

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE DE DISPERSÕES AQUOSAS DE
POLIURETANO COMO PROPOSTA DE
SUBSTITUIÇÃO AO LÁTEX NATURAL**

AUTOR: WALTER SPINARDI JUNIOR

ORIENTADORA: Profa. Dra. LÚCIA H. I. MEI

Dissertação apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química

Campinas, S.P.

Dezembro, 2001

i

UNICAMP


UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE BE
Nº CHAMADA T/UNICAMP
Sp46s
V EX
TOMBO BC/ 49965
PROC 16-837102
C DX
PREÇO R\$ 11,00
DATA
Nº CPD

CM00170438-7

BIB ID 247034

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sp46  Spinardi Junior, Walter
Síntese de dispersões aquosas de poliuretano como
proposta de substituição ao látex natural / Walter
Spinardi Junior. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

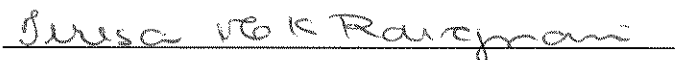
Orientador: Lúcia H. Innocentini Mei.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Elastômeros. 2. Latex. 3. Luvas. 4. Preservativos.
5. Camisa de venus. 6. Poliuretanas. 7. Polímeros
solúveis em água. I. Mei, Lúcia H Innocentini. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

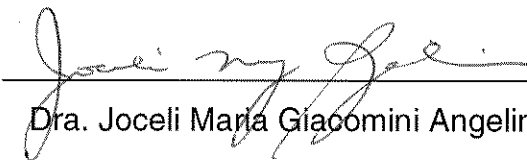
Dissertação de Mestrado defendida por Walter Spinardi Junior e aprovada
em 20 de Dezembro de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Lúcia H. Innocentini Mei - Orientadora



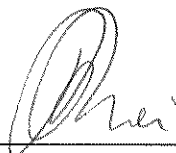
Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani (titular)



Dra. Joceli Maria Giacomini Angelini (titular)

100231772

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de
Mestrado em Engenharia Química

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'L. Mei', is positioned above a horizontal line.

Profa. Dra. Lúcia H. Innocentini Mei

Dedico este trabalho à
minha amada esposa
Vera e à minha querida
filha Nicole.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Lúcia Inocentini Mei, pela orientação e grande colaboração dedicada a este trabalho.

Ao Rodrigo Baltieri, pela colaboração no decorrer do trabalho.

Ao Rodolfo, pelos ensaios de laboratório realizados e disponibilidade em colaborar.

À Maria Aparecida Aledo e amigos de trabalho, pelo apoio, incentivo e consideração a este trabalho.

Aos meus pais, pelo incentivo e apoio durante este trabalho.

SUMÁRIO

Resumo.....	ix
Abstract.....	x
Nomenclatura e Abreviaturas.....	xi
Terminologia.....	xii
Capítulo 1 – Introdução.....	1
Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica	3
2.1 – Látex de Borracha Natural	3
2.1.1 – Reações Alérgicas aos produtos a base de Látex Natural.....	5
2.2 – Poliuretanos.....	9
2.2.1 – Introdução.....	9
2.2.2 – Matérias Primas.....	12
2.2.3 – Química dos Poliuretanos.....	20
2.2.4 – Métodos de Polimerização e Fabricação de Poliuretanos.....	24
2.2.5 – Correlações entre estrutura e Propriedades dos Poliuretanos.....	28
2.3 – Dispersões Aquosas de Poliuretano.....	31
2.3.1 – Introdução.....	31
2.3.2 – Processos de Preparação de Dispersões Aquosas de Poliuretano	35
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	37
3.1 – Materiais.....	37
3.1.1 – Poliol.....	37
3.1.2 – Isocianato.....	38

3.1.3 – Emulsificante.....	39
3.1.4 – Extensor de Cadeia.....	39
3.1.5 – Neutralizador.....	40
3.1.6 – Catalisador.....	40
3.2 – Métodos.....	41
3.2.1 - Preparação das dispersões aquosas de poliuretano...41	
3.2.1.1 Estequiometria da síntese dos Poliuretanos.....	41
3.2.1.2 - Preparação do pré polímero.....	41
3.2.1.3 – Preparação da dispersão aquosa.....	43
3.2.2 - Preparação do Composto de látex natural Vulcanizado.....	45
3.2.3 - Delineamento Experimental.....	45
3.2.4 – Formulações.....	47
3.2.5 - Confecção de filmes e obtenção das propriedades físicas.....	50
3.2.6 - Métodos usados na caracterização das dispersões aquosas de poliuretano.....	52
3.2.6.1 - Espectroscopia por infra-vermelho.....	52
3.2.6.2 - Calorimetria diferencial de varredura – DSC.....	52
3.2.6.3 – Análise dinâmico mecânica – DMA.....	53
Capítulo 4 – Resultados e Discussão.....	55
4.1 – Síntese.....	55
4.2 – Propriedades físicas dos filmes.....	58
4.3 – Caracterização das dispersões aquosas de poliuretano.....	64
4.3.1 – Espectroscopia de infra-vermelho.....	64

4.3.2 - Calorimetria diferencial de varredura - DSC.....	66
4.3.3 – Análise Dinâmico Mecânica - DMA.....	68
Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões.....	71
5.1 – Conclusões.....	71
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros.....	72
Referências Bibliográficas.....	73

RESUMO

Artigos destinados ao uso médico-hospitalar (luvas) ou de prevenção contraceptiva (preservativos) são geralmente fabricados com látex natural, que possui um ótimo balanço de propriedades mecânicas. Todavia, por se tratar de um produto natural, a presença de determinados tipos de proteínas na sua composição, bem como alguns ingredientes usados na produção vêm ultimamente causando reações alérgicas em seus consumidores.

O poliuretano, por ser não alergênico e possuir uma combinação de boa resistência e elasticidade, é uma das alternativas mais eficientes para se solucionar tal problema. Porém, atualmente no seu uso são utilizados solventes de base orgânica, que causam problemas ambientais e de saúde ocupacional.

Neste trabalho, foram estudadas formulações de **dispersões aquosas de poliuretano** como uma alternativa viável do ponto de vista ecológico e de desempenho em relação às propriedades mecânicas do látex natural.

Formulações com diferentes ingredientes (diisocianatos e polióis) e concentrações de segmentos flexíveis e rígidos foram obtidas. Filmes foram obtidos das dispersões e submetidos a ensaios de propriedades físicas, caracterização por infravermelho, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise dinâmico mecânica (DMA). Os resultados obtidos foram avaliados comparativamente aos de filmes obtidos de uma formulação de látex natural.

Através da análise de DSC, verificou-se a relação inversamente proporcional entre a massa molecular do poliálcool usado e a temperatura de transição vítrea do poliuretano.

Verificou-se através dos resultados dos ensaios físicos, que é possível obter-se filmes originados de dispersões aquosas de poliuretano com propriedades físicas semelhantes aos do látex natural (dispersão DAPU2), com uma concentração de segmentos flexíveis (75,4%) superior aos rígidos (24,6%).

Palavras-chave: poliuretano, dispersão aquosa, pré-polímero, látex natural, luvas, preservativos

ABSTRACT

Products used as medical devices (gloves) or contraceptives (condoms) generally are made from natural latex due to its outstanding balance of physical properties.

However, presence of proteins and chemical ingredients in its formulation can lead to human allergic reactions.

Polyurethane has been used as a natural latex substitute, due to its good properties of strength and elasticity and non-allergenicity. Manufacturing process using polyurethanes generally uses organic solvent based solutions, that causes problems in terms of environmental and occupational healthy.

In this work, formulations of **polyurethane aqueous dispersions** were studied as an alternative related to environmental subject and physical properties performance compared to natural latex.

Formulations using different ingredients (diisocyanates and polyols) and concentrations of hard and soft segments were done. Films were prepared and submitted to physical properties tests, infrared characterization, differential scanning calorimetry (DSC) and dynamical mechanical analysis (DMA).

Results were comparatively evaluated with films from natural latex formulation.

Through the analysis of DSC the relationship was verified inversely proportional between the molecular mass of the used poliol and the glass temperature transition (T_g) of the polyurethane.

It was verified through the results of the physical properties that it is possible to obtain films originated of polyurethane aqueous dispersions with mechanical properties similar to the natural latex ones (dispersion DAPU2), using a concentration of flexible (75,4%) superior to the hard segments (24,6%).

NOMENCLATURAS E ABREVIATURAS

AIDS	Síndrome de imuno deficiência adquirida
ASTM	American Society of Testing and Materials
COV	Compostos orgânicos voláteis
DMA	Análise dinâmico mecânica
DMPA	Ácido dimetilol propiônico
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
EDA	Etileno diamina
FDA	Food and Drug Administration - EUA
HDI	Hexametileno diisocianato
H ₁₂ MDI	4,4'-metilenobis (ciclohexil isocianato)
IgE	Imunoglobina tipo E
Kgf	Kilograma força
MDI	Difenil metano diisocianato
mg	miligrama
ml	mililitros
mm	Milímetros
MPa	Mega Pascal
N	Newton
nm	nanômetro
phr	quantidade para cada 100 partes de borracha seca
Tan δ	correlação entre E' e E''
TDI	Tolueno diisocianato
TEA	Trietil amina
Tg	Temperatura de transição vítrea (°C)
ton.	toneladas
UV	Radiação ultravioleta

TERMINOLOGIA

ALERGIA

Resposta imune anormal do organismo a uma substância estranha (alérgeno). Para que o processo alérgico se manifeste, é necessária a sensibilização ou exposição inicial ao alérgeno. Assim, um contato posterior provocará a reação alérgica.

Estas reações podem ser governadas pelos anticorpos ou pelos linfócitos T.

ALERGIA TIPO I

Reação alérgica originada da presença de certas proteínas de baixo peso molecular presentes no látex natural. Estas substâncias alergênicas provocam manifestações alérgicas do organismo que podem variar de minutos a algumas horas após exposição. Por isto, este tipo de reação é chamada de Hipersensibilidade Imediata Tipo I.

ALERGIA TIPO IV

Reação alérgica a substâncias químicas específicas, conhecidas como sensibilizantes de contato. No caso de artigos de látex natural, estas substâncias são os aceleradores de vulcanização usados na formulação.

Esta reação é mediada por linfócitos T sensibilizados e ocorrem de 6 a 48 horas após exposição (Hipersensibilidade retardada Tipo IV).

ALONGAMENTO NA RUPTURA

Medida expressa em porcentagem (%) do estiramento observado no corpo de prova quando no seu rompimento em relação a sua medida original num ensaio de tração.

LÁTEX NATURAL HIGH AMONIUM

Tipo de látex natural centrifugado com alto teor de hidróxido de amônio (0,6%), que age como preservante. Geralmente usado na produção de artigos de imersão tais como luvas e preservativos.

TENSÃO NA DEFORMAÇÃO

Tensão (MPa) necessária para se atingir um certo valor de alongamento de um corpo de prova submetido ao ensaio de tração. Ex.: Módulo `a 500%

NUCLEAÇÃO

Etapa do processo de fabricação de espumas de poliuretano em que se formam as células originadas da liberação de gás carbônico resultante da reação do grupo isocianato com a água.

RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Tensão máxima (MPa) necessária para causar o rompimento de um corpo de prova submetido ao ensaio de tração.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Muitos produtos e artigos destinados a aplicações biomédicas, de uso médico-hospitalar ou de prevenção contraceptiva requerem, para a sua manufatura, a utilização de materiais macios e de pouca espessura. Como exemplos de tais produtos podemos citar luvas cirúrgicas, luvas de procedimento, preservativos e catéteres.

Borracha Natural na forma de emulsão polimérica (látex) é atualmente a matéria prima mais comumente utilizada na produção de tais artigos por possuir um ótimo balanço de propriedades mecânicas, com valores típicos de alto alongamento à ruptura (800 a 900%), baixo módulo (valor de tensão na deformação à 100% de alongamento de 0.7 a 0.9 MPa), razoável resistência à tração (20 a 35 MPa) e um baixo grau de fluência.

