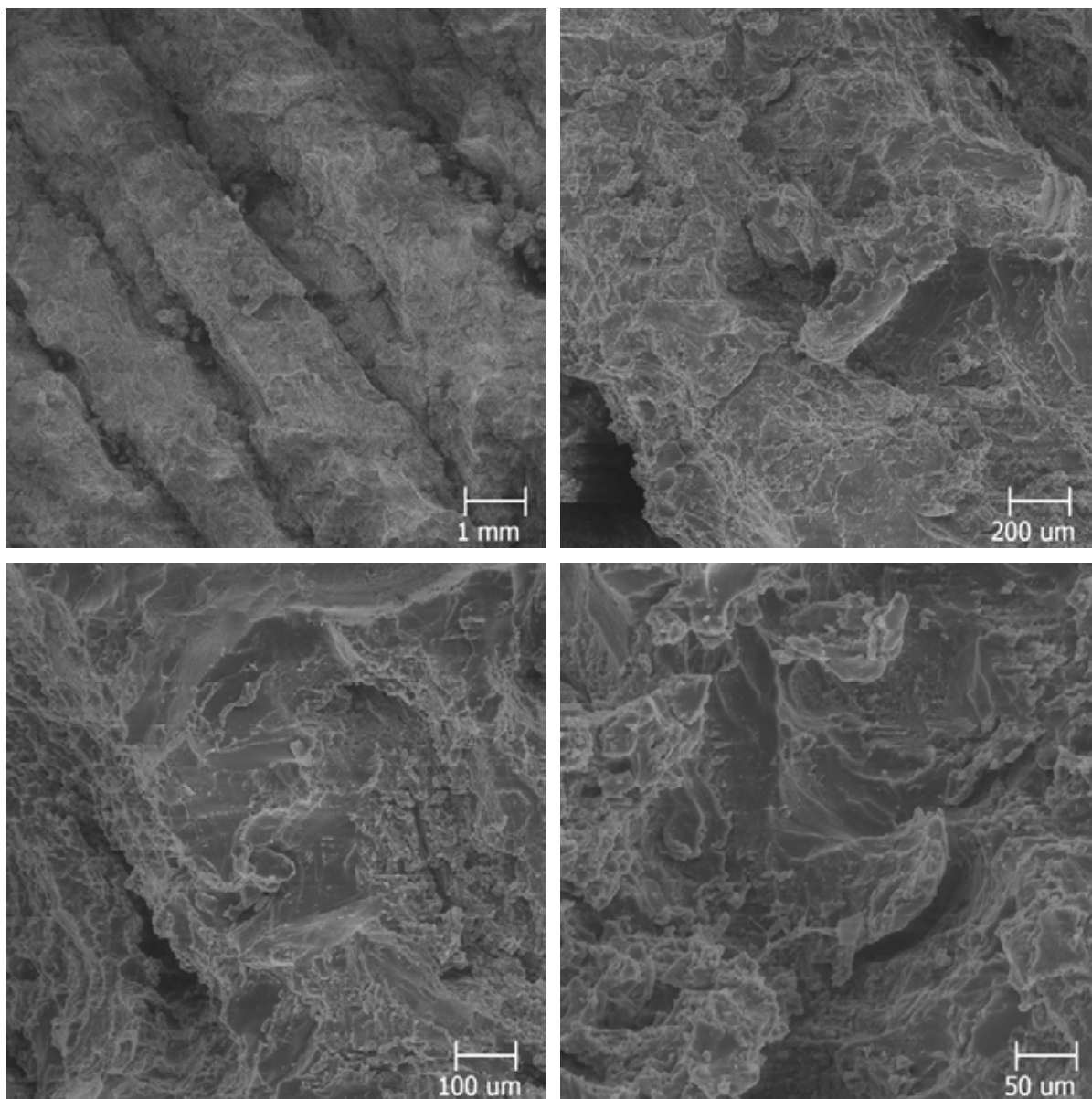


Figura 4.50 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 16 em diferentes ampliações.

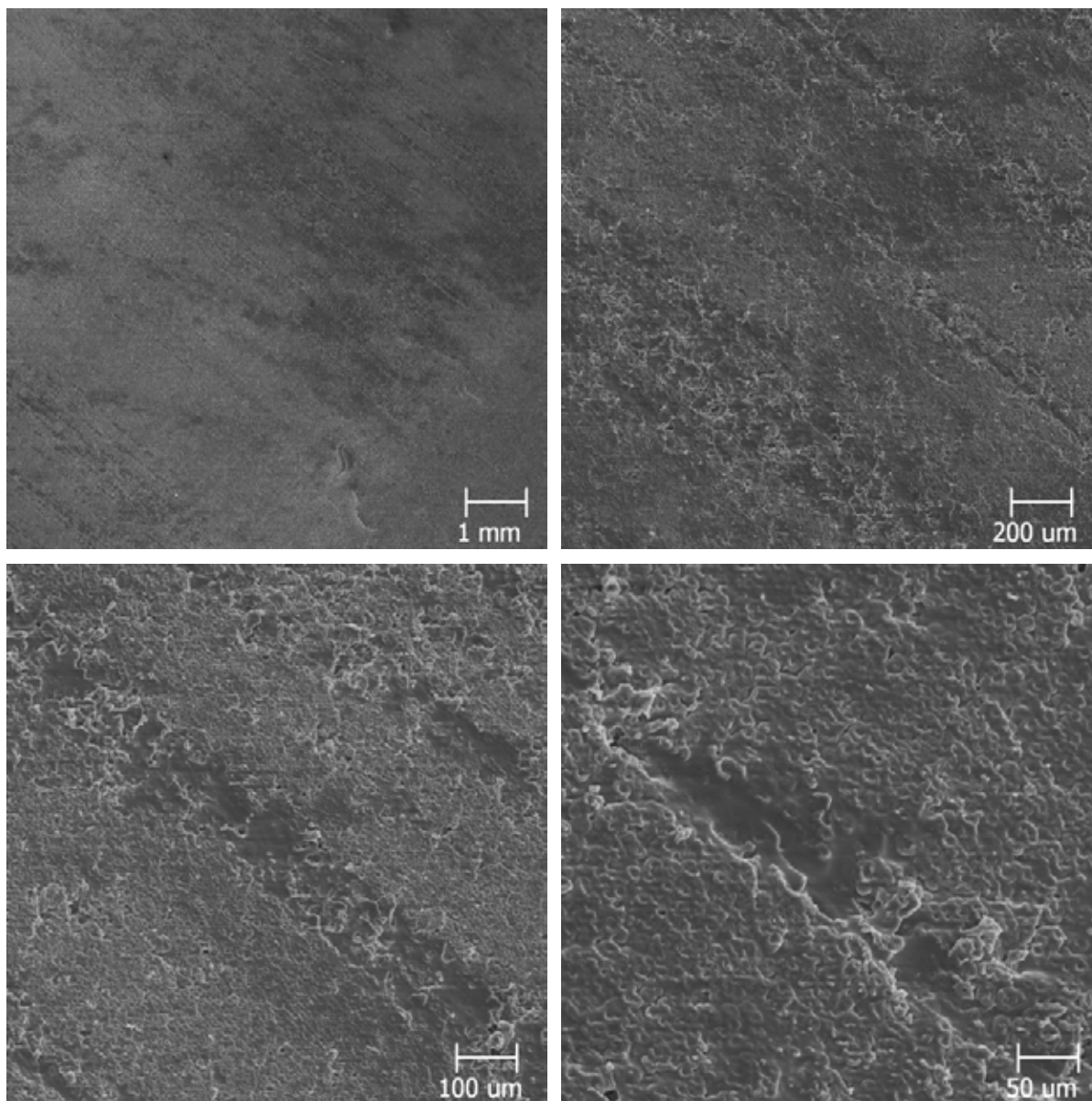


Figura 4.51 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 17 em diferentes ampliações.

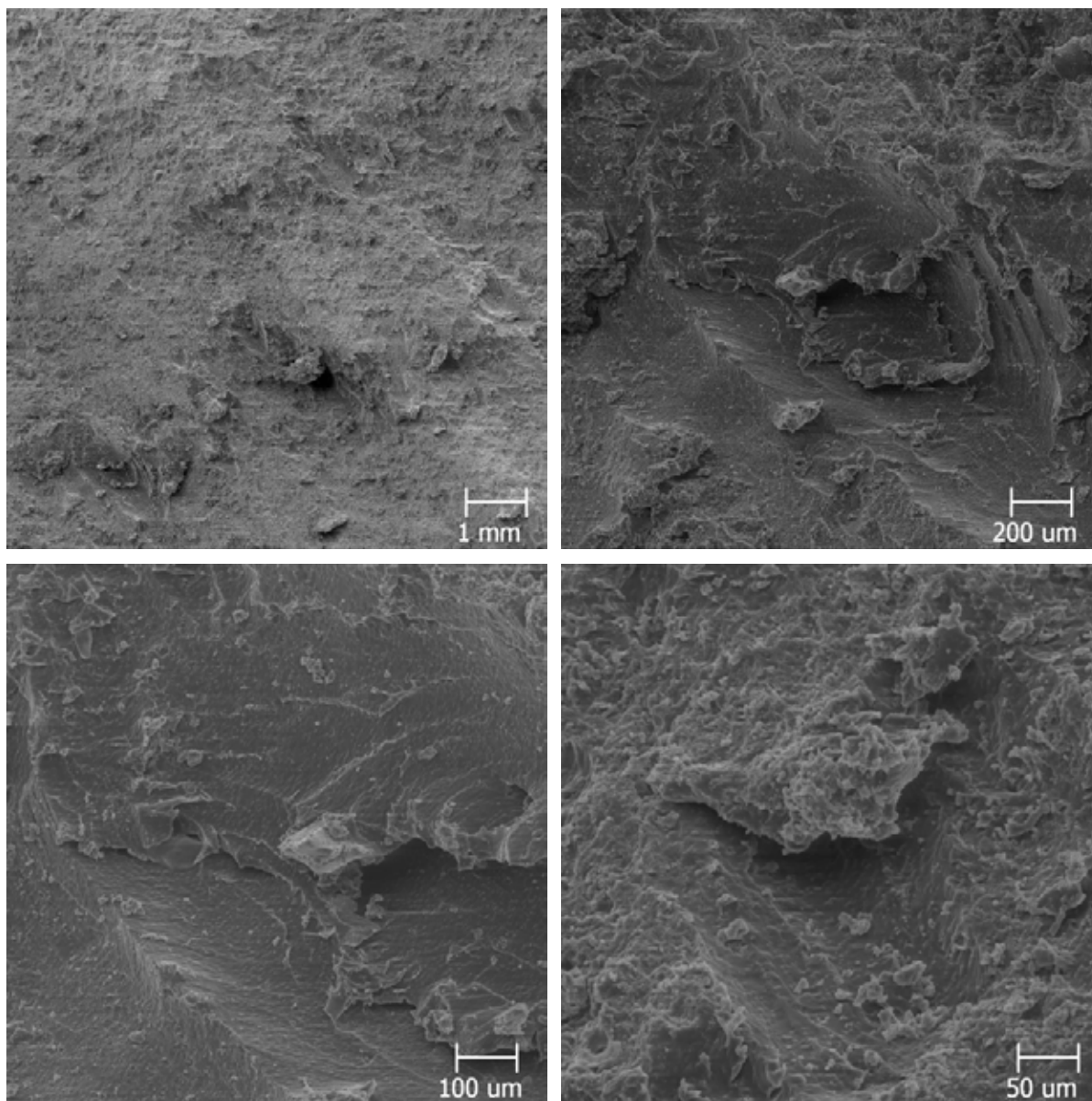


Figura 4.52 – Aspecto típico de superfície desgastada pelo SIMMC da formulação 18 em diferentes ampliações.