Todavia, por se tratar de um produto natural originado da colheita (sangria) proveniente da seringueira (*hevea brasiliensis*), a presença na sua composição de determinados tipos de proteínas vem ultimamente causando problemas referentes à alergia observada por consumidores (Alergia Tipo I). Ingredientes usados na produção, tais como aceleradores de vulcanização também podem causar reações alérgicas (Alergia Tipo IV). Além disso, outro problema relacionado ao látex natural é a formação de nitrosaminas as quais são consideradas por muitos como sendo carcinogênicas.

Devido a estas razões, torna-se clara a necessidade de buscar-se materiais alternativos visando a substituição da borracha natural por um elastômero sintético, procurando-se preservar as propriedades físicas típicas de cada produto.

Dentre várias opções tais como policloropreno, poli (cloreto de vinila) (PVC), poliacrilonitrila butadieno (Nitrílico), a classe dos Poliuretanos destaca-se como sendo uma família de polímeros que surge como uma alternativa viável de substituição ao látex natural por possuir uma combinação essencial de boa resistência, maciez e elasticidade.

Poliuretano vem sendo usado para fabricação de artigos elásticos de baixa espessura, usando-se o processo de formação de película através de imersão em soluções à base de solventes orgânicos e geralmente de alta viscosidade. Todavia, no decorrer do tempo, a presença de solventes orgânicos está sendo cada vez mais questionada por razões de risco ao meio-ambiente, alto custo e necessidade de maior investimento nos equipamentos de produção (dispositivos à prova de explosão). Também cabe lembrar o problema de emissão de compostos orgânicos voláteis (COV) na atmosfera.

Surge então como uma solução alternativa para estes problemas, a possibilidade do emprego de dispersões de poliuretanos em base aquosa.

Têm-se como proposta deste trabalho, **o estudo de formulações de dispersões aquosas de poliuretano, visando obter-se propriedades físicas de filmes equivalentes às do látex natural.**

Pretende-se ao final deste trabalho, adquirir uma base de conhecimento a qual será fundamental para futuras pesquisas sobre a substituição do uso de látex natural por Poliuretano na fabricação de produtos de baixa espessura empregados na área médico-hospitalar.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – LÁTEX DE BORRACHA NATURAL

A borracha natural é derivada do plantio e colheita da seiva ou látex proveniente da árvore *hevea brasiliensis* tratando-se, portanto, de uma matéria-prima de origem natural. Classifica-se como um material polimérico, cujo monômero é o cis-isopreno. Sua fórmula química estrutural é apresentada na figura 1 que se segue

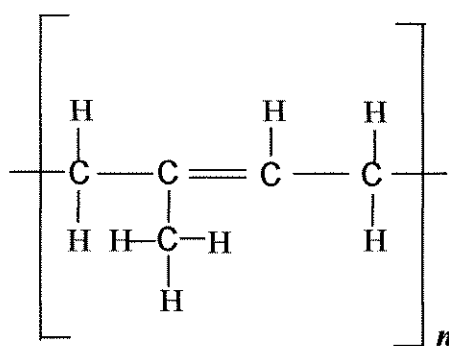


Figura 1 – Fórmula Estrutural da unidade repetitiva do Poli-cis-isopreno

Seu excelente balanço de propriedades físicas (boa resistência, ótimo alongamento e baixo valor de módulo) é a principal razão de sua grande utilização seja na produção de pneumáticos, indústria de calçados e artigos médico-hospitalares, conforme verifica-se na Tabela 1 (Áreas de Aplicação).

Tabela 1 - Áreas de Aplicação da Borracha Natural, 1993¹

Área	%
Pneumáticos	71
Produtos de Látex	11
Calçados	4
Produtos de Engenharia não automotivos	4
Mangueiras	1,5
Peças automotivas	1,5
Cabos e revestimentos	< 1
Outros	7
Total	100

A sua extração é feita através da sangria da seringueira, cuja seiva chamada de látex é então colhida em pequenos recipientes contendo uma pequena quantidade de preservante (Hidróxido de Amônia) a fim de se inibir o crescimento bacteriano e evitar a sua coagulação.

Após a colheita, o látex é então levado até a Usina de Beneficiamento onde é feito um tratamento de acordo com a finalidade de uso da matéria-prima. Existem duas alternativas:

Coagulação e produção de borracha sólida

O látex é coagulado utilizando-se geralmente ácido acético, sendo depois calandrado, seco e prensado em forma de fardos. É utilizado na fabricação de muitos artefatos tais como pneumáticos, calçados, mangueiras e revestimentos de cilindros dentre outros.

Centrifugação e produção de látex natural

O látex natural originado do processo de sangria da seringueira, possui um teor de borracha de 30 a 35%, o que torna este produto economicamente inviável no aspecto de transporte a diversas partes do mundo por ser uma matéria-prima muito diluída (baixo teor de borracha). Sendo assim, é necessário um processamento prévio para que seja alcançada uma concentração desejada. Isto é feito através do processo de centrifugação, que consiste em aumentar a concentração de borracha para aproximadamente 60%. Hidróxido de amônia é adicionado ao látex após sua centrifugação como um preservante para inibir o crescimento bacteriano, como já mencionado anteriormente.

2.1.1 - Reações Alérgicas aos produtos à base de Látex Natural

Alergia a látex natural vem sendo observada desde a década de 1970. Todavia na década seguinte (1980), presenciou-se um aumento expressivo na incidência de reações alérgicas.

O uso do látex natural pode ser verificado em mais de 40 000 tipos de produtos e em diversos tipos de aplicações.

O látex natural centrifugado é geralmente utilizado na produção dos chamados artigos de imersão (dipped goods), tais como luvas, balões e preservativos, caracterizados como sendo artigos de baixa espessura (0,06 a 0,30 mm).

Todavia, para que o produto obtido forme um filme resistente, é necessário adicionar-se ingredientes químicos ao látex natural para que se obtenha uma reação de vulcanização. Esta reação química consiste na obtenção de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas do poli-cis-isopreno através da adição de enxofre a uma temperatura elevada (100 a 120 °C). Como agentes coadjuvantes, também fazem parte deste processo aceleradores orgânicos e ativadores de vulcanização, além de antioxidantes.

O processo de produção por imersão baseia-se na imersão de moldes de vidro ou porcelana em um banho contendo o composto de látex natural. Como outras aplicações do látex natural, podemos citar seu uso na produção de carpetes, elásticos de borracha, balões dentre diversas.

Até 1985 o consumo de látex natural correspondia à cerca de 7 a 8% do consumo total de elastômeros naturais (borracha e látex natural). Com o surgimento da epidemia da AIDS em 1986 e a consequente maior procura por artigos do tipo luvas e preservativos, notou-se um crescimento de consumo de látex natural, atingindo-se um valor estimado (1999) de aproximadamente 13% do consumo total de Borracha Natural, conforme descrito na Tabela 2 (Consumo Mundial).

Os principais produtores de látex natural localizam-se no sudoeste asiático, sendo os três maiores países produtores a Tailândia, Indonésia e Malásia.

Tabela 2 - Consumo Mundial de Látex e Borracha Natural²

Ano	Consumo Mundial Látex Natural (x 1000 ton)	Consumo Mundial Borracha Natural (x 1000 ton)	Participação Látex Natural (%)
1980	268	3760	7.1
1985	347	4350	8.0
1990	590	5270	11.2
1994	652	5680	11.5
1995	707	5980	11.8
1996	800	6140	13.0
1997	804	6500	12.4
1998	746	6580	12.1
1999	858	6700	12.8

O látex natural, como descrito anteriormente, após o seu processamento adquire uma concentração de aproximadamente 60% de teor de sólidos na forma de borracha, sendo o restante água, proteínas e outros constituintes, conforme a tabela 3 a seguir.

Tabela 3 - Composição do Látex Natural³

Constituintes	Concentração (%)
Borracha	59,67
Proteínas *	1,06
Tensoativos	0,23
Sais	0,40
Amônia	0,68
Água	37,96

* Inclui carboidratos, aminoácidos e açúcares.

A presença de certas proteínas de baixa massa molecular e o uso de ingredientes químicos nas formulações, sobretudo aceleradores de vulcanização, são as duas fontes principais de potencial alergênico do látex natural.

Entre 1988 e 1995 foram reportados ao FDA mais de 1600 casos de reações adversas e relatadas 23 mortes por reações alérgicas relacionadas ao uso de produtos médicos contendo látex natural. Ao mesmo tempo, cada vez mais crianças com spina bifida, que estão em permanente contato, durante e instantes após o nascimento com equipamentos produzidos com látex natural, vinham apresentando reações alérgicas sérias. Vinte e sete crianças chegaram a morrer e especialistas médicos estimaram que 30 a 65% dos pacientes que têm spina bifida são alérgicos ao látex natural⁴.

Estatísticas indicam que cerca de 1% da população mundial e 10% dos trabalhadores da área médica são alérgicos a produtos de látex natural⁵.

Existem três tipos reconhecidos de alergia a este produto⁶. O primeiro e mais comum é chamado de Irritação Dérmica. No caso de exposição a luvas, por exemplo, a pessoa fica com as mãos secas e com coceira.

Um segundo tipo de reação é chamado de Dermatite Alérgica de Contato (Hipersensibilidade retardada Tipo IV), que é originada pela presença de certos ingredientes químicos utilizados nas formulações do processo de produção, principalmente os aceleradores de vulcanização tais como carbamatos, tiazóis e tiuréias. Este tipo de alergia é caracterizado pela inflamação, coceira, rachaduras e surgimentos de bolhas na pele, sendo os sintomas percebidos após 24 a 48 horas de contato com o produto.

O terceiro e mais severo tipo de alergia é conhecido como Alergia a proteínas do Látex natural (Hipersensibilidade imediata Tipo I). A pessoa é sensibilizada pelas proteínas existentes no látex natural (antígenos) e o sistema de defesa do corpo humano produz anticorpos (IgE anticorpos). Esta reação antígenos/anticorpos causa a reação alérgica. Sintomas podem ocorrer de minutos a algumas horas após o contato com o produto e podem manifestar-se de maneira branda, como por exemplo, vermelhidão na pele ou coceira, ou então mais sérios como no caso de anafilaxia (colapso cardiovascular).

Artigos produzidos através do processo de imersão, como por exemplo luvas, preservativos e balões, possuem um teor mais alto de proteínas (potencial alergênico) devido à característica de seu processo produtivo, se comparados a outros produtos feitos de borracha natural sólida como pneus, mangueiras dentre outros.

Devido ao surgimento das reações alérgicas a produtos de látex natural, têm-se verificado, nos últimos anos, esforços concentrados nas seguintes áreas:

- Melhoria do processo produtivo, visando minimizar-se o potencial alergênico destes produtos, através de uma maior eficiência na etapa de lixiviação (extração das proteínas de baixa massa molecular).

- Desenvolvimento de formulações alternativas, substituindo-se agentes de vulcanização ou criando-se métodos alternativos de vulcanização.
- Desenvolvimento de materiais poliméricos (sintéticos) alternativos e menos agressivos.

Dentre as três áreas citadas, a última vêm demonstrando ser a mais eficaz, sendo considerada uma solução definitiva para a eliminação das reações alérgicas. Neste sentido, o desenvolvimento de poliuretanos como um dos materiais sintéticos viáveis vem sendo pesquisado para esta finalidade.

2.2 – POLIURETANO

2.2.1 - Introdução

Poliuretanos são materiais poliméricos contendo grupos **-NHCOO-** em sua cadeia principal. Esta classe de polímeros é normalmente produzida pela reação de um isocianato (di ou polifuncional) e um poliol, contendo um ou mais grupos reativos, como exemplificado na figura 2.

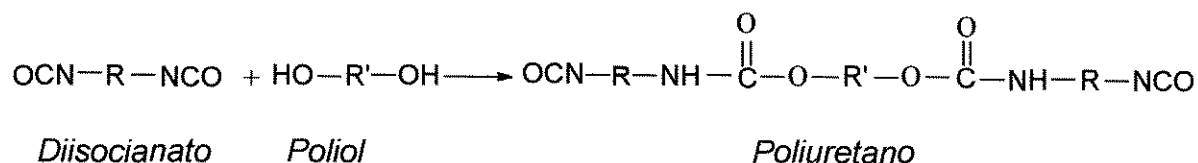


Figura 2 – Reação elementar de formação de Poliuretano

A obtenção de poliuretanos é favorecida graças à habilidade do grupo isocianato em reagir com o grupo hidroxila, dando origem à uma ligação uretânica⁷.