No geral, as amostras apresentaram como mecanismo de desgaste o microtrincamento com aspecto semelhante à fratura frágil, tanto para as amostras com lubrificante quanto para as amostras sem lubrificante. Porém, a formulação 17 apresentou esse mesmo micromecanismo, mas com eventos de desgaste muito inferiores, o que justifica o seu melhor desempenho em relação a todos os outros materiais. Todavia, esse material apresentou problemas nos ensaios de desgaste SIMMC após a hidrólise a 200 bar/70°C, como será mostrado nas seções seguintes.

Os micromecanismos de desgaste observados nas fotomicrografias das Figuras 4.35 a 4.52 são similares aos mecanismos de desgaste obtidos nas fotomicrografias relativas aos ensaios de desgaste SIMMC realizados por MORAES (2005) (ver Figura 2.23, na revisão bibliográfica).

4.5 – Ensaio de Hidrólise em Câmara Hiperbárica com Aquecimento

Nas seções seguintes são apresentados os resultados dos ensaios de desgaste abrasivo após envelhecimento em câmara hiperbárica com aquecimento de 70 °C. Esses ensaios foram realizados segundo a norma DIN 53.516 e em um Simulador de Interações Marítimo-Mecânicas em Calhas (SIMMC).

4.5.1 – Ensaio de Desgaste DIN 53.516 após Hidrólise em Câmara Hiperbárica com Aquecimento

Os resultados dos ensaios de desgaste abrasivo conforme norma DIN 53.516 antes e após o envelhecimento em câmara hiperbárica são apresentados na Tabela 4.18. Apresenta-se nessa tabela também o aumento em percentagem da taxa desgaste.

Tabela 4.18 – Perda de massa no ensaio de desgaste abrasivo DIN 53.516 antes e após ensaios de hidrólise em câmara hiperbárica (200 bar, 70 °C).

Formulação	Desgaste Antes	Desgaste Depois	Aumento no Desgaste
	(mm ³)	(mm ³)	(%)
5	99	186	87,9
6	89	146	64,0
7	62	81	30,6
8	58	78	34,5
13	72	142	97,2
14	55	59	7,3
17	63	71	12,7
18	56	71	26,8

Da tabela 4.18, nota-se que os valores de perda de massa, de modo geral, aumentaram de forma expressiva, podendo quase dobrar. Exceção é feita à formulação 14 com MoS₂, cuja perda de massa teve um aumento de apenas cerca de 7%, bem diferente da formulação 13, sem o MoS₂, que praticamente dobrou a taxa de desgaste. Nos ensaios prévios (Tabela 4.1) materiais similares à

formulação 07 e 17 foram hidrolisados por 670 horas a 70°C em condições normais de pressão e os resultados da taxa de desgaste em percentagem foram iguais à hidrólise em câmara hiperbárica. Isso mostra que, para o ensaio DIN 53.516, o aumento de pressão no ensaio de hidrólise na câmara hiperbárica não teve influência sobre a taxa de desgaste. Esses resultados são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Efeito da hidrólise sobre a perda de massa no ensaio de desgaste DIN 53.516 para as formulações 07 e 17, após ensaios de hidrólise conforme norma ASTM D-471 e amostras hidrolisadas em câmara hiperbárica com aquecimento.

Formulação	ASTM D-471	Câmara Hiperbárica
	Aumento na Taxa de Desgaste	Aumento na Taxa de Desgaste
07	26,3%	30,6%
17	13,1%	12,7%

A Figura 4.53 mostra esses resultados sob a forma gráfica, contendo inclusive os respectivos desvios-padrão.

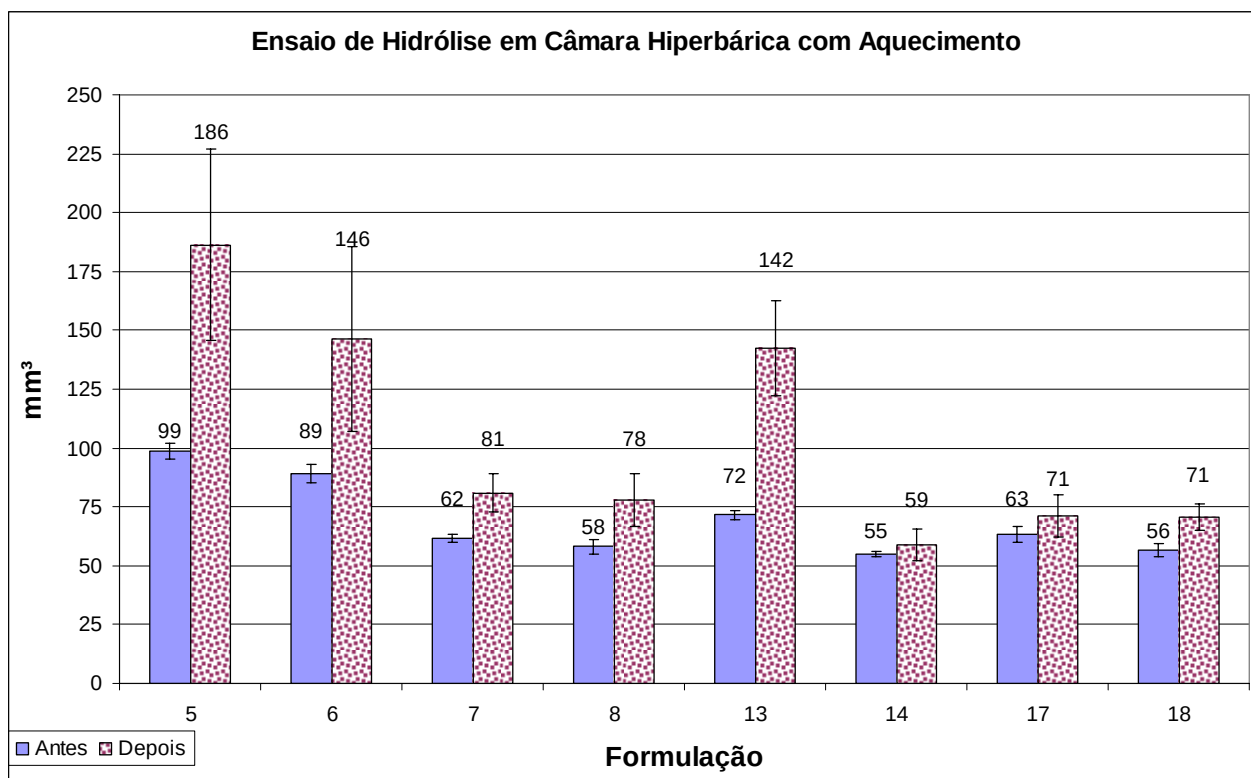


Figura 4.53 – Efeito da hidrólise em câmara hiperbárica (200 bar/70 °C) sobre a perda de massa no ensaio desgaste abrasivo DIN 53.516.

4.5.2 – Ensaio de Desgaste SIMMC após Hidrólise em Câmara Hiperbárica com Aquecimento

Os resultados do ensaio de desgaste no equipamento SIMMC após o envelhecimento dos corpos de prova em câmara hiperbárica são apresentados na Tabela 4.20 e 4.21.

Tabela 4.20 – Resultados do ensaio de desgaste SIMMC após hidrólise em câmara hiperbárica (taxa de desgaste expressa em perda de massa por ciclo).

Formulação	Desgaste Antes	Desgaste Depois	Aumento no Desgaste
	(mg/ciclo)	(mg/ciclo)	(%)
5	1,88	18,42	879,8
6	5,31	17,78	234,8
7	3,15	12,36	292,4
8	1,46	8,52	483,6
13	7,92	13,54	70,9
14	2,50	4,70	88,0
17	0,55	36,84	6598,2
18	7,76	25,02	145,1

Tabela 4.21 – Ensaio de desgaste SIMMC em volume após hidrólise em câmara hiperbárica.

Formulação	Desgaste Antes	Desgaste Depois	Aumento no Desgaste
	(mm ³ /ciclo)	(mm ³ /ciclo)	(%)
5	1,74	17,07	881,0
6	4,91	16,43	234,6
7	2,87	11,25	292,0
8	1,33	7,75	482,7
13	7,62	13,02	70,9
14	2,40	4,51	87,9
17	0,47	31,68	6640,4
18	6,66	21,46	322,2

As Figuras 4.54 e 4.55 mostram os gráficos em massa e em volume do desgaste abrasivo produzido pelo SIMMC, antes e após o envelhecimento em câmara hiperbárica, com os respectivos desvios-padrão.

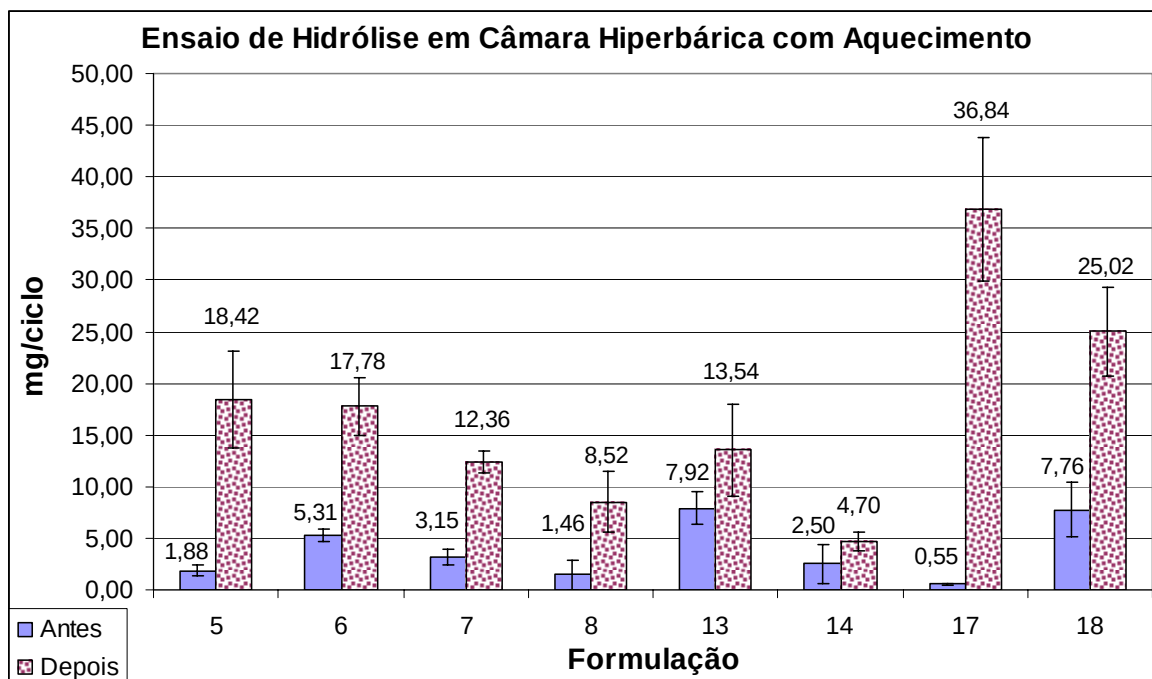


Figura 4.54 – Ensaio de hidrólise em câmara hiperbárica com aquecimento (SIMMC em massa).

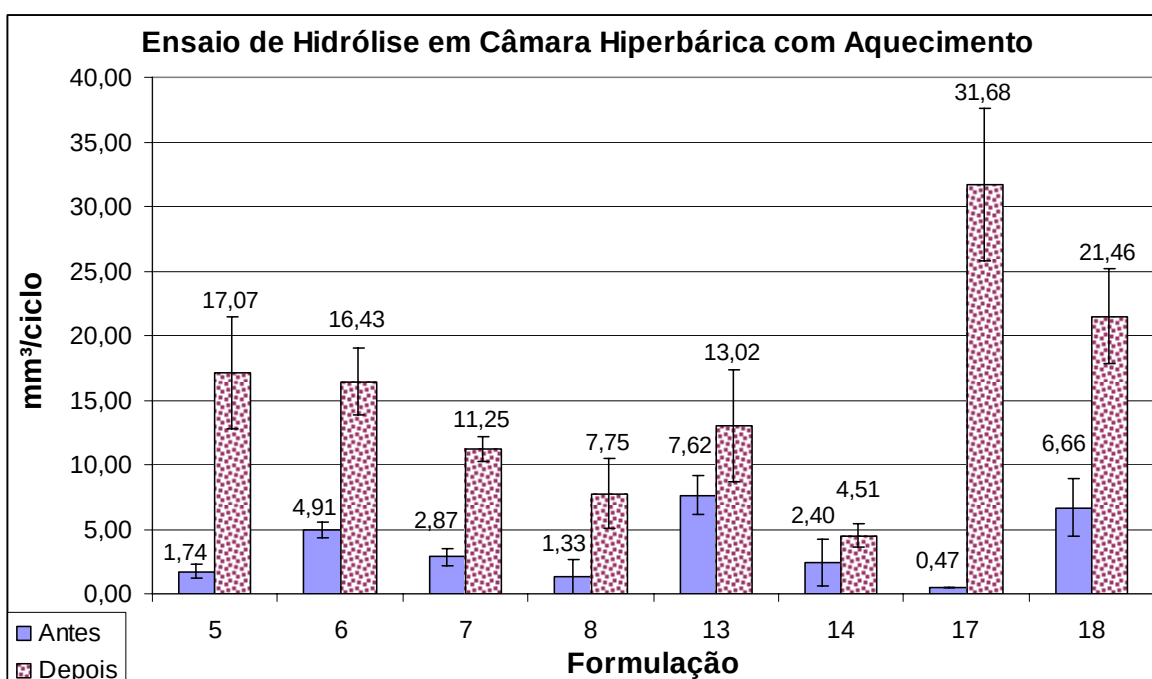


Figura 4.55 – Ensaio de hidrólise em câmara hiperbárica com aquecimento (SIMMC em volume).

Alguns fatos podem ser destacados nesse ensaio: Primeiro, a formulação 17, que teve o melhor desempenho antes da hidrólise e o pior desempenho depois da hidrólise no ensaio SIMMC. Isso pode ser explicado pelo fato da Policaprolactona ser derivada de um éster cíclico e com menor quantidade de grupamentos éster ao longo da cadeia. Com isso, ela tem uma maior resistência à hidrólise que um poliol poliéster convencional. Isso foi verificado nos ensaios prévios (Tabela 4.1) e também no ensaio DIN 53.516 após a câmara hiperbárica (Tabela 4.18). Todavia, constatou-se, que no ensaio SIMMC a superfície da amostra foi desgastada de forma muito severa, aumentando a taxa de desgaste de forma considerável (6640 %).

Ainda com relação à Figura 4.55, de modo geral, pode-se afirmar que todas as amostras tiveram um aumento na taxa de desgaste, mas nada comparado com o observado na formulação 17. As exceções foram as amostra 13 e 14, que quase dobraram a taxa de desgaste, alta por sinal, mas em comparação às demais amostras, observa-se um melhor desempenho. Isso pode ser explicado pelo fato dessas duas formulações serem à base de PPDI, que geram poliuretanos com alta resistência à temperatura. Segundo a literatura, esses PUs resistem a temperaturas de até 135 °C em trabalho contínuo (DU PONT, 2005).

As únicas amostras com poliol PPG na formulação, em forma de blenda com PTMEG, formam as formulações 05 e 06, que também tiveram um aumento significativo do desgaste. A classificação das formulações em ordem crescente de resistência ao desgaste abrasivo no SIMMC (em massa e em volume), após a hidrólise em câmara hiperbárica, foi o seguinte: 14 (PPDI-PTMEG-BDO-MoS₂) > 08 (MDI-PTMEG-BDO-MoS₂) > 07 (MDI-PTMEG-BDO) > 06 (TDI-PTMEG-PPG-MOCA-MoS₂) > 05 (TDI-PTMEG-PPG-MOCA) > 18 (MDI-PCL-BDO-MoS₂) > 17 (MDI-PCL-BDO).

Outro fato a ser destacado é a questão da presença do lubrificante. As amostras com lubrificante, que no ensaio SIMMC, antes da hidrólise, não seguiram uma tendência clara, no ensaio SIMMC após hidrólise em câmara hiperbárica apresentaram um desempenho melhor que as formulações originais sem o bissulfeto de molibdênio.

A seguir são mostradas fotomicrografias feitas em MEV das amostras hidrolisadas após o ensaio no SIMMC (Figuras de 4.56 a 4.57).

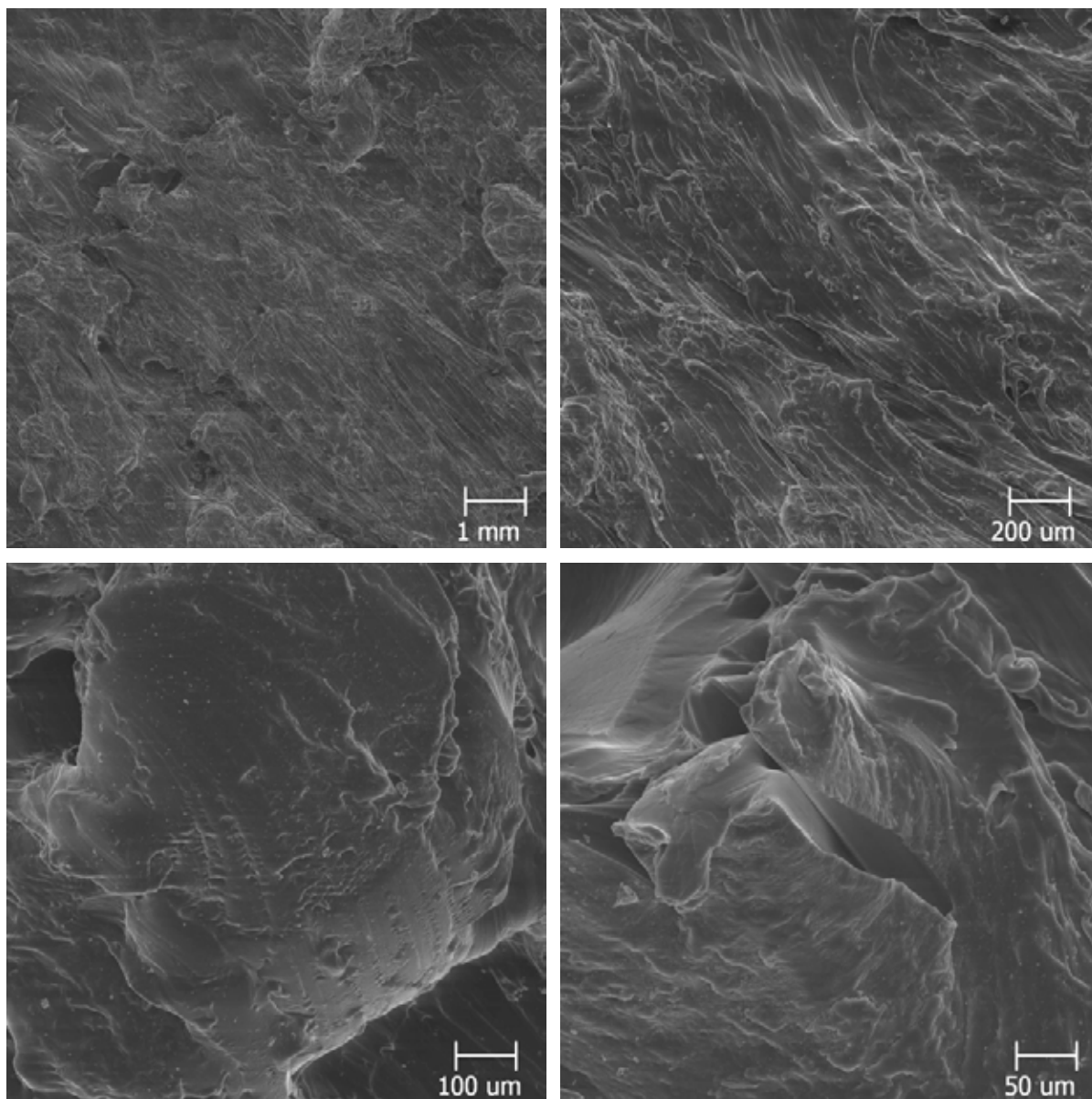


Figura 4.56 – Aspecto da superfície desgastada pelo SIMMC após hidrólise da formulação 05 em diferentes ampliações.