Os compostos contendo hidroxilas podem variar quanto à massa molecular, natureza química e funcionalidade. Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos.

Esta flexibilidade de escolha de reagentes permite obter uma infinita variedade de compostos com diferentes propriedades físicas e químicas tais como excelente resistência ao rasgamento e à abrasão, conferindo aos poliuretanos uma posição importante no mercado de polímeros sintéticos de alto desempenho.

A reação de poliadição com diisocianato foi descoberta e desenvolvida por O Bayer e sua equipe de químicos na Alemanha em 1937. Seu desenvolvimento comercial iniciou-se com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas. Os elastômeros de Poliuretano tiveram a sua origem na década de 1940 na Alemanha e Inglaterra.

Suas áreas de aplicação mundial incluem fabricação de artigos moldados ou extrudados, espumas isolantes, espumas flexíveis, calçados, adesivos, tintas, filmes, isolantes térmicos, próteses e artigos médico-hospitalares. O consumo mundial de Poliuretanos, por região e por aplicação, encontra-se descrito nas tabela 4.

Tabela 4 – Consumo Mundial de Poliuretano por Região e Tipo de Aplicação – Ano 2000

<u>Região</u>	<u>%</u>	<u>Aplicação</u>	<u>%</u>
América do Norte	34	Colchões/Estofados	29
Oeste Europeu	31	Construção	16
Leste Europeu	3	Automotiva	15
Japão	6	Isolamento Térmico	10
África/Oriente Médio	5	Revestimentos	7
América Latina	6	Calçados	4
Ásia/Pacífico	15	Diversos	19

O consumo latino americano cresceu, desde os anos 90, de 240 mil toneladas para um valor atual estimado em 590 mil toneladas anuais, representando cerca de 6% do mercado mundial. A sua principal aplicação encontra-se na fabricação de espumas flexíveis (colchões e estofados) que correspondem a 57% da demanda total. O consumo de poliuretanos na América Latina e suas aplicações estão descritos na tabela 5.

Tabela 5 – Consumo de Poliuretano na América Latina e seus tipos de aplicação - Ano 2000

<u>Ano</u>	<u>Consumo(x 1000 ton)</u>	<u>Aplicação</u>	<u>%</u>
1990	240	Colchões/Estofados	57
1992	305	Elastômeros	7
1994	400	Automotiva	10
1996	460	Construção	4
1998	510	Isolamento Térmico	12
2000	590	Revestimentos	6
		Adesivos e Selantes	4

2.2.2 - Matérias Primas

As principais matérias-primas empregadas na fabricação de poliuretanos são os di ou poliisocianatos e os polímeros hidroxilados de baixa massa molecular (polióis). Além destes materiais, também são comumente utilizados aditivos, tais como agentes extensores de cadeia e agentes de cura, catalisadores, agentes de expansão, agentes antienvelhecimento, cargas, pigmentos e corantes, retardantes de chama, dentre outros.

As características das matérias-primas mais importantes encontram-se a seguir.

Isocianatos

Diversos tipos de isocianatos alifáticos e aromáticos são encontrados no mercado, porém, cerca de 95% são derivados do tolueno diisocianato (TDI) e do difenil metano diisocianato (MDI). Atualmente o MDI é o diisocianato de maior consumo no mundo. Na família dos isocianatos alifáticos, podemos destacar o hexametileno diisocianato (HDI) e o metileno-bis-4-ciclohexilisocianato (H_{12} MDI).

Os isocianatos de maior importância comercial na indústria de poliuretanos encontram-se na tabela 6.

Tabela 6 – Isocianatos Comerciais⁸

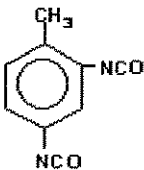
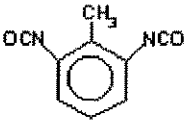
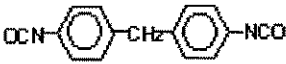
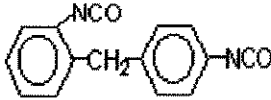
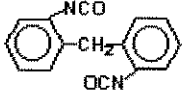
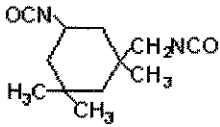
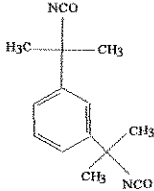
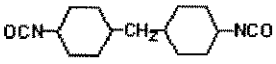
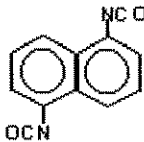


Nome Químico	Fórmula	Estrutura	Massa Molecular
2,4-tolueno diisocianato (TDI)	$C_9H_6O_2N_2$		174,2
2,6-tolueno diisocianato (TDI)	$C_9H_6O_2N_2$		174,2
4,4'-difenil metano diisocianato (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250,3
2,4'-difenil metano diisocianato (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250,3
2,2'-difenil metano diisocianato (MDI)	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250,3
Hexametileno diisocianato (HDI)	$C_8H_{12}O_2N_2$	$OCN-(CH_2)_6-NCO$	168,2
Isoforona diisocianato (IPDI)	$C_{12}H_{18}O_2N_2$		222,3
Tetrametilxilileno Diisocianato	$C_{14}H_{16}O_2N_2$		244,3
Metileno-bis-4-Ciclohexilisocianato (H ₁₂ MDI)	$C_{15}H_{22}O_2N_2$		262,3
Naftaleno 1,5-diisocianato (NDI)	$C_{12}H_6O_2N_2$		210,2

Tabela 6 – Isocianatos Comerciais⁸ (continuação)

Nome Químico	Fórmula	Estrutura	Massa Molecular
Trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato	$C_{22}H_{13}O_3N_3$		367,4
1,4-fenilenodiisocianato (PDI)	$C_8H_4O_2N_2$		160,1

Polióis

Os polióis utilizados na fabricação de poliuretanos são usualmente os macroglicóis, com massa molecular variando de 500 a 4000. Sua bifuncionalidade permite a formação de cadeias longas e lineares.

Dentre os polióis utilizados, podemos citar os polióis poliéteres e polióis poliésteres.

Os polióis poliéteres respondem por cerca de 90% dos polióis usados na fabricação de poliuretanos. Destes, a grande maioria consiste de derivados dos polipropilenos glicóis e copolímeros polipropileno/etileno glicóis.

Os polióis poliésteres destacam-se por terem sido os primeiros a serem utilizados no início do desenvolvimento de poliuretanos. São fabricados a partir da reação da policondensação de um diácido com excesso de um diol. Os diácidos mais usados são o ácido adípico, em aplicações onde se quer flexibilidade, e os ácidos ftálicos (ou anidrido) que introduzem rigidez na cadeia polimérica. Os dióis mais utilizados são o etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol, 1,4-butano diol e 1,6-hexano diol.

Exemplos de polióis usados na indústria de poliuretanos encontram-se na tabela 7.

Tabela 7 – Alguns Polióis importantes na obtenção de elastômeros uretanos⁹

Nome Químico	Tipo	Estrutura
Politetrametileno adipato glicol	Poliéster	$\text{HO}[(\text{CH}_2)_4\text{OCO}(\text{CH}_2)_4\text{COO}]_n-(\text{CH}_2)_4\text{OH}$
Ploicapolactona glicol	Polilactona (Poliéster)	$\text{H}-[\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CO}]_x\text{ORO}-[\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{O}]_y\text{H}$
Polihexametileno carbonato glicol	Poli carbonato (Poliéster)	$\text{HO}-[(\text{CH}_2)_6\text{OCOO}]_n-(\text{CH}_2)_6\text{OH}$
Polioxitetrametileno glicol	Poliéter	$\text{HO}[-(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{H}$
Poli (1,2-oxipropileno) glicol	Poliéter	$\text{HO}-[\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$
Polibutadieno glicol	Polihidrocarbono	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2)_x\text{OH}$

Agentes extensores de cadeia

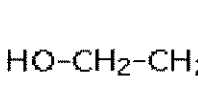
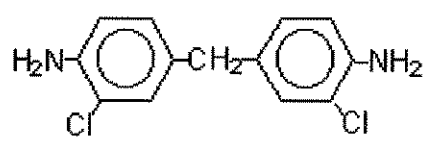
Agentes extensores de cadeias são também chamados de agentes formadores de ligações cruzadas. Consistem em polióis ou poliaminas de baixa massa molecular, difuncionais (extensores de cadeia) e tri ou polifuncionais (formadores de ligações cruzadas), todos semelhantes em tamanho aos isocianatos.

Extensores de cadeia reagem com o diisocianato para formar segmentos rígidos de poliuretanos (alcoóis) ou de poliuréia (aminas). Estes segmentos rígidos podem segregar, tendo-se como consequência um aumento no módulo de rigidez e na temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero

Formadores de ligações cruzadas são usados para aumentar o número de ligações covalentes em poliuretanos rígidos.

A tabela 8 mostra os compostos mais utilizados como extensores de cadeia/formadores de ligações cruzadas.

Tabela 8 – Extensores de Cadeia mais utilizados na fabricação de elastômeros uretanos

Nome Químico	Tipo	Estrutura
Dietanolamina	Diamina alifática	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$
1,4-butanodiol	Glicol Alifático	$\text{HO-(CH}_2\text{)}_4\text{OH}$
1,4- <i>bis</i> (2-hidroxietoxi) benzeno	Glicol Aromático-Alifático	$\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$  $\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$
4,4'-metileno- <i>bis</i> (2-cloroanilina)	Diamina aromática	

Catalisadores

Uma variedade de catalisadores pode ser usada na fabricação de poliuretanos. Basicamente o catalisador deve ser suficientemente nucleofílico para estabilizar por ressonância o grupo isocianato.

Os catalisadores empregados nesta área são as aminas terciárias alifáticas ou aromáticas e os compostos organometálicos.

As aminas terciárias são os catalisadores mais usados na manufatura de espumas de poliuretano. O mecanismo de catálise envolve a doação de elétrons pelo nitrogênio terciário para o carbono do grupo isocianato, formando um complexo intermediário. O efeito catalítico é aumentado pela basicidade e reduzido pelo impedimento estérico do nitrogênio amínico. Como exemplo de catalisadores deste tipo podemos citar:

- 1,4-diazobicyclo(2,2,2)octano (DABCO)
- Trietileno diamina (TEDA)
- N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA)
- N,N-dimetiletanolamina (DMEA)
- N-etilmorfolina
- N,N,N'-Trimetilaminoetiletanolamina (TMAEEA)

Os catalisadores organometálicos são usados para acelerar a reação de formação do uretano e são comumente empregados na fabricação de elastômeros e espumas flexíveis.

Seu mecanismo de ação, descrito na figura 3, consiste na formação de um complexo com o grupo isocianato e a hidroxila do poliol, podendo ser inibida pelo impedimento estérico. Este efeito estérico é utilizado num tipo de catalisador de ação retardada, isto é, catalisadores pouco ativos na temperatura ambiente, mas efetivos em temperaturas mais altas.

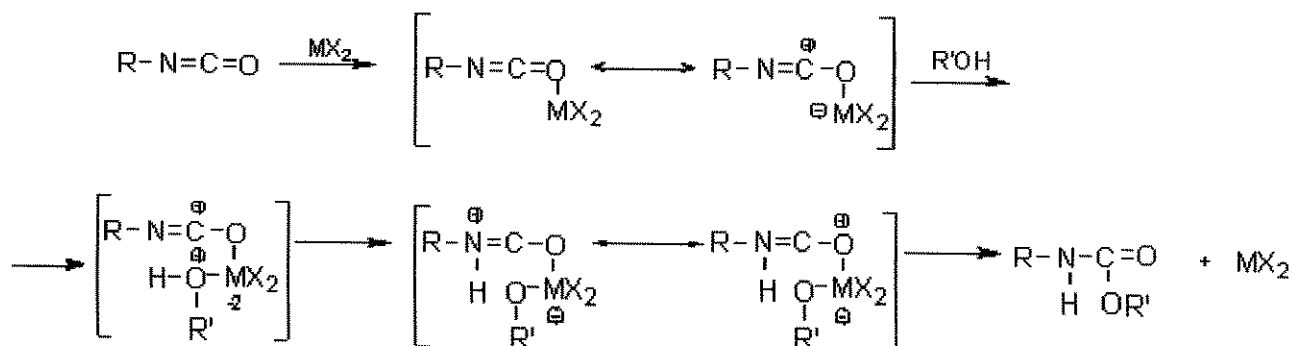


Figura 3 – Mecanismo de reação dos catalisadores de compostos organometálicos

Alguns dos catalisadores de compostos organometálicos mais utilizados encontram-se na tabela 9.

Tabela 9 - Catalisadores organometálicos utilizados para obtenção de poliuretanos¹⁰

Catalisador	Principal Aplicação
Octoato de estanho	Espumas flexíveis de poliálcool poliéter em bloco e moldadas
Dibutil dilaurato de estanho	Elastômeros microcelulares, RIM e elastômeros moldados por vazamento
Acetato de potássio	Uso geral e trimerização do isocianato
Octoato de potássio	Trimerização do isocianato
Dibutil mercaptídeo de estanho	Resistente à hidrólise
Octoato de chumbo	Extensão de cadeia
Sal de metal alcalino (K_2CO_3 , $NaHCO_3$ e Na_2CO_3)	Uso geral e para polimerização do isocianato.

Agentes de expansão

Os poliuretanos celulares são fabricados com utilização de agentes de expansão, normalmente empregados para formar bolhas de gás na mistura reacional em formulações de espumas.

Como exemplo de agentes de expansão podemos citar o tricloro-monofluor-metano (CFM-11), dicloro-difluor-metano (CFM-12).

Entretanto, devido às evidências de que os clorofluorcarbonos (CFC's) são os principais responsáveis pela destruição da camada de ozônio na estratosfera, está sendo bastante empregada a sua substituição por agentes de expansão alternativos tais como os clorofluorcarbonos hidrogenados (HCFC's).

Surfactantes

Os surfactantes são materiais essenciais na manufatura da maioria dos poliuretanos, pois auxiliam na mistura de reagentes pouco miscíveis. São particularmente usados na fabricação de espumas, onde auxiliam no controle de tamanho de células, estabilizando as bolhas formadas durante a nucleação.

Como exemplo podemos citar surfactantes à base de silicone, tais como o polidimetilsiloxano e o polifenilmetilsiloxano, e de polioxipropileno.

Agentes Antienvelhecimento

A maioria dos poliuretanos tende a amarelar quando expostos à luz, sem nenhuma perda mensurável de propriedades mecânicas. A causa deste amarelamento é a oxidação fotoquímica das ligações uretânicas dos isocianatos aromáticos. Este fenômeno pode ser evitado pela utilização de agentes antienvelhecimento ou pelo uso de isocianatos alifáticos.

Os agentes antienvelhecimento mais utilizados são os antioxidantes e os fotoprotetores. Como exemplos de tais substâncias podemos citar hidroxibenzotriazóis, dibutil tiocarbamato de zinco, 2,6- diterciário butilcatecol, hidroxibenzofenonas, aminas impedidas e fosfitos.

2.2.3 - Química dos Poliuretanos

A maioria das reações dos isocianatos ocorre através da adição à dupla ligação C=N.

A estrutura eletrônica do grupo isocianato indica que são possíveis as seguintes estruturas de ressonância:

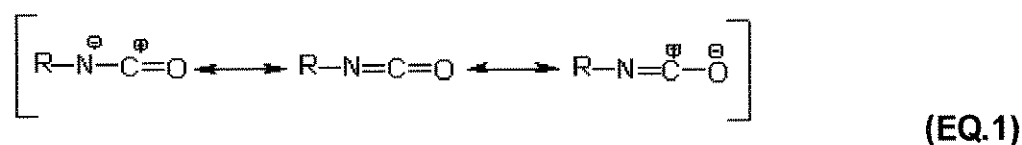


Figura 4 – Estruturas de Ressonância do grupo uretano

Sendo assim, as seguintes reações químicas são possíveis:

a) Reação de formação de Uretano

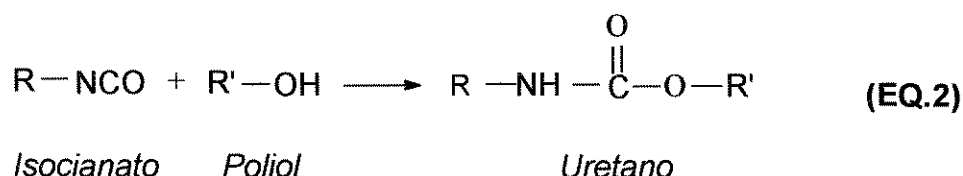


Figura 5 – Reação de formação do Uretano

A formação de Uretano conforme descrita na figura 5, acontece muito rapidamente e é uma reação exotérmica¹¹. Isocianatos aromáticos, tais como fenilisocianato, reagem mais rápido do que isocianatos alifáticos, como por exemplo ciclohexilisocianato.

Para esta reação são usados grupos hidroxilas primárias e secundárias, sendo que as terciárias são evitadas por resultarem em uretanos instáveis e que se decompõem em olefinas.

As reações das figuras 6, 7 e 8 correspondem àquelas em que o grupo isocianato reage com compostos que possuem um hidrogênio ativo, isto é, estruturas que contêm pelo menos um átomo de hidrogênio capaz de ser deslocado por metais alcalinos ou por reagente de Zerewittinoff (Iodeto de metilmagnésio).

Tais reações serão vistas a seguir.

b) Reação de formação de Uréia

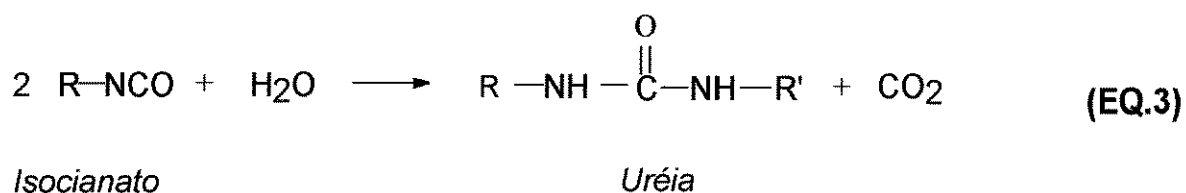


Figura 6 - Formação de uréia pela reação de isocianato e água

Esta reação é também exotérmica e até mais rápida que a formação de uretano. É interessante lembrar-se aqui que aminas alifáticas reagem mais rapidamente que aminas aromáticas.

c) Reação de formação de Alofanato

Isocianatos reagem com uretanos formando alofanatos como mostrado na figura 7 abaixo.

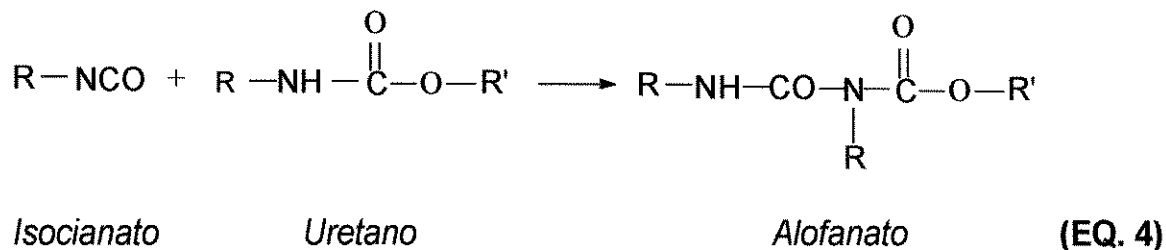


Figura 7 - Formação de Alofanato

A ligação alofanato é termicamente instável, tendendo a se dissociar ao redor de 106 °C¹².

d) Reação de formação de Biureto

Isocianatos reagem mais rapidamente com uréias que com uretanos para a formação de biuretos. A ligação de biureto também é termicamente instável, dissociando-se a 130 – 145 °C¹².

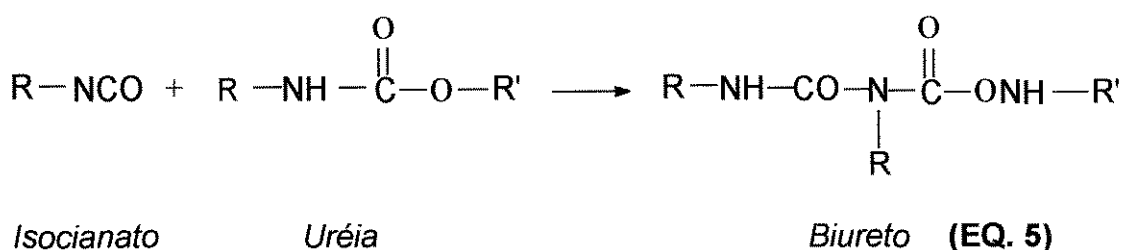


Figura 8 - Formação de Biureto

Os grupos isocianatos também podem reagir com eles mesmos formando dímeros, trímeros, polímeros, carbodiiminas e uretanoiminas como veremos a seguir.

e) Reação de formação de Dímeros

Somente isocianatos aromáticos formam dímeros, sendo que os isocianatos tendem a gerar trímeros.

Os dímeros formados, conforme reação descrita na figura 9, são termicamente instáveis podendo se reverter a isocianatos quando submetidos a aquecimento.

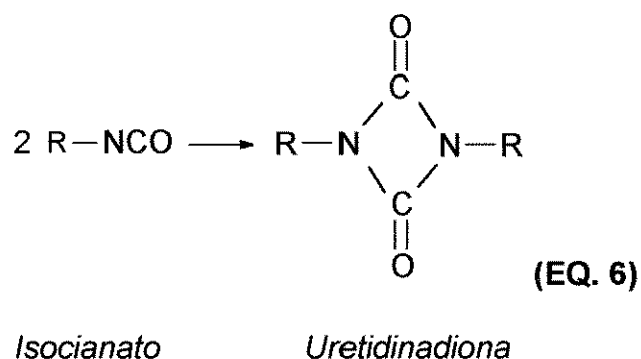


Figura 9 - Formação de Dímeros a partir de isocianato

f) Reação de formação de Trímeros

Os trímeros, por sua vez, podem ser formados tanto através de isocianatos alifáticos como de aromáticos e são estáveis termicamente. A reação envolvida está descrita na figura 10.

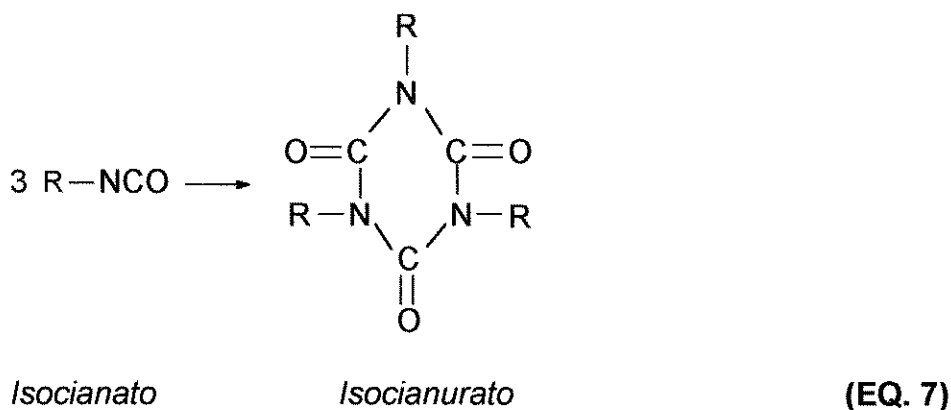


Figura 10 - Formação de Trímeros a partir de isocianato

g) Reação de formação de Carbodiimida

Isocianatos, quando vigorosamente aquecidos, podem formar estruturas chamadas carbodiimidas, com desprendimento de gás dióxido de carbono. Sua reação de formação está descrita na figura 11.



Isocianato Isocianato Carbodiimida

Figura 11 - Formação de Carbodiimida a partir do isocianato

h) Reação de formação de Uretanoimida

Esta reação, descrita na figura 12, é utilizada na transformação de diisocianatos cristalinos, no estado sólido, em diisocianatos no estado líquido à temperatura ambiente, auxiliando-se assim o processo de manufatura de poliuretanos.