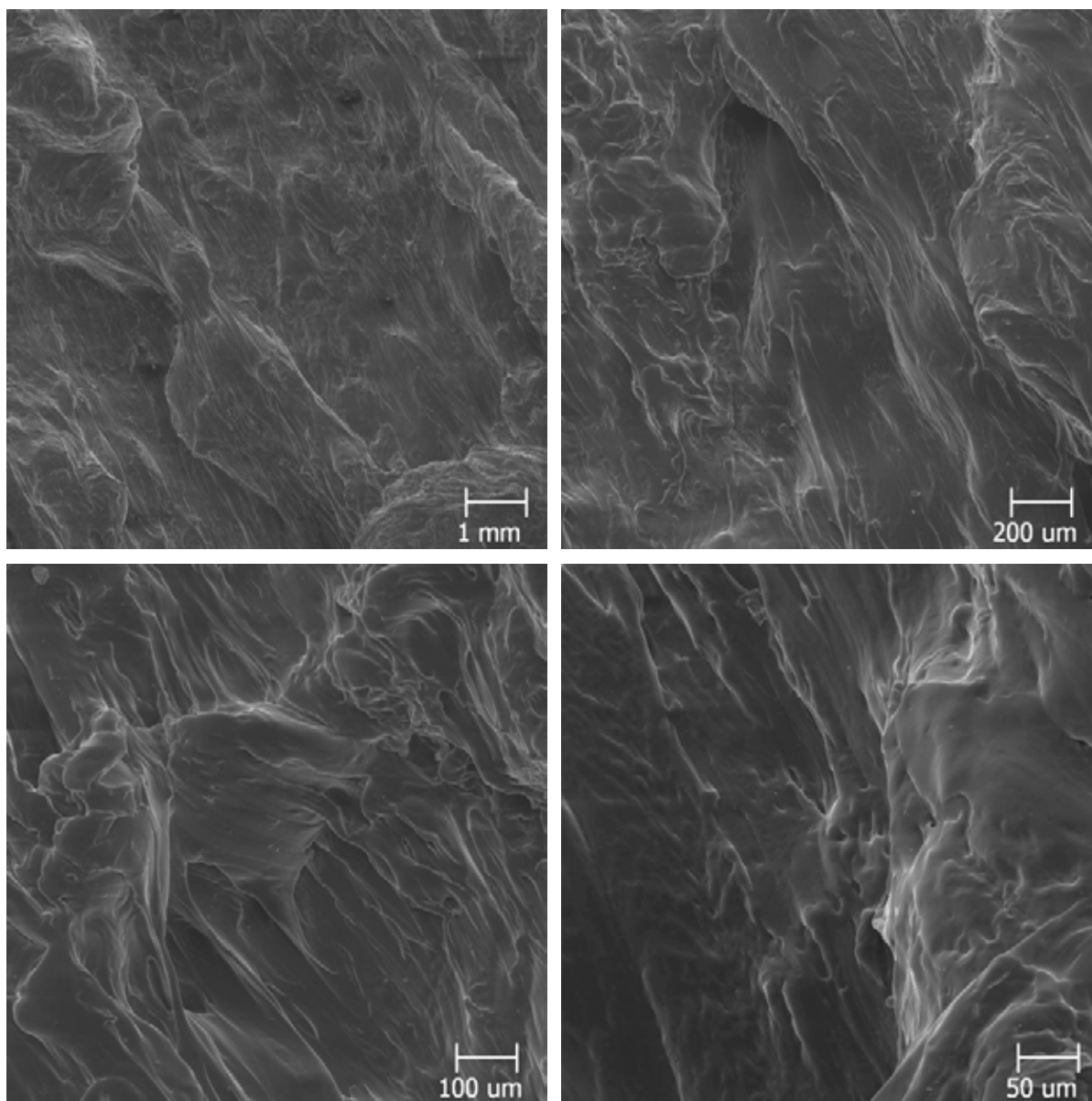


Figura 4.57 – Aspecto da superfície desgastada pelo SIMMC após hidrólise da formulação 06 em diferentes ampliações.

A aparência das amostras da formulação 05 e 06 após o ensaio do SIMMC é de que houve uma intensa deformação plástica, sem que houvesse a formação de cavacos próximo ao ponto de reversão do movimento. O desgaste foi bastante severo e as rebarbas foram retiradas manualmente. Observa-se, que o mecanismo de desgaste das Figuras 4.56 e 4.57 são muito diferentes das Figuras 4.39 e 4.40, antes da hidrólise. Isso mostra que a parte flexível composta de

poliol PPG das amostras blendadas (poliol PPG e PTMEG) não resistiu e foi severamente degradada, pois nas outras amostras à base somente de poliol PTMEG, esse fato não ocorreu. Ao longo desse trabalho percebeu-se que as formulações à base somente de poliol PPG não tiveram um bom desempenho. Fato parecido com esse ocorreu nos ensaios prévios com a amostra à base de poliol poliéster, quando submetida ao ensaio de desgaste DIN 53.516 após a hidrólise. A amostra deformou-se plasticamente ao longo do cilindro revestido com lixa abrasiva, não gerando cavaco.

4.6 – Ensaio de Envelhecimento em Petróleo

Após o envelhecimento em petróleo por 958 dias, à temperatura ambiente, os poliuretanos E-575A1, E-585A1, E-590A1 e E-595A1 (MORAES, 2003) foram submetidos a ensaios de tração, alongamento, resistência ao rasgo, dureza e abrasão. Os poliuretanos de Referência 1 (MORAES, 2005) e Referência 2 (PU-01 - RAMOS NETO, 2003) foram somente submetidos a ensaio de dureza e abrasão.

O módulo de tração com 100% de deformação dos PU's, após o envelhecimento em petróleo pode ser visto na Figura 4.58.

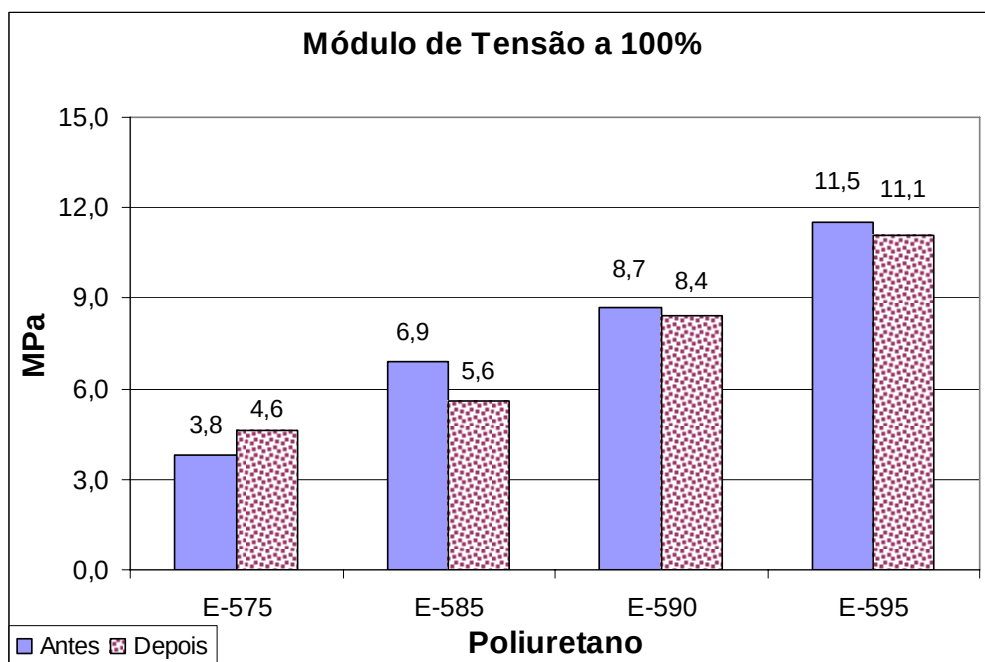


Figura 4.58 - Módulo de tração com 100% de deformação antes e após envelhecimento em petróleo.

Pode-se perceber que após esse envelhecimento em petróleo, o módulo de tração à 100% de deformação não foi afetado. O módulo de tração com 300% de deformação dos PU's após o envelhecimento em petróleo pode ser visto na Figura 4.59. Observa-se, que após esse envelhecimento em petróleo, o módulo de tração à 300% de deformação não foi afetado.

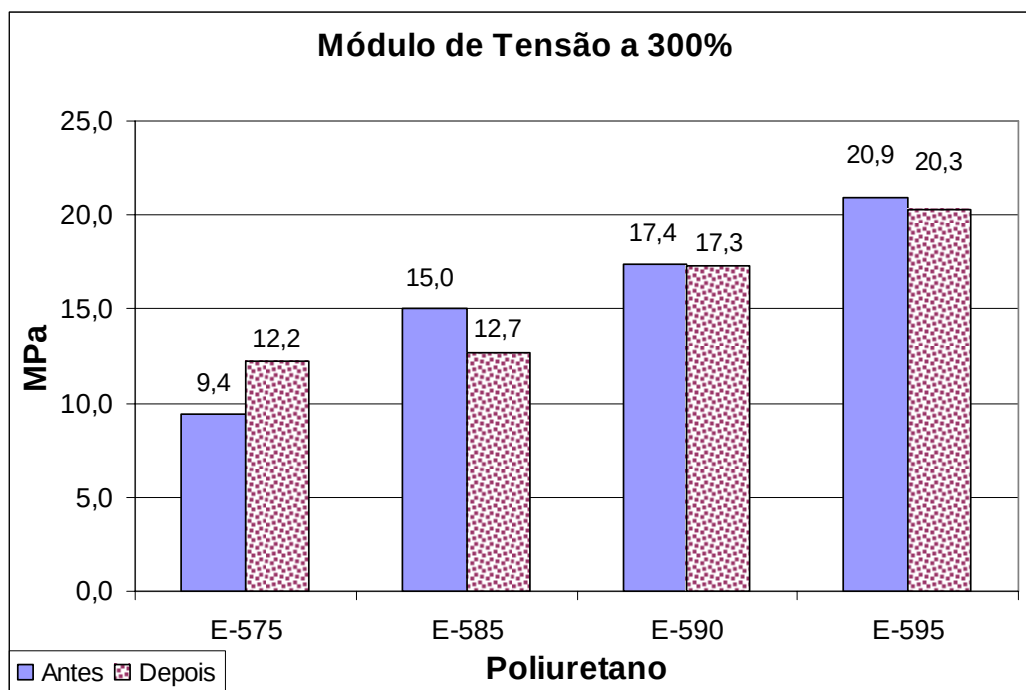


Figura 4.59 - Módulo de tração com 300% de deformação, antes e após o envelhecimento em petróleo.