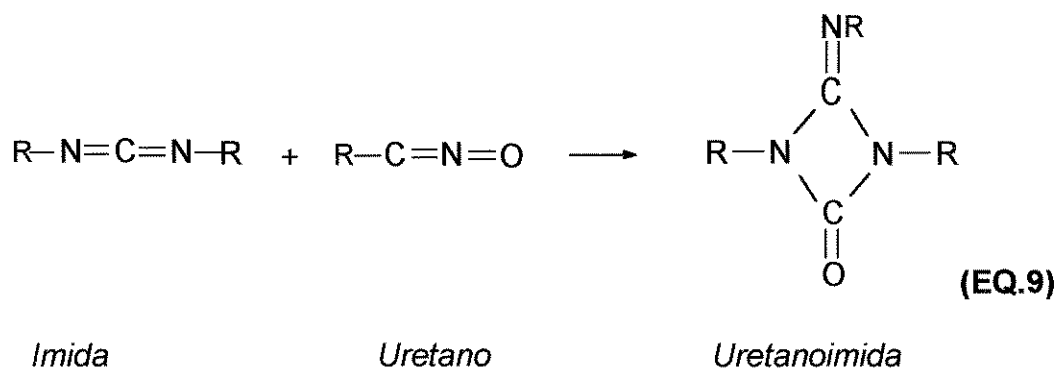


Figura 12 - Formação de Uretanoimida

2.2.4 - Métodos de Polimerização e Fabricação de Poliuretanos¹³

Os métodos de polimerização de poliuretanos, dependendo da ordem de adição dos reagentes, podem ser classificados como:

- Processo Pré-polímero
- Processo de uma etapa (One Shot Process)

Quanto ao processo de fabricação e o meio de preparação utilizado, existem os seguintes tipos:

- Preparação de Poliuretanos em Solução
- Preparação de Poliuretanos em Sistema sem solvente
- Preparação de Poliuretanos em Sistemas aquosos

A seguir, descreve-se cada um dos processos de polimerização e fabricação de poliuretanos.

Processo Pré-polímero

Envolve a preparação de um pré polímero de isocianato de baixa massa molecular que depois reage com o agente extensor de cadeia formando o poliuretano. As reações envolvidas neste processo encontram-se abaixo (figura 13).

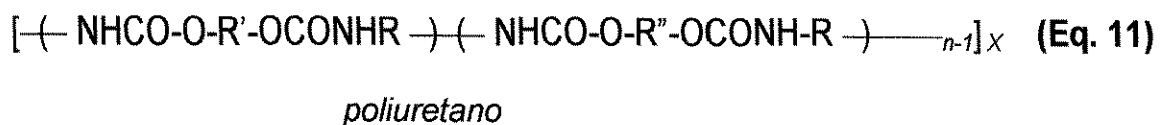
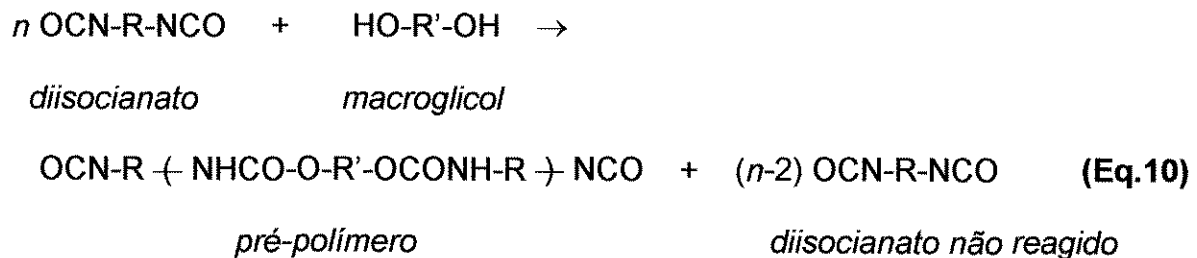


Figura 13 – Processo Prépolímero para obtenção de poliuretano

Na primeira etapa (Eq.10) as unidades de macroglicol reagem com diisocianato em excesso através da formação de ligações uretânicas para produzirem cadeias lineares com grupos isocianatos terminais, de baixa massa molecular e baixa viscosidade, conferindo um estado líquido ao pré-polímero o que auxilia o seu processamento. Os segmentos de cadeia diisocianato-macroglicol compreendem o segmento flexível da estrutura do poliuretano.

A segunda etapa (Eq.11) consiste na extensão da cadeia polimérica através da reação com diaminas, por exemplo, e produz um elastômero de alta massa molecular. Este novo segmento diisocianato-agente extensor é chamado de segmento rígido. Portanto, a estrutura final do poliuretano alterna segmentos rígidos e flexíveis.

Pode-se então perceber como é possível aplicar-se certos métodos de formulação, visando obter-se uma certa estrutura do produto a ser obtido. O pré-polímero resultante da primeira etapa pode ser de cadeia maior, se a razão molar diisocianato/macroglicol for reduzida. O efeito será o de um alongamento no segmento flexível e de sua concentração no produto final, tornando o poliuretano mais flexível.

Se a relação diisocianato/macroglicol utilizada for muito maior que a estequiométrica, o produto resultante chama-se quase ou semi-pré-polímero. Este, quando reagido com o agente extensor, formará um elastômero de poliuretano rígido e de alto módulo devido a alta concentração de segmentos rígidos em sua cadeia.

A etapa de extensão da cadeia é de grande importância devido a sua influência nas propriedades do produto final. Quando se utilizam reagentes difuncionais (diaminas), obtém-se um polímero linear, de alta massa molecular, cujo caráter polimérico é dado pelas forças intermoleculares. Um excesso estequiométrico de diisocianato leva à formação de ligações cruzadas biureto e/ou alofanato tornando o polímero mais rígido e menos solúvel. A extensão de cadeia de pré-polímeros terminados em isocianato, com água ou umidade do ar, também leva à formação de poliuretano e a ligações cruzadas de biureto, sendo esta a base dos produtos comercializados como selantes e usados em revestimentos.

Processo em uma etapa

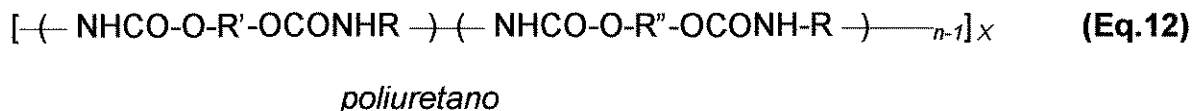
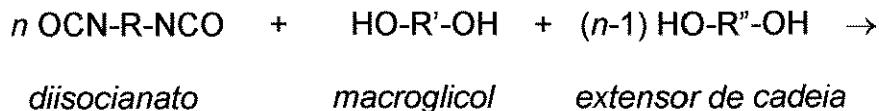


Figura 14 – Processo de obtenção do pré-polímero em uma Etapa

Consiste no processo no qual os componentes são misturados juntos, sendo a reação muito rápida e geralmente realizada na presença de catalisadores. O efeito do balanço estequiométrico é o mesmo descrito no processo de pré-polímero, isto é, a rigidez e o módulo do material podem ser aumentados pelo incremento na proporção diisocianato/agente de extensão.

Este tipo de processo é usado para se fabricar resinas termoplásticas e materiais espumados.

Preparação de Poliuretanos em Solução

Para se preparar soluções de poliuretano, pode-se utilizar um dos três sistemas abaixo:

1- Sistema de um componente completamente reagido onde um poliuretano de alta massa molecular é dissolvido em um solvente polar ou mistura de solventes que solvatem os segmentos rígidos e flexíveis.

2- Sistema reativo de um componente, que consiste de pré-polímeros de baixa massa molecular, dissolvidos em pequenas quantidades de solventes pouco polares e curados com a umidade do ar. São empregados na fabricação de revestimentos pouco espessos.

3- Sistema de dois componentes, sendo o primeiro um componente polihidroxilado e o outro um diisocianato não volátil. São usados em aplicações têxteis.

Preparação de Poliuretanos em Sistema sem solvente

Caracteriza-se pela não necessidade de uso de solvente e é o processo mais utilizado na fabricação de espumas flexíveis e rígidas, e nos elastômeros de poliuretano. Podem ser empregados tanto os processos de uma etapa como o de pré-polímero.

Preparação de Poliuretanos em Sistemas aquosos

Consiste na emulsão aquosa de pré-polímeros, curados com diaminas solúveis em água. Este assunto será melhor detalhado no item 2.3

2.2.5 - Correlações entre estrutura e propriedades nos Poliuretanos

Além das ligações uretânicas, os poliuretanos possuem na cadeia macromolecular uma multiplicidade de outros grupos que contribuem para as forças coesivas intermoleculares, sendo algumas delas agrupadas na tabela 10.

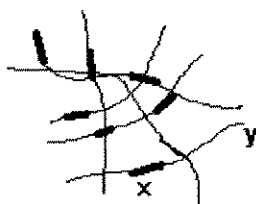
Tabela 10 - Energia coesiva molar de alguns grupos orgânicos¹⁴

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

A estrutura molecular dos Poliuretanos pode variar desde os polímeros rígidos reticulados aos elastômeros de cadeias lineares e flexíveis.

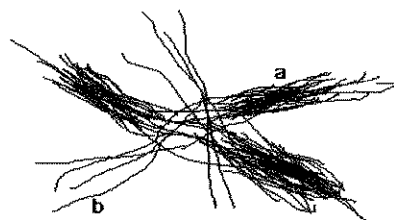
As espumas flexíveis e os elastômeros têm estruturas segmentadas constituídas de longas cadeias flexíveis (dos polióis), unidas por segmentos aromáticos rígidos de poliuretano/uréia. Suas características dependem grandemente das ligações hidrogênio entre os grupos N-H (doadores de próton) e as carbonilas (doadores de elétron) dos grupamentos uréia e uretano. Pontes de hidrogênio também podem ser formadas entre os grupos N-H e as carbonilas dos poliésteres, e mais dificilmente com os oxigênios dos poliéteres (ligações fracas). Os segmentos rígidos dos poliuretanos flexíveis, especialmente os de poliuréia, formam ligações secundárias fortes e tendem a se aglomerar em domínios.

Os poliuretanos rígidos têm um elevado teor de ligações cruzadas, resultantes do emprego de reagentes polifuncionais. As estruturas dos poliuretanos são mostradas na figuras 15, 16 e 17 a seguir.



x= ligações uretânicas; y= cadeia do poliálcool

Figura 15 – Estruturas de poliuretanos: elastômeros macios com alto alongamento



a= domínio dos blocos rígidos; b= domínio dos blocos flexíveis

Figura 16 – Estruturas de poliuretanos: polímeros com uma estrutura de domínios segregados (elastômeros de alto módulo)

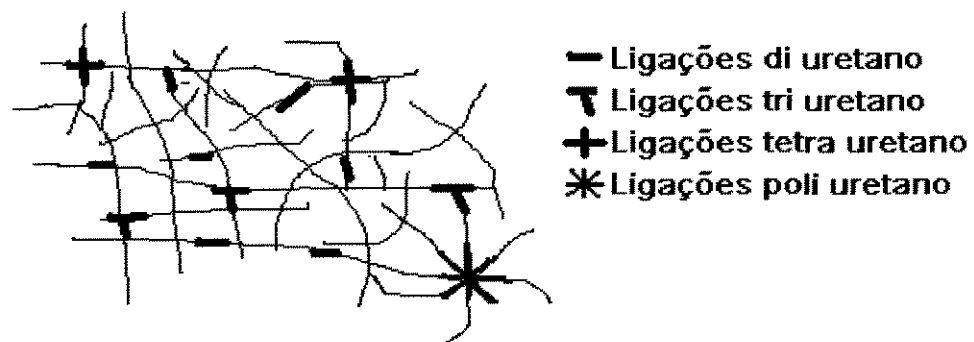


Figura 17– Estruturas de poliuretanos: polímeros rígidos com alto teor de ligações cruzadas

2.3 – DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO

2.3.1 – Introdução

No passado, o desenvolvimento de resinas para recobrimento de superfícies concentrava-se na obtenção de um produto de alto desempenho, sendo praticamente todos à base solvente. Porém, nestas últimas décadas, uma mudança vem sendo introduzida através de uma maior conscientização e preocupação com o meio ambiente, sendo o uso de alguns solventes orgânicos o motivo de muitas discussões devido à sua toxicidade. Por conta disso, as indústrias químicas, de um modo geral, vêm aperfeiçoando seus sistemas de tratamento de rejeitos.

Em vários países, como EUA e Alemanha, os órgãos governamentais encarregados da preservação do ambiente decidiram restringir as emissões de solventes (compostos orgânicos voláteis, COV), especialmente na área de recobrimento de superfícies.

As restrições governamentais em quase todo o mundo, a respeito do uso destas substâncias orgânicas voláteis, vêm sendo de fundamental importância para o desenvolvimento de sistemas químicos menos poluentes. Por esta razão, aliada ainda ao alto custo dos solventes utilizados no processo de produção, iniciou-se o desenvolvimento de sistemas alternativos e substituintes. Dentre esses, destacam-se as dispersões aquosas de poliuretanos, que nas décadas de 60 e 70 deram origem a um aumento gradativo no número de patentes publicadas referentes a esta tecnologia. O alto desempenho, simplicidade de uso, redução de energia bem como a maior segurança oferecida pelos sistemas aquosos de poliuretanos ofereceram um grande incentivo para sua aceitação no mercado¹⁵.

Além disso, as dispersões aquosas não são tóxicas, nem inflamáveis ou poluentes; apenas água evapora durante o processo de secagem. Elas apresentam viscosidades mais baixas se comparadas às de base orgânica quando em concentrações na faixa de 30 a 50% de sólidos.

Uma dispersão aquosa de poliuretano é um sistema coloidal binário, no qual as partículas poliméricas estão dispersas numa fase contínua aquosa. O tamanho de partícula pode variar na faixa de 10 a 5000 nm e tem influência direta sobre a estabilidade da dispersão¹⁶. Partículas maiores do que 1000 nm geralmente são instáveis em relação à sedimentação enquanto que partículas com diâmetro menores do que 50 nm produzem dispersões estáveis para estocagem além de apresentarem grande energia de superfície, o que favorece a formação de filmes.

Os componentes químicos básicos de uma dispersão aquosa de poliuretano são os diisocianatos, polióis, extensores de cadeia, catalisadores e aditivos

Poliuretanos convencionais são basicamente hidrofóbicos, isto é, incompatíveis com água e, por isso, requerem o uso de emulsificantes para torná-los dispersos. Com a adição de emulsificantes externos e protetores coloidais, dispersões aquosas de poliuretano podem ser preparadas. Mas como citado anteriormente, o uso destes resulta numa dispersão de tamanho grande de partículas, o que torna a mesma extremamente instável. Isto justifica a vantagem de se introduzir emulsificantes internos na cadeia polimérica, que consistem em grupos hidrofílicos de natureza iônica ou não iônica e que podem ser incorporados durante a síntese do polímero¹⁷. Pode-se dividir estes emulsificantes hidrofílicos em três diferentes tipos:

a) Emulsificantes Aniônicos

São os mais comumente empregados. Dispersões aquosas aniônicas de poliuretano podem ser preparadas através de polióis contendo grupos de ácido carboxílico ou ácido sulfônico. O impedimento estérico provocado pelos polióis impede a reação do grupo ácido com o isocianato durante a preparação. Para alcançar uma solubilidade desejada, os grupos ácidos são neutralizados usando compostos básicos, como por exemplo aminas terciárias. A escolha do agente neutralizador influencia nas propriedades da dispersão.

b) Emulsificantes Catiônicos

Poliuretanos catiônicos são produtos da reação de pré-polímeros de isocianato com blocos contendo aminas terciárias, que se tornam quaternárias quando reagidas com ácido protônico ou agente alcalino, resultando num polímero com grupo solúvel em água.

Geralmente devido às suas propriedades, poliuretanos catiônicos formam o grupo de menor importância, com exceção de algumas aplicações especiais que requerem o seu uso.

c) Emulsificantes Não-iônicos

São produzidos através da incorporação de blocos não-iônicos e hidrofílicos. Os poliuretanos do tipo não-iônico são geralmente do tipo poliéter baseado em óxido de etileno. O éter funcional pode ser parte da cadeia principal ou preferivelmente localizado na terminação da cadeia do poliuretano.

Dispersões aquosas iônicas e não-iônicas de poliuretano apresentam diferenças em seus comportamentos macroscópicos, conforme podemos observar na tabela 11.

Tabela 11 – Comparação de estabilidade entre tipos de dispersões aquosas de poliuretano iônicas e não-iônicas¹⁷

VARIÁVEIS	Tipo de dispersão	
	Iônica	Não-iônica
Congelamento	Instável	Estável
Temperaturas acima de 70 °C	Estável	Instável
Adição de Eletrólitos	Instável	Estável
Resistência a grandes forças de cisalhamento	Parcialmente estável	Estável

Como demonstrado na tabela 11, dispersões não-iônicas têm melhor desempenho quanto a adição de eletrólitos, congelamento e fortes forças de cisalhamento, sendo somente sensíveis ao calor. Baseando-se nestes dados, o ideal seria ter uma dispersão de poliuretano com emulsificantes iônicos e não-iônicos do mesmo polímero de modo a obter-se uma dispersão estável. Sem se levar em conta as vantagens encontradas durante a dispersão, um baixo conteúdo de grupos hidrofílicos em filmes significa uma baixa sensibilidade a água.

Basicamente dispersões aquosas de poliuretano podem ser descritas como polímeros reagidos, ou não reagidos, contendo grupos uretanos ou uréia os quais são estabilizados em água por ação de emulsificantes internos ou externos.

Estas diferentes modificações hidrofílicas são responsáveis pela produção de dispersões aquosas de poliuretano com tamanho médio de partículas entre 10 e 200 nm.

2.3.2 - Processos de Preparação de Dispersões Aquosas de Poliuretano¹⁷

Vários processos vêm sendo desenvolvidos para a preparação de dispersões aquosas de poliuretanos. As condições e técnicas usadas são de grande importância pois determinam a estrutura do polímero e as características físicas das dispersões e, conseqüentemente, do produto final.

O princípio básico de fabricação de dispersões aquosas de poliuretano baseia-se em duas etapas. A primeira consiste na preparação de um pré-polímero de isocianato com massa molecular variando de baixa a média, originado da reação de di- ou poli-óis com di- ou poli- isocianatos.

Na segunda etapa, a cadeia do pré-polímero é estendida e dispersa em água de diferentes maneiras através da introdução de grupos hidrofílicos. Dispersões de tamanho pequeno de partícula podem ser preparadas sem a adição de surfactantes externos.

Dependendo dos componentes iniciais, dos solventes usados e da sequência do processo, muitas são as técnicas de preparação. Destaca-se, a seguir, os mais importantes.

1- Técnica em Solução

Nesta técnica, a extensão de cadeia do pré-polímero hidrofílico de isocianato com diaminas é feita em presença de solvente orgânico inerte, miscível em água e de baixo ponto de ebulição, como por exemplo acetona. Como resultado, temos a formação de poliuretanos-poliuréia. Devido à obtenção do polímero ter sido realizada com uma solução homogênea, uma alta reprodutibilidade é possível de ser alcançada. Através de adição de água e remoção do solvente, uma dispersão aquosa de pequeno tamanho de partícula é formada.

Dependendo da quantidade de grupos iônicos e da concentração de grupos hidrofílicos não-iônicos, uma dispersão aquosa pode ser gerada pela precipitação dos segmentos hidrofóbicos ou pela inversão de fase de uma emulsão gerada intermediariamente.

2- Técnica de Mistura de Pré-polímero

Este tipo de técnica é comumente empregado na fabricação de dispersões de poliuretanos. Um pré-polímero hidrofílicamente modificado com grupamentos livres de isocianato é misturado com água. Em seguida, é feita uma extensão de cadeia com adição de aminas em fase aquosa. Uma variação deste processo é a adição do pré-polímero na água (processo inverso).

3- Processo de Fusão-Dispersão-Condensação

No Processo de Fusão-Dispersão-Condensação, um pré-polímero com grupamentos terminais isocianato, modificado ionicamente ou não-ionicamente e na forma de solução de baixa viscosidade, reage com uréia ou amônia formando novos grupos terminais, uréia ou biureto, respectivamente. Após uma etapa de dispersão em água, é feita a extensão de cadeia através da reação com formaldeído. O pH é então reduzido e inicia-se uma reação de policondensação.

4- Processo Cetamina-Cetazina

Neste processo, o pré-polímero isocianato é misturado com uma amina bloqueada (Cetamina) ou hidrazina (Cetazina) e disperso em fase aquosa. O grupo amina é liberado simultaneamente pela ocorrência de hidrólise e de extensão de cadeia. Em contraste com o processo de fusão-dispersão-condensação, a amina liberada é distribuída de maneira homogênea nas partículas dispersas.

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- MATERIAIS

Os materiais usados na preparação das dispersões aquosas de poliuretano foram os seguintes:

3.1.1- Poliol

Como citado anteriormente, os polióis comumente utilizados na síntese de poliuretanos são os do tipo poliéter e poliéster.

Os polóis poliésteres geram poliuretanos com propriedades mecânicas e de resistência a solventes e óleos superiores em relação aos polióis poliéteres. Isto se explica pela maior interação entre as ligações do tipo pontes de hidrogênio dos grupos éster e uretano. Porém, possuem baixa resistência ao ataque microbiológico devido ao grupo éster, reconhecido por muitos microorganismos.

Por sua vez, os polióis poliéteres resultam na formação de um pré-polímero de baixa viscosidade, o que facilita a preparação de dispersões aquosas, conferindo excelente flexibilidade de cadeia e ótima resistência à hidrólise.

Portanto, para se obter um poliuretano cujas propriedades físicas se assemelhem às do látex natural optou-se por polióis poliéteres do tipo diol, ou seja, com dois grupos hidroxila localizados nas pontas das cadeias.

Para se alcançar um ótimo balanço das propriedades físicas de alongamento e resistência a tração, torna-se necessário o uso de polióis poliéteres de alta massa molecular (600 a 4000). Isto significa que a ausência de impurezas do tipo monol nas cadeias do poliol é essencial, pois estes terminais monohidróxidos promovem a formação de polímeros de baixa massa molecular. Recomenda-se o uso de produtos com índices menores que 0.01 miliequivalentes/g de insaturação¹⁸ sendo que a linha de polióis poliéteres Acclaim da Bayer atende satisfatoriamente a este requisito.

Com base no exposto anteriormente, neste trabalho optou-se então pelos polióis poliéteres, com massa molecular de 1000, 2000 e 3000 (descritos na tabela 12), já que a nossa finalidade era a de se obter poliuretanos com alta flexibilidade de cadeia

3.1.2- Isocianato

Os mais usados na tecnologia de fabricação de poliuretanos são os do tipo aromáticos ou alifáticos.

Isocianatos do tipo alifáticos e com dois grupos funcionais (diisocianatos) são os mais recomendados para a obtenção de poliuretanos flexíveis por conferirem menor rigidez e maior elasticidade à cadeia. Além disso, se comparados aos isocianatos aromáticos possuem maior resistência a oxidação (UV) e não amarelam.

Os diisocianatos escolhidos para este estudo foram:

- Metileno-bis-4-Ciclohexilisocianato (H_{12} MDI): tipo cicloalifático que confere maior flexibilidade às cadeias do poliuretano. Sua estrutura química é mostrada na figura 18.

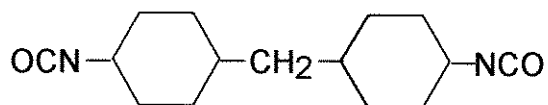


Figura 18 – Estrutura química do Metileno-bis-4-ciclohexilisocianato (H_{12} MDI).