A tensão na ruptura dos PU's após o envelhecimento em petróleo pode ser visto na Figura 4.60.

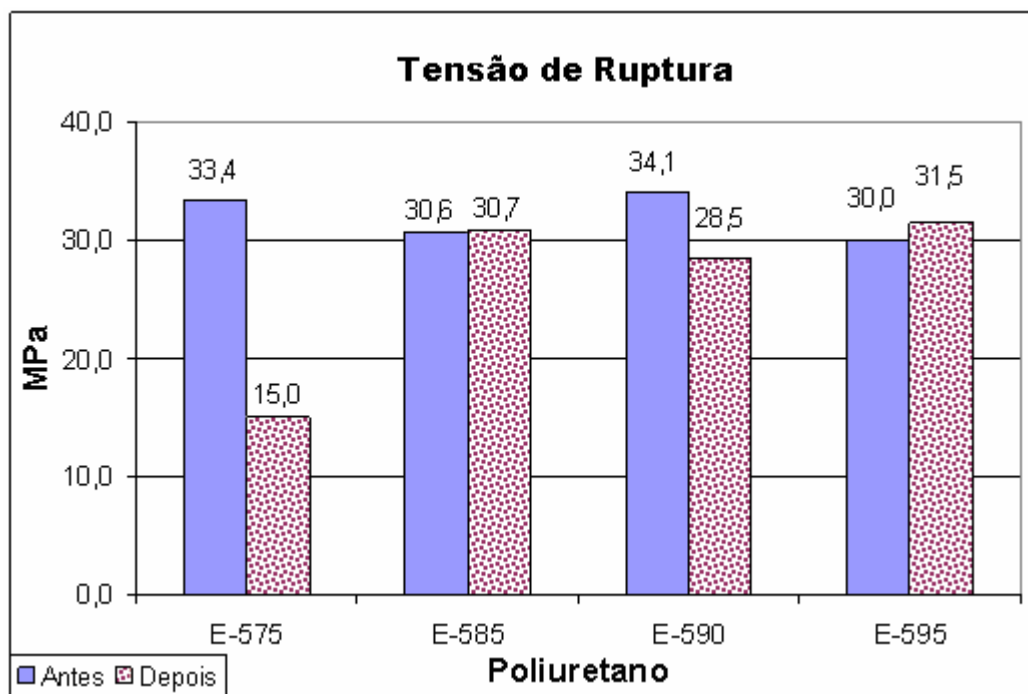


Figura 4.60 – Resistência à tração na ruptura antes e após o envelhecimento em petróleo.

O alongamento na ruptura dos PU's após o envelhecimento em petróleo é mostrado na Figura 4.61.

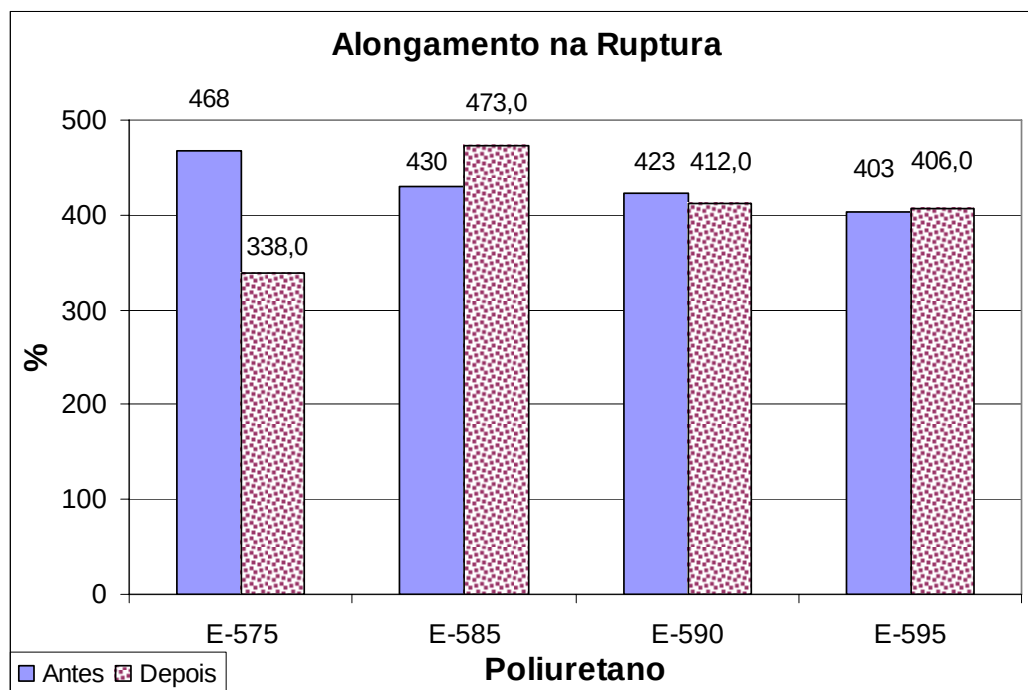


Figura 4.61 - Alongamento na ruptura antes e após o envelhecimento em petróleo.

De forma geral, as propriedades de tração na ruptura e alongamento na ruptura não foram afetados pelo envelhecimento em petróleo, com exceção do material E-575 de menor dureza e conseqüentemente menor quantidade de segmentos rígidos.

A resistência ao rasgo dos PU's após o envelhecimento em petróleo pode ser visto na Figura 4.62.

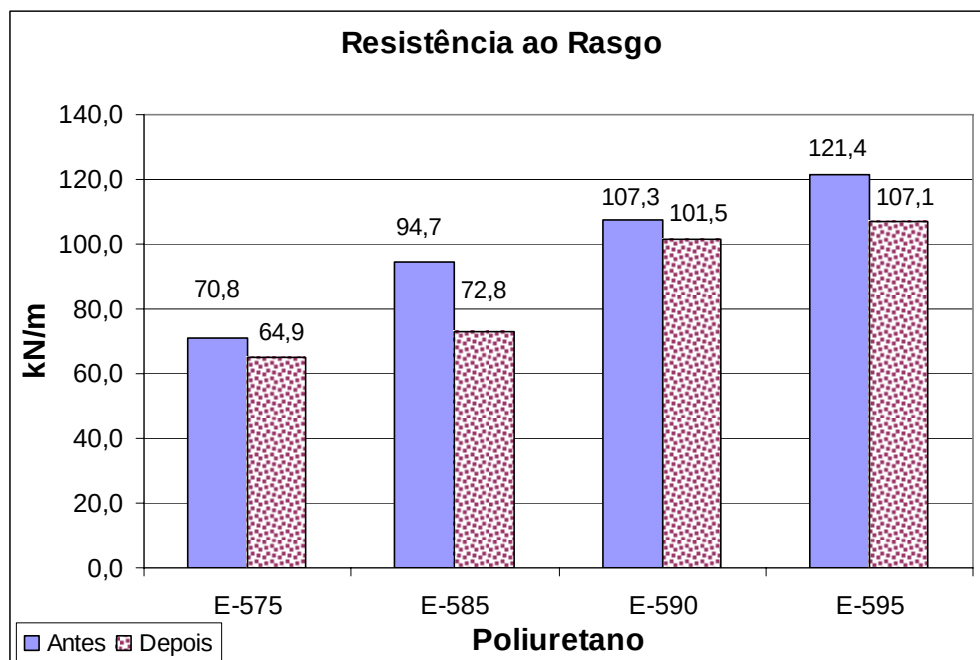


Figura 4.62 – Resistência ao rasgo antes e após envelhecimento em petróleo.

De forma geral os materiais apresentaram uma pequena queda na resistência ao rasgo.

A dureza dos PU's após o envelhecimento em petróleo pode ser visto na Figura 4.63.

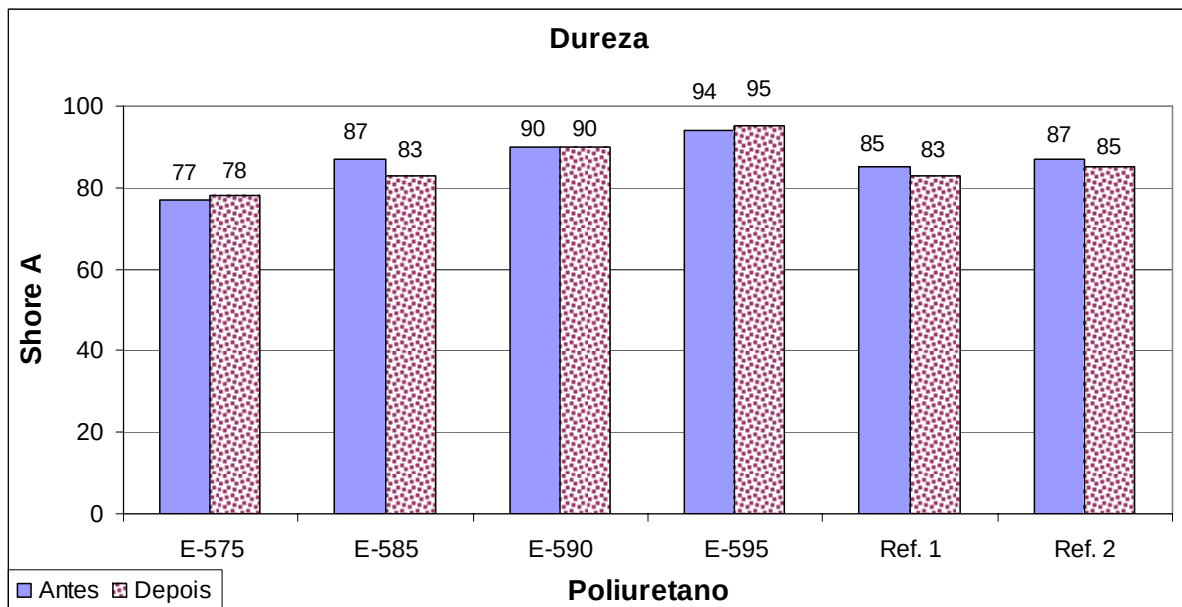


Figura 4.63 – Dureza de alguns PUs antes e após o envelhecimento em petróleo à pressão atmosférica.

A dureza dos materiais também não foi afetada pelo envelhecimento em petróleo.

A resistência à abrasão dos PU's após o envelhecimento em petróleo pode ser visto na Figura 4.64.

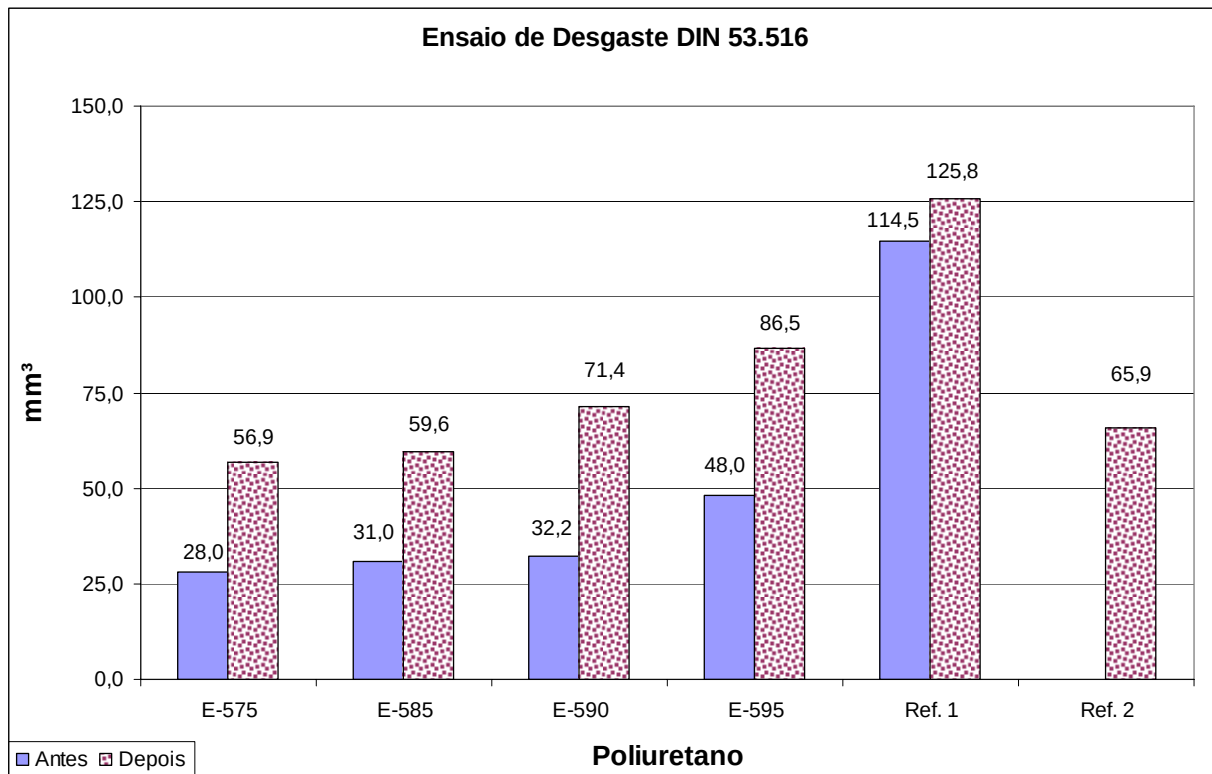


Figura 4.64 – Perda de massa no ensaio de desgaste abrasivo DIN 53.516, antes e após envelhecimento em petróleo.

No ensaio de envelhecimento em petróleo as propriedades mecânicas, no geral, não foram afetadas, porém houve um aumento significativo no desgaste abrasivo DIN 53.516 dos PU's.

Na Figura 4.65 pode-se comparar a amostra de calha (PU referência 1) retirada do fundo do mar com as amostras envelhecidas em petróleo.



a)



b)

Figura 4.65 – Poliuretano de referência 1: a) Retirado do fundo do mar; b) Envelhecido em Petróleo.

As amostras envelhecidas em petróleo tiveram um aspecto visual muito parecido com as calhas retiradas do fundo do mar. Porém, as calhas que estavam no fundo do mar estavam sob uma pressão de aproximadamente 200 bar, já as calhas envelhecidas em petróleo estavam sob condições normais de pressão.

Na Figura 4.66 pode-se comparar as amostras de E-575A1, E-585A1, E-590A1 e E-595A1 antes e após o envelhecimento em petróleo.



Figura 4.66 – Amostras envelhecidas em petróleo: a) antes do envelhecimento; b) depois do envelhecimento.

Na Figura 4.66, apesar de não se notar uma mancha negra como no material de referência, houve uma degradação da cor. Isso pode ter ocorrido, tanto na amostra referência, quanto nos demais materiais por absorção de petróleo pela amostra.

4.7 – Correlação entre Propriedades Mecânicas e os Resultados de Desgaste

No intuito de identificar propriedades mecânicas importantes na resistência ao desgaste abrasivo SIMMC, buscou-se correlacionar os valores obtidos de cada propriedade com os resultados dos ensaios de desgaste SIMMC.

Uma análise prévia pode ser obtida da Tabela 4.1 onde percebe-se, nos materiais testados, uma redução da resistência ao desgaste abrasivo devido a hidrólise. Juntamente com o desgaste, as propriedades de tensão de ruptura, alongamento, resistência ao rasgo e resiliência também foram afetadas pela hidrólise, indicando uma possível correlação com a resistência ao desgaste.

A partir de dessa suposição, tentou-se encontrar uma correlação entre as propriedades de tensão de ruptura, alongamento, resistência ao rasgo e resiliência com a taxa de desgaste obtido no ensaio SIMMC.

As Figuras 4.67, 4.68, 4.69 e 4.70 mostram o desgaste SIMMC em função dessas propriedades.

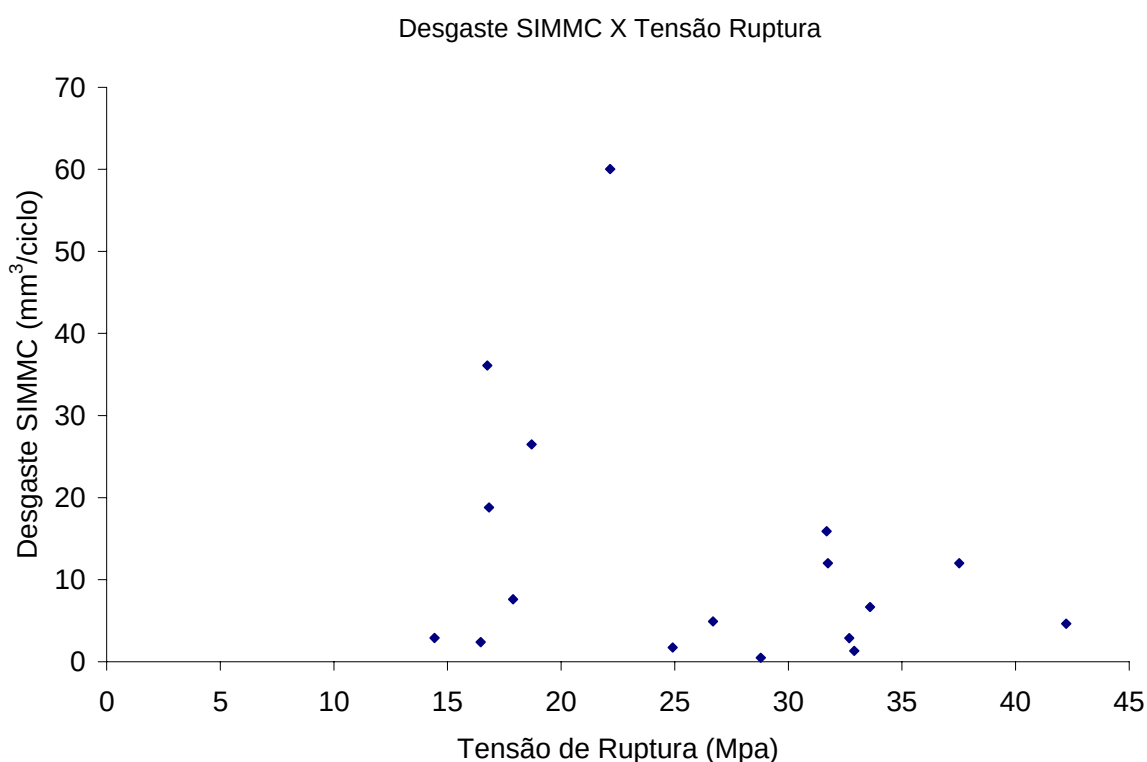


Figura 4.67 – Desgaste SIMMC em função da tensão de ruptura.

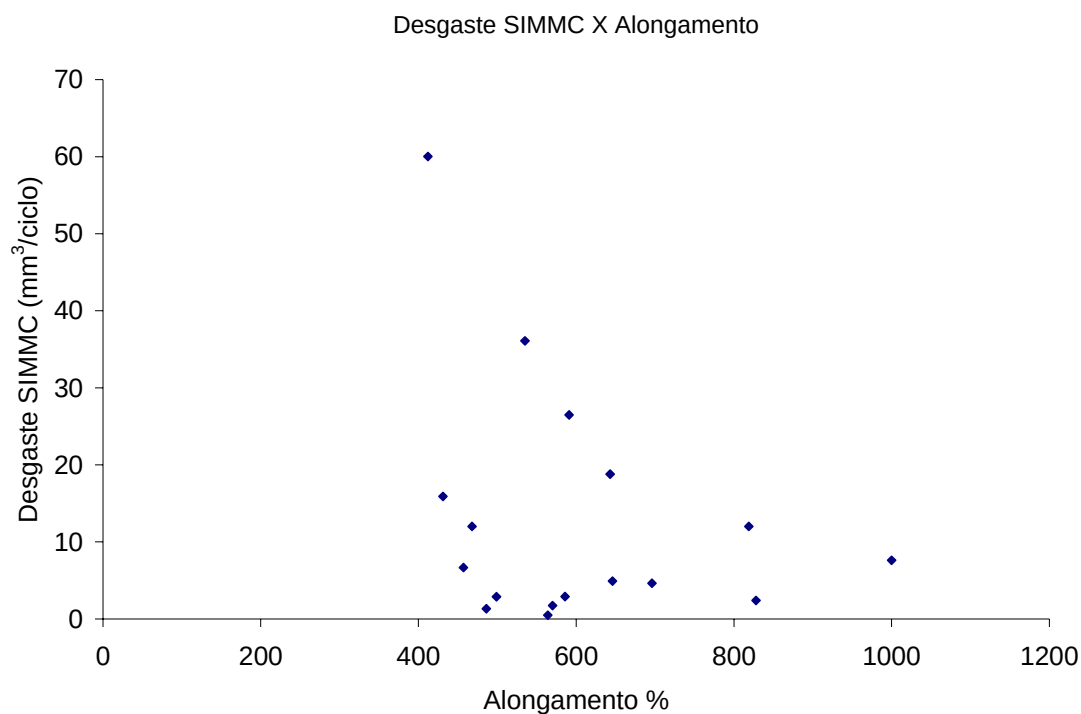


Figura 4.68 – Desgaste SIMMC em função do alongamento.