- Tetrametil xilileno diisocianato (TMXDI), diisocianato que, embora tenha um anel aromático em sua cadeia, conforme figura 19, por este não estar conjugado aos grupos isocianato, é considerado como alifático. A baixa reatividade dos grupos dimetil presentes em sua estrutura, promovem um impedimento estérico que reduzem as ligações do tipo pontes de hidrogênio. Com isso, tem-se uma baixa viscosidade do pré-polímero, o que auxilia a fase de dispersão em água¹⁹ (não necessidade do uso de co-solventes).

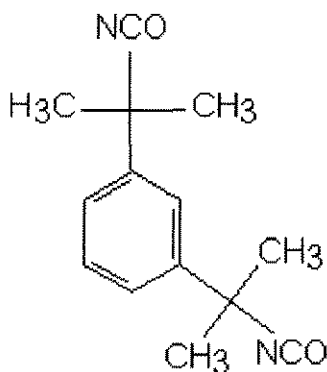


Figura 19 – Estrutura química do Tetrametil xilileno diisocianato (TMXDI).

Algumas de suas características encontram-se descritas na tabela 12.

3.1.3- Emulsificante

O emulsificante usado foi o Ácido dimetilol propiônico (DMPA), comumente usado no preparo de dispersões aquosas por possuir 3 grupos hidrofílicos na sua estrutura, o que facilita a dispersão do pré-polímero em água.

3.1.4- Extensor de cadeia

O extensor de cadeia escolhido foi a Dietanol amina (EDA), por possuir uma maior reatividade se comparada com os extensores de cadeia do tipo diol.

3.1.5- Neutralizador

Foi utilizado como neutralizador a Trietil amina (TEA), por se tratar de uma amina terciária, o que favorece a neutralização.

3.1.6- Catalisador

O catalisador usado foi o do tipo organometálico Dibutil dilaurato de estanho.

Tabela 12 - Materiais usados no preparo das dispersões aquosas de poliuretano

Produto	Nome Químico	Nome Comercial	Massa Molecular
POLIOL	Polipropileno glicol	PPG 1000	1000
		Acclaim Polyol 2200	2000
		Acclaim Polyol 3210	3000
DIISOCIANATO	Metileno-bis-4-	Desmodur W	262
	Ciclohexilisocianato (H ₁₂ MDI)		
	Tetrametil Xilileno Diisocianato (TMXDI)	TMXDI	244
EMULSIFICANTE	Ácido dimetilol propiônico	DMPA – Fluka	134
EXTENSOR DE CADEIA	Etileno diamina	EDA – Union Carbide	60
NEUTRALIZADOR	Trietil amina	TEA – B. Herzog	101
CATALISADOR	Dibutil laurato de estanho	---	---

3.2 – MÉTODOS

3.2.1 - Preparação das Dispersões aquosas de poliuretano

3.2.1.1 Estequiometria da síntese dos Poliuretanos

A estequiometria das sínteses desenvolvidas neste trabalho pode ser representada como na Figura 20 que se segue:

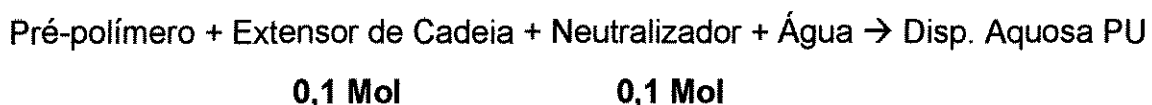
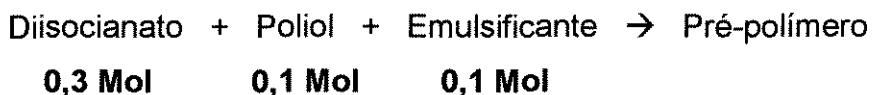


Figura 20 - Estequiometria da reação de síntese dos poliuretanos

As reações envolvidas na preparação da dispersão aquosa de poliuretano encontram-se na figura 21.

3.2.1.2- Preparação do pré polímero

O polioli (0,1 mol) e o emulsificante DMPA (0,1 mol) são submetidos à secagem, por 12 h a 110 °C, para eliminação de possível umidade. Uma presença de umidade causaria a reação de formação de uréia com consequente liberação de CO₂ (gás carbônico), resultando na formação de espuma flexível.

Após secagem, são pesadas as suas quantidades conforme formulação e transferidas sob agitação para um reator de vidro de 500 ml de 3 bocas, equipado com agitador, condensador com CaCl₂ (Cloreto de Cálcio), termômetro e entrada de gás inerte N₂ (nitrogênio).

Pesa-se a quantidade requerida de diisocianato e adiciona-se ao reator mantendo-se a agitação por 10 minutos. Adiciona-se o catalisador e inicia-se o aquecimento em banho-maria com óleo de silicone até a temperatura de reação de 120 ± 5 °C, sob corrente de Nitrogênio. Após atingir 120 °C, retira-se uma amostra de hora em hora e analisa-se o teor de grupamentos terminais livres de isocianato (NCO) conforme norma ASTM D 1638.

Quando atingido o valor determinado de teor de NCO livre (ver item Cálculos) suspende-se o aquecimento e mantém-se o pré-polímero sob agitação.

3.2.1.3- Preparação da dispersão aquosa

Em um becker de 2 litros, adiciona-se 430 ml de água destilada. Prepara-se então uma solução de amina aquosa, adicionando-se no mesmo, sob agitação, a quantidade corrigida do extensor de cadeia Etilenodiamina, calculada de acordo como teor de NCO livre do pré-polímero (ver item Cálculos) e a quantidade necessária do neutralizador Trietilamina (0.1 mol).

A dispersão de PU foi obtida adicionando-se o pré-polímero ao Becker contendo a solução de amina aquosa sob alta agitação. Se necessário, adicionar frações de 50 ml de acetona para redução de viscosidade do pré-polímero.

Mantém-se a temperatura da reação de dispersão em 35 ± 5 °C e a agitação rigorosa durante 1 hora.

CÁLCULOS

- Cálculo do limite de teor de NCO livre no pré-polímero

$$\text{LNCO} = \frac{\% \text{NCOtr}}{3} \quad \text{Sendo: } \% \text{NCOtr} = \frac{84 \times \text{Mis.}}{\text{MMis.} \times \text{Mppl}} \times 100$$

Onde:

84	=	Massa molecular dos 2 grupos NCO (diisocianato)
LNCO	=	Limite de teor de NCO livre no pré-polímero
%NCOtr	=	Porcentagem de NCO no pré-polímero
Mis.	=	Massa (g) de isocianato na reação do pré-polímero
MMis.	=	Massa Molecular (g) do isocianato usado na formulação
Mppl	=	Massa total (g) do pré-polímero preparado

- Cálculo da quantidade de Extensor de Cadeia corrigida

$$\text{EC} = \frac{\text{TNCO} \times 30}{42}$$

onde:

$$30 = \text{Equivalente grama da Etileno diamina} = \frac{60}{2} = 30$$

$$42 = \text{Massa molecular do grupo NCO (isocianato)}$$

$$\text{EC} = \text{Quantidade de Extensor de cadeia (g)}$$

$$\text{TNCO} = \text{Teor final de grupamentos terminais NCO livres (ASTM D 1638)}$$

3.2.2 – Preparação do composto de látex natural vulcanizado

A síntese do composto de látex natural foi realizada através do seguinte procedimento:

Num reator de capacidade de 6 litros, adicionam-se cerca de 5 litros de látex natural centrifugado (High Ammonium). Em seguida, adicionam-se os ingredientes necessários para a reação de vulcanização¹⁹, obedecendo-se a seguinte esta ordem: Dispersão de Enxofre (agente de vulcanização), Dispersão de dietilditiocarbamato de zinco (acelerador de vulcanização), Dispersão de Óxido de Zinco (ativador de vulcanização) e Dispersão de antioxidante fenólico. A mistura é submetida a aquecimento por 3 horas a 70 °C, sendo este tempo necessário para que ocorra a reação de vulcanização.

A formulação utilizada é normalmente empregada na fabricação de artigos de imersão, neste caso, na produção de preservativos masculinos.

3.2.3 - Delineamento experimental

O experimento foi baseado inicialmente em um delineamento fatorial contendo as variáveis descritas na tabela 13.

Tabela 13 – Variáveis consideradas no delineamento experimental

FATORES	NÍVEIS	CÓDIGOS
ISOCIANATO	H12MDI	A
	TMXDI	B
POLIOL	Acclaim 2200	1
	Acclaim 3210	2

Cada tratamento resultante foi replicado e cada réplica teve três medidas repetidas. A média dessas três medidas foi usada como resposta para análise.

A replicação é necessária para estimar o efeito de interação dos dois fatores no modelo completo, composto dos efeitos principais e da interação. Sem a replicação não haveria graus de liberdade para estimar o erro e não poder-se-ia testar o efeito da interação, somente os efeitos principais.

Assim sendo, obteve-se inicialmente a planilha de experimentos, conforme a Tabela 14.

Tabela 14 – Planilha de experimentos executados neste trabalho, durante a obtenção de Poliuretanos

Fórmula	Dispersão Aquosa PU	Isocianato	Poliol
1	DAPU1	A	1
2	DAPU1	A	1
3	DAPU2	A	2
4	DAPU2	A	2
5	DAPU3	B	1
6	DAPU3	B	1
7	DAPU4	B	2
8	DAPU4	B	2

Como os resultados obtidos nas fórmulas 5, 6, 7 e 8 equivalentes às dispersões DAPU3 e DAPU4 não foram satisfatórios, optou-se por substituí-los pela dispersão DAPU5, a qual era composta do isocianato B (TMXDI) e poliols 3 (PPG 1000), conforme descrito na tabela 15.

Tabela 15 – Planilha de experimento da dispersão DAPU5

Fórmula	Dispersão Aquosa PU	Isocianato	Poliol
9	DAPU5	B	3
10	DAPU5	B	3

Todos os resultados obtidos foram avaliados comparativamente com valores originados de uma formulação de látex natural vulcanizado (LATNAT), onde também houve replicação.

3.2.4 – Formulações

A seguir, nas tabelas 16, 17, 18, 19, 20 e 21 encontram-se as formulações usadas na preparação de dispersões aquosas de poliuretano e de látex natural.

Tabela 16 – Formulação DAPU1 – Dispersão aquosa de poliuretano 1

Ingredientes	Nome Comercial	Mol	Massa Molecular	Quantidade (g)	%
Polipropileno Glicol 2000	Acclaim 2200 (Bayer)	0,1	2000	150	67,1
Metileno-bis-4- Ciclohexilisocianato (H ₁₂ MDI)	Desmodur W (Bayer)	0,3	262	59	26,4
Acido Dimetilol Propanóico (DMPA)	DMPA (Fluka)	0,1	134	10	4,5
Etileno Diamina (EDA)*	--	0,1	60	4,5	2,0
Trietilamina (TEA)	--	0,1	101	7,6	--
Água	--	--	--	435	--

*Valor teórico. Quantidade foi corrigida em função da % NCO obtida (método ASTM D1638).

Tabela 17 – Formulação DAPU2 – Dispersão aquosa de poliuretano 2

Ingredientes	Nome Comercial	Mol	Massa Molecular	Quantidade (g)	%
Polipropileno Glicol 3000	Acclaim 3210 (Bayer)	0,1	3000	150	75,4
Metileno-bis-4- Ciclohexilisocianato (H ₁₂ MDI)	Desmodur W (Bayer)	0,3	262	39,3	19,7
Acido Dimetilol Propanóico (DMPA)	DMPA (Fluka)	0,1	134	6,7	3,4
Etileno Diamina (EDA)*	--	0,1	60	3,0	1,5
Trietilamina (TEA)	--	0,1	101	5,1	--
Água	--	--	--	435	--

*Valor teórico. Quantidade foi corrigida em função da % NCO obtida (método ASTM D1638).

Tabela 18 – Formulação DAPU3 – Dispersão aquosa de poliuretano 3

Ingredientes	Nome Comercial	Mol	Massa Molecular	Quantidade (g)	%
Polipropileno Glicol 2000	Acclaim 2200 (Bayer)	0,1	2000	150	68,4
Tetrametil xilileno Diisocianato (TMXDI)	TMXDI (Cytec)	0,3	244	54,9	25,0
Acido Dimetilol Propanóico (DMPA)	DMPA (Fluka)	0,1	134	10	4,6

Etileno Diamina (EDA)*	--	0,1	60	4,5	2,1
Trietilamina (TEA)	--	0,1	101	7,6	--
Água	--	--	--	435	--

*Valor teórico. Quantidade foi corrigida em função da % NCO obtida (método ASTM D1638).