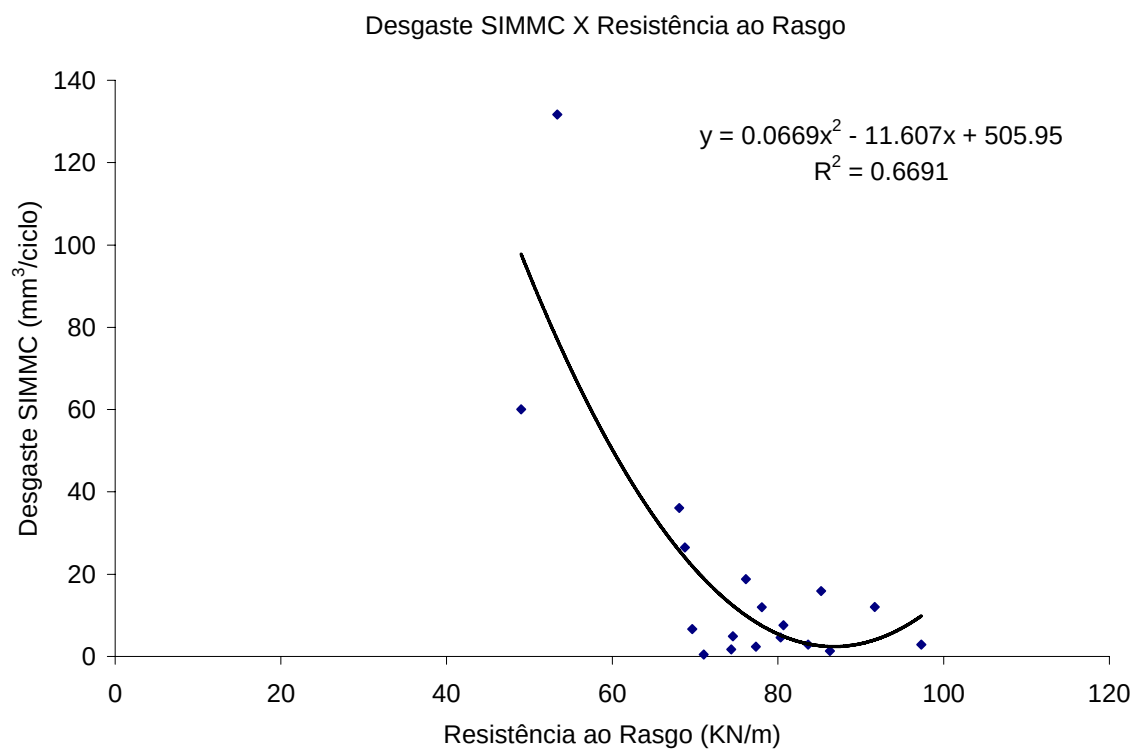


Figura 4.69 – Desgaste SIMMC em função da resistência ao rasgo. Resultados devem ser expressos em perda de volume por metro.

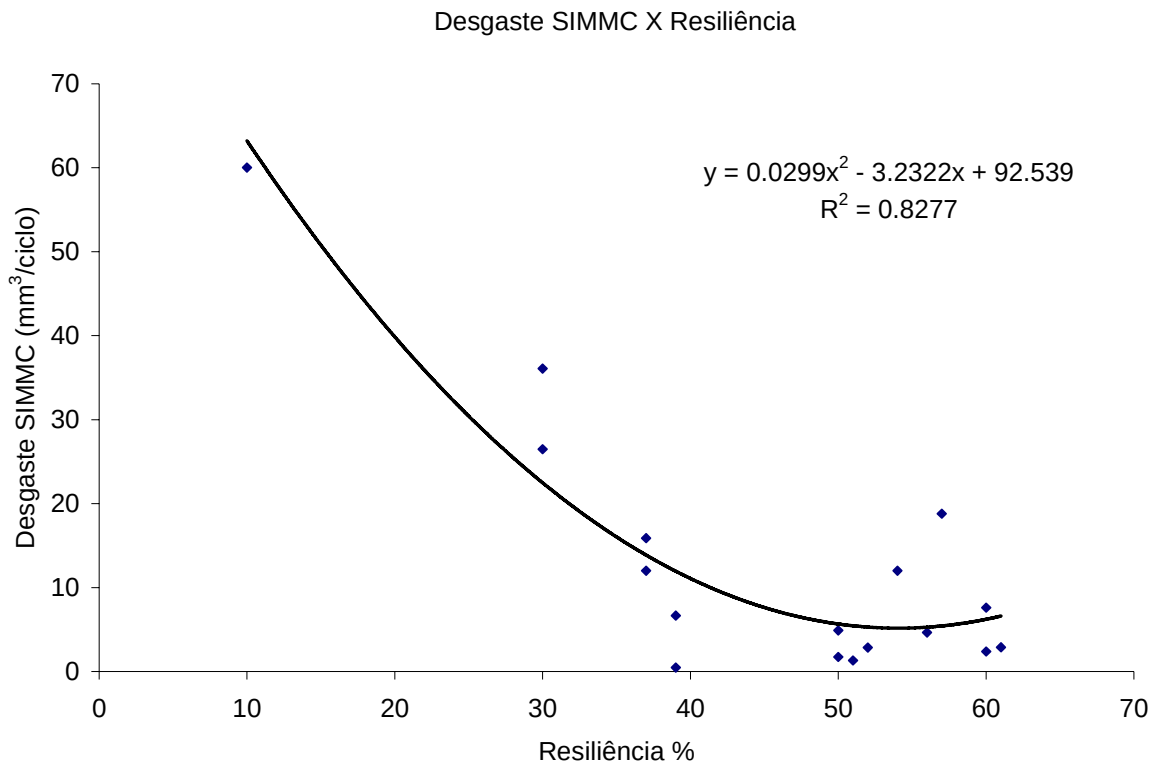


Figura 4.70 – Desgaste SIMMC em função da resiliência.

As Figuras 4.67 e 4.68 indicam uma distribuição aleatória entre os valores de Tensão de Ruptura e Alongamento em relação ao desgaste, não mostrando nenhuma correlação direta com o desgaste. As figuras 4.69 e 4.70, por sua vez, mostram uma boa correlação entre Resistência ao Rasgo e Resiliência com o desgaste, indicando uma correlação polinomial.

Baseado nessas tendências observadas é proposto um modelo simples onde, Tensão de Ruptura e Alongamento podem assumir um comportamento linear e Resistência ao Rasgo e Resiliência são propriedades que assumem uma relação polinomial quadrática com desgaste.

Assim, propõem-se um modelo matemático com a seguinte forma:

$$W_{SIMMC} = A + B TR + C AI/100 + D RR + E RR^2 + F Re + G Re^2 \quad \text{Eq.1}$$

Onde A, B, C, D, E, F e G são constantes e podem ser encontradas, a partir de uma regressão linear múltipla, conhecidos os valores de W_{SIMMC} , TR, AI, RR e Re.

O alongamento foi utilizado dividido por 100 apenas para que os valores das propriedades fossem numericamente mais próximos uns dos outros.

Assim, usando a matriz dos valores de resultados de desgaste e das propriedades selecionadas foi feita uma regressão chegando à seguinte expressão:

$$W_{SIMMC} = -172 - 0.284 TR - 0.79 AI/100 + 8.82 RR - 0.0543 RR^2 - 6.57 Re + 0.0645 Re^2$$

Quando comparado os valores de desgaste medidos (**W_{real}**) com os valores de desgaste calculados (**W_{calc}**), o modelo obtido mostra uma correlação de $R^2 = 0.8775$ e uma inclinação de 0.95 na curva **W_{real} x W_{calc}**. Figura 4.71.

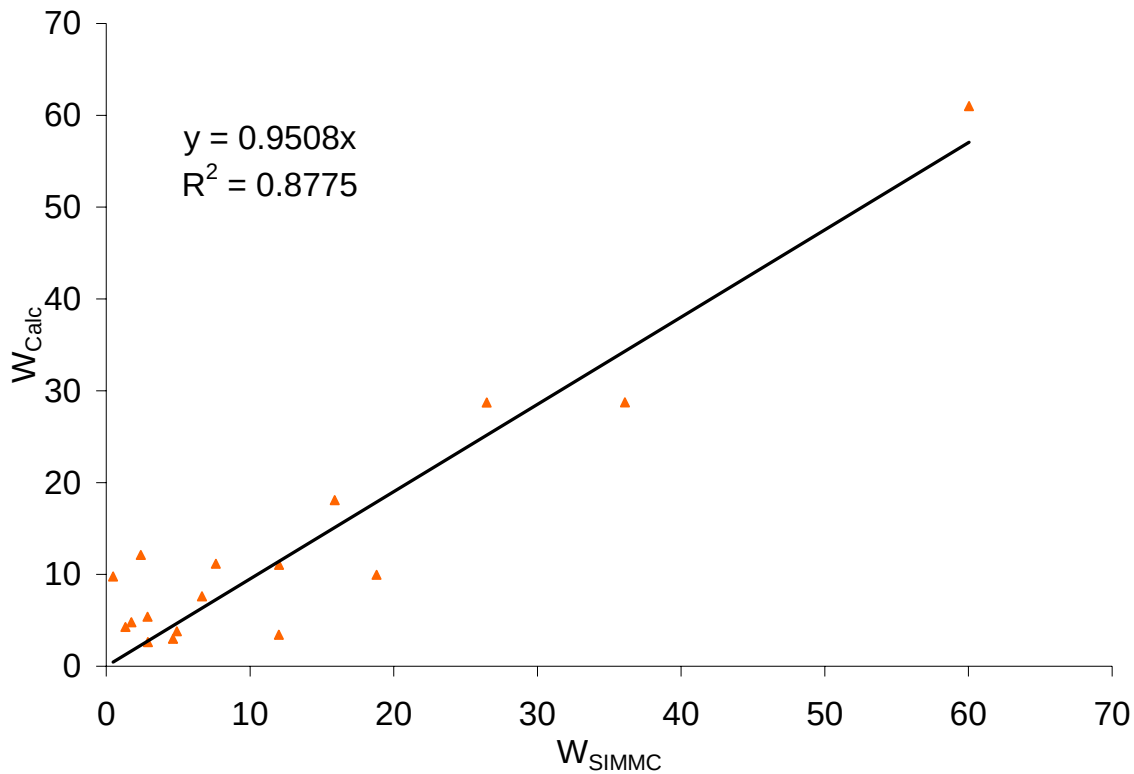


Figura 4.71 – Desgaste real versus desgaste calculado.

Esse modelo indica, com uma boa correlação, que para diminuir o desgaste, deve-se aumentar Tensão de Ruptura (TR) e a capacidade de alongamento (Al), porém, para as propriedades de resistência ao rasgo (RR) e resiliência (Re) existem pontos ótimos, pois estão representadas por um polinômio de segunda ordem.

Capítulo V

Conclusões

Com os resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir:

- a) Através dos ensaios prévios, pode-se concluir que os poliuretanos produzidos com poliol poliéster são materiais não recomendados para proteção das linhas flexíveis, pois sofrem hidrólise e, quando hidrolisados, a taxa de desgaste tem valores altíssimos;
- b) Os ensaios de caracterização estrutural permitiram concluir que a adição do bissulfeto de molibdênio nos PU's não altera a estrutura química e também não alteram de forma significativa as propriedades físicoquímicas dos materiais;
- c) Os ensaios de caracterização mecânica não mostraram uma correlação direta com o desgaste produzido pelo SIMMC;
- d) Os ensaios de fratura frágil permitiram concluir que todos os poliuretanos tiveram um comportamento semelhante com o aparecimento de degraus e ramificações. Além disso, nenhuma bolha foi observada, atestando a qualidade do material produzido;
- e) Os ensaios de desgaste DIN 53.516 e SIMMC mostraram não estarem correlacionados diretamente, pois os micromecanismos predominantes são diferentes;
- f) Através dos ensaios de desgaste realizados pôde-se concluir que os materiais estão divididos em três níveis de proteção: alto desempenho, médio desempenho e baixo desempenho. Os ensaios realizados antes da câmara hiperbárica mostraram o seguinte desempenho das formulações dos PU's:
 - Alto desempenho: formulações 05, 07, 08, 14, 16 e 17;
 - Médio desempenho: formulações 01, 02, 06, 11, 12, 13, 15 e 18, e
 - Baixo desempenho: formulações 03, 04, 09 e 10.
- g) Após os ensaios de hidrólise em câmara hiperbárica, pôde-se concluir que dois materiais tiveram um desempenho superior aos demais, sendo esses, as formulações 08 e 14, ambas com o bissulfeto de molibdênio. Já os materiais 05 e 17, que tiveram um alto desempenho e 06 e 18 que tiveram um médio desempenho, passaram a ter um baixo desempenho;
- h) As formulações 5-6, 17-18 foram os PU's que tiveram o pior desempenho no ensaio de desgaste SIMMC após a hidrólise em câmara hiperbárica e esses materiais mais os

materiais a base de poliol PPG (formulações 3, 4, 9, 10, 11 e 12) apresentaram uma mudança na temperatura da Tg, do primeiro para o segundo ciclo de aquecimento. Isso mostra que há uma correlação entre esses ensaios quanto à degradação térmica do PU.

- i) A adição de lubrificante nos ensaios mecânicos e de desgaste abrasivo comportou-se aleatoriamente nos resultados, não podendo concluir claramente se ele é um bom aditivo para redução do desgaste abrasivo; Porém, após o ensaio em câmara hiperbárica com aquecimento, os materiais com lubrificante tiveram melhor desempenho no ensaio de desgaste SIMMC em relação formulações originais sem lubrificante.
- j) Através de uma correlação das propriedades mecânicas resistência à tração, alongamento, resistência ao rasgo e resiliência conseguiu-se um modelo matemático que representasse a resistência teórica dos PU's em relação desgaste produzido pelo SIMMC.
- k) Dessa forma, o presente trabalho mostrou que apesar dos poliuretanos aqui apresentados terem a mesma faixa de dureza, tiveram comportamentos bem diferentes em relação desgaste produzido pelo SIMMC. Por isso, para cada situação de trabalho deve-se fazer um estudo para a escolha do material apropriado, reproduzindo a medida do possível as condições reais a que o material será submetido;
- l) Comparando-se as duas formulações de melhor desempenho (08 e 14) e considerando-se o custo benefício e a processabilidade, a formulação mais indicada para fabricação da proteção das linhas flexíveis é a número 8.
- m) No trabalho adicional do envelhecimento dos poliuretanos em petróleo, obteve-se no poliuretano de referência 1 um aspecto parecido com as calhas retiradas do fundo do mar. Podendo assim concluir que as calhas podem ter absorvido petróleo ou algo parecido.

Capítulo VI

Trabalhos Futuros

Para continuação da otimização de poliuretanos com alta resistência à abrasão sugere-se que se trabalhe com os seguimentos flexíveis e rígidos dos poliuretanos de uma maneira diferente. Os polióis são responsáveis pelos seguimentos flexíveis e os agentes de cura são responsáveis pelos seguimentos rígidos. Uma forma diferente de trabalhar os seguimentos rígidos é através de blendas de polióis, sendo um de cadeia longa (segmento flexível) e um de cadeia curta (seguimento “rígido”). Neste trabalho utilizou-se blendas de polióis de alta e média *performance*. Para trabalhos futuros sugere-se que essa blenda seja de polióis de alta *performance* com cadeias poliméricas de tamanho diferente.

Além disso, deve-se aprofundar mais no uso do lubrificante bissulfeto de molibdênio nas formulações de melhor desempenho, pois não ficou claro seu benefício para resistência ao desgaste abrasivo. Dessa forma, sugere-se que repita-se as formulações diversas vezes para verificar a repetibilidade dos resultados dos ensaios mecânicos e de desgaste.

Capítulo VII

Referências Bibliográficas

- ALBUQUERQUE, Jorge Artur Cavalcanti. (1999), *“O plástico na prática”*. 2. ed. Porto Alegre: Sagra Luzzatto.
- ASTM D-412. (2002), *“Standard test method for vulcanized rubber and thermoplastic elastomers – tension”*.
- ASTM D-471. (1998), *“Standard test method for vulcanized rubber property-effect of liquids”*.
- ASTM D-570. (2005), *“Standard Test Method for Water Absorption of Plastics”*.
- ASTM D-624. (2000), *“Tear strength of conventional vulcanized rubber and thermoplastic elastomers”*.
- ASTM D-792. (2000), *“Density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement”*.
- ASTM D-2000. (2006), *“Standard classification system for rubber products in automotive applications”*.
- ASTM D-2240. (2005), *“Durometer hardness”*.
- CALLISTER JUNIOR, William D. (2002), *“Ciência e engenharia de materiais”*. 5. ed. Rio de Janeiro.
- CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião Vicente. (2002), *“Ciência dos polímeros”*. São Paulo: Artliber.
- CANEVAROLO JÚNIOR, Sebastião Vicente. (2003), *“Técnicas caracterização de polímeros”*. São Paulo: Artliber.
- DIN 53512. (2000), *“Determining the Rebound Resilience of rubber using the Schob pendulum”*.
- DIN 53516. (1987), *“Determination of abrasion resistance”*.
- DOYLE, E. N. (1971), *“The development and use of polyurethane products”*. New York: McGraw-Hill.
- DU PONT. *A linguagem da borracha*. Wilmington: 1963.
- DU PONT. (2005), *“Technical Information: Hylene® PPDl”*.
- FRANCO, S. D. (2002) *“Avaliação da Resistência ao Desgaste Abrasivo de Elastômeros – Parte II”*, Uberlândia, relatório interno.

- HILL, D. J. T. et al (1996), "*Laboratory wear testing of polyurethane elastomers*". Wear, v 208, pp 155-160.
- HUNTSMAN. (2002), "*The polyurethanes book*". Everberg: Wiley.
- KAYSER JUNIOR, D.L. (2003), "Análise Dinâmica de Linhas Flexíveis com Elemento de pórtico não Linear Geométrico Híbrido", Dissertação de Mestrado Eng. Civil UFRJ.
- MANO, Eloísa Biasotto. (1985) "*Introdução a polímeros*". São Paulo: Edgard Blücher.
- MANO, Eloísa Biasotto. (2000), "*Polímeros como materiais de engenharia*". 2. ed. São Paulo.
- MEDEIROS, João Bosco. (1999), "*Redação científica*". 4. ed. São Paulo: Atlas.
- MORAES, Juliano Oseas. (2005), "Avaliação da Resistência ao Desgaste Abrasivo de *Risers* Flexíveis – Proposição de uma Nova Metodologia de Teste". Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica – UFU.
- OERTEL, Günter. (1985), "*Poyurethane handbook*". Munich: Hanser Publishers.
- PADILHA, Ângelo Fernando. (1997), "*Materiais de engenharia*". São Paulo: Hemus.
- RABELLO, Marcelo. (2000), "*Aditivação de polímeros*". São Paulo: Artliber.
- RADIAN, Corporation. (1987), "*Chemical additives for the plastics industry*". New Jersey, Noyes.
- RAMOS NETO, F.F. (2003), "*Desgaste Abrasivo em Materiais Poliméricos Utilizados na Proteção de Linhas Flexíveis de Condução de Petróleo*". Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica – UFU.
- SOUZA, et al. (2000), "Colapso de dutos flexíveis sob pressão externa". Rio de Janeiro: Boletim Técnico Petrobras.
- VILAR, Walter Dias. (2005), "*Química e Tecnologia de Poliuretanos*". 3. ed. Rio de Janeiro: Vilar Poliuretanos Ltda.
- ZUM GAHR, K. H. (1987), "*Microestruure and wear of materials*". Amsterdam: Elsevier.