Tabela 19 – Formulação DAPU4 – Dispersão aquosa de poliuretano 4

Ingredientes	Nome Comercial	Mol	Massa Molecular	Quantidade (g)	%
Polipropileno Glicol 3000	Acclaim 3210 (Bayer)	0,1	3000	150	76,4
Tetrametil xilileno Diisocianato (TMXDI)	TMXDI (Cytec)	0,3	244	36,6	18,6
Acido Dimetilol Propanóico (DMPA)	DMPA (Fluka)	0,1	134	6,7	3,4

Etileno Diamina (EDA)*	--	0,1	60	3,0	1,5
Trietilamina (TEA)	--	0,1	101	5,1	--
Água	--	--	--	435	--

*Valor teórico. Quantidade foi corrigida em função da % NCO obtida (método ASTM D1638).

Tabela 20 – Formulação DAPU5 – Dispersão aquosa de poliuretano 5

Ingredientes	Nome Comercial	Mol	Massa Molecular	Quantidade (g)	%
Polipropileno Glicol 1000	PPG 1000 (Bayer)	0,1	1000	150	51,9
Tetrametil xilileno Diisocianato (TMXDI)	TMXDI (Cytec)	0,3	244	109,8	38,0
Ácido Dimetilol Propanóico (DMPA)	DMPA (Fluka)	0,1	134	20,1	7,0

Etileno Diamina (EDA)*	--	0,1	60	9,0	3,1
Trietilamina (TEA)	--	0,1	101	15,2	--
Água	--	--	--	435	--

*Valor teórico. Quantidade foi corrigida em função da % NCO obtida (método ASTM D1638).

Tabela 21 – Formulação LATNAT – Composto de Látex Natural

Vulcanizado*

Ingredientes	phr	Concentração (%)	Quantidade (g)
Látex natural centrifugado "High Ammonium"	100	60	166,7
Dispersão de Enxofre (agente de vulcanização)	0,5	50	1,0
Dispersão de Dietilditiocarbamato de zinco (acelerador de vulcanização)	1,0	40	2,5
Dispersão de Óxido de Zinco (ativador de vulcanização)	0,5	40	1,3
Dispersão de Antioxidante Fenólico	1,0	40	2,5

* Composto formulado e submetido à pré-vulcanização através de aquecimento sob agitação (3 horas a 70 °C)

3.2.5 - Confeção de filmes e obtenção das propriedades físicas

Filmes originados das dispersões preparadas foram obtidos entornando-se uma amostra em placas de vidro, as quais foram espalhadas utilizando-se bastões de vidro. Estas amostras eram previamente submetidas ao vácuo para eliminação de bolhas, em um dessecador por 1 hora. Após o espalhamento do filme, as placas eram submetidas à secagem na temperatura de 100 ± 5 °C por 5 minutos.

A espessura desejada dos filmes era de $0,12 \pm 0,02$ mm

Os filmes eram retirados das placas com o auxílio de talco para evitar que aderissem em si mesmos.

Nesta fase, observou-se a impossibilidade de se obter filmes com amostras das dispersões formuladas DAPU3 A , DAPU3 B, DAPU4 A e DAPU4 B, pois as mesmas eram espalhadas nas placas de vidro e após a secagem em estufa apresentavam aparência pegajosa e não formavam uma consistência de filme.

As seguintes tentativas, sem sucesso, foram feitas para solução deste problema:

- Repetição das formulações
- Nova formulação com maior quantidade de extensor de cadeia
- Aumento da espessura dos filmes espalhados

Porém, com todas elas não foi obtido sucesso.

Acredita-se que a razão desta pegajosidade tenha sido a alta massa molecular dos polióis usados nestas dispersões, sendo 2000 para a DAPU3 e 3000 para a DAPU4, aliada à característica do diisocianato usado (TMXDI), que favorece uma maior flexibilidade de cadeia se comparado com o H12MDI, por exemplo. Estas dispersões possivelmente teriam uma aplicação na área de recobrimento de superfícies (tintas e vernizes) ou de adesivos.

Isto se comprova quando observam-se as amostras da dispersão DAPU5, as quais não apresentaram problemas de formação de filme. Porém, após secagem do filme a 100 °C, as amostras estavam apresentando grande número de bolhas e um aspecto escurecido. Foi necessário baixar a temperatura de secagem do filme para 80 °C para eliminação deste problema, que possivelmente está relacionado com a temperatura de fusão do material, o que será discutido no item 4.3.2.

Com relação às propriedades mecânicas, corpos de prova do tipo Dumbbell C (ASTM D 412) foram obtidos em prensas de corte e submetidos à medida de espessura (ver dimensões na figura 22).

As propriedades mecânicas de Resistência à Tração (MPa), Alongamento na ruptura (%) e Tensão na deformação à 10% (MPa), 20% (MPa), 100% (MPa) e 500% (MPa) foram medidas em um dinamômetro marca EMIC DL500 MF, segundo a norma ASTM D 412 e com os seguintes parâmetros:

- Célula de carga: 50 Kgf
- Velocidade de ensaio: 500 mm/min
- Temperatura ambiente: 22 ± 3 °C
- Umidade relativa ambiente: 55 ± 5 %

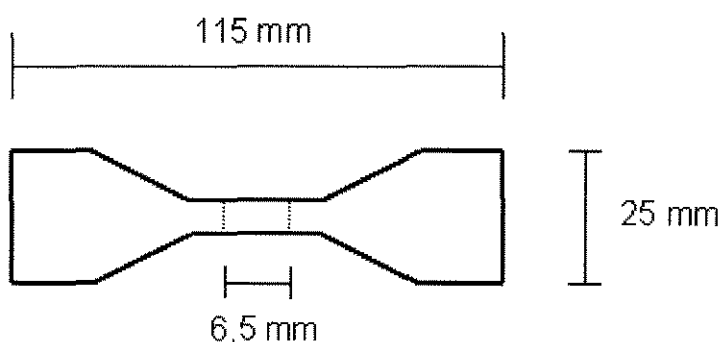


Figura 22 – Corpo de prova Dumbbell Tipo C usado nos testes físicos dos filmes de PU e de látex natural, conforme norma ASTM D 412

3.2.6 - Métodos usados na caracterização das dispersões aquosas de poliuretano

3.2.6.1 - Espectroscopia por infravermelho

Esta análise foi utilizada para identificação de grupos químicos presentes nos polímeros obtidos. Ela consiste na exposição da amostra a um feixe de luz de comprimento de onda variando de 1 a 50 nm. Esta energia, quando incide em uma molécula assimétrica, pode ser absorvida pelos seus diferentes grupos químicos, em diferentes comprimentos de onda e vão vibrar, dentro e fora do plano da molécula, de diferentes modos, proporcionando um espectro característico. A quantidade de energia absorvida é registrada e avaliada.

O aparelho usado para análise foi o Espectrofotômetro de Infravermelho Nicolet Impact 400 D com Transformada de Fourier. As amostras em forma de dispersão foram aplicadas em placas de vidro para formação de filme e secas à temperatura ambiente. As amostras geradas foram colocadas em um suporte de filme e submetidas à análise.

3.2.6.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

Calorimetria Diferencial de Varredura trata-se de uma técnica baseada em uma análise termo-analítica, que é largamente utilizada na caracterização de materiais poliméricos. Ela mede o diferencial de energia existente entre a amostra avaliada e um material inerte de referência, ambos submetidos a um programa controlado de temperatura.

As transições ocorridas na amostra que implicam em perdas ou ganhos de calor são imediatamente detectadas e registradas. Um gráfico de DSC fornece a taxa de variação de entalpia (em função do tempo ou temperatura) tal que a área sob a curva e sua linha base extrapolada indica o calor total do processo.

Através do gráfico gerado da análise de DSC de um polímero pode-se determinar a sua Temperatura de Transição Vítrea (T_g), Temperatura de Fusão (T_m), Temperatura de Cristalização (T_c), dentre outras características.

As amostras das dispersões de poliuretano formuladas foram submetidas a este ensaio com o intuito de se verificar a influência da massa molecular do poliol e da característica do diisocianato na temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero gerado.

Foram usadas amostras de aproximadamente 10 a 15 mg das dispersões em forma de filme. Os ensaios foram realizados submetendo-se as amostras a uma rampa de 20 °C/min tanto no aquecimento quanto no resfriamento, com temperatura variando de -100 até 250 °C. O gás inerte utilizado foi o Nitrogênio (N_2) a uma vazão de 55 cc/min.

O equipamento usado foi o DSC 2920 Modulated da TA Instrument.

3.2.6.3 - Análise Dinâmico Mecânica - DMA

Polímeros são conhecidos por seu comportamento viscoelástico, ou seja, a habilidade de apresentar propriedades que vão de um líquido viscoso até uma borracha elástica.

A Análise Dinâmico Mecânica (DMA) trata-se de uma técnica analítica na qual se avalia as propriedades viscoelásticas dos materiais. Com ela podemos caracterizar a rigidez e a capacidade de dissipação de energia de um polímero, após ser submetido a tensões e deformações nele aplicadas a uma determinada frequência e faixa de temperatura.

Obtém-se como resposta os valores dos módulos de perda (E'') e de armazenamento (E'). O módulo de armazenamento refere-se a habilidade do material de absorver energia e está relacionado à dureza do material. Já o módulo de perda representa a dissipação de energia em forma de calor gerada pela amostra, resultante do atrito interno entre as cadeias moleculares.

Portanto, pode-se dizer que o módulo de armazenamento corresponde ao componente elástico e o módulo de perda ao componente de viscosidade do polímero.

A razão entre E'' e E' é chamada de $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

Valores de $\tan \delta$ iguais a 1 significam que tanto E'' como E' influenciam no comportamento viscoelástico do polímero.

O DMA foi feito utilizando-se suporte com garra para filmes. A faixa de temperatura de ensaio foi de $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, numa rampa de $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A frequência aplicada foi de 1 Hz e a amplitude de $40\mu\text{m}$. A pré-carga aplicada nas amostras de poliuretano foi de $1,0\text{ N}$ e na amostra referente ao látex natural (LATNAT) látex foi de $0,5\text{ N}$. O equipamento utilizado foi um DMA 2980 Dynamic Mechanical Analyser da TA Instrument.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – SÍNTESE

Após as diversas sínteses feitas, selecionou-se para a continuidade deste trabalho as formulações de Dispersão Aquosa de Poliuretano (DAPU) abaixo relacionadas, baseando-se no método de mistura de pré-polímero já relatado no capítulo anterior.

Foram realizadas as seguintes sínteses:

- DAPU1 A: Dispersão Aquosa de Poliuretano Fórmula 1 - lote A
- DAPU1 B: Dispersão Aquosa de Poliuretano Fórmula 1 – lote B
- DAPU2 A: Dispersão Aquosa de Poliuretano Fórmula 2 - lote A
- DAPU2 B: Dispersão Aquosa de Poliuretano Fórmula 2 - lote B
- DAPU5 A: Dispersão Aquosa de Poliuretano Fórmula 5 - lote A
- DAPU5 B: Dispersão Aquosa de Poliuretano Fórmula 5 - lote B
- LATNAT A: Dispersão Aquosa de Poliuretano Fórmula LATNAT-loteA
- LATNAT B: Dispersão Aquosa de Poliuretano Fórmula LATNAT-loteB

Como a intenção era a de obter-se filmes, as dispersões DAPU3 e DAPU4 foram descartadas deste estudo por não ser possível a preparação destes, conforme citado anteriormente.

O processo de pré-polímero consiste na reação entre o diisocianato e o poliol na presença de um emulsificante, cuja função é a de promover um caráter hidrofílico ao produto final. Com isto torna-se possível a preparação de uma dispersão aquosa através da adição de água e extensor de cadeia.

A presença do neutralizador também é essencial para que se neutralizem os grupos carboxílicos da cadeia do pré-polímero provenientes do emulsificante.

Com isso, a terminação carboxilica é convertida para ânions carboxilato, que possuem uma maior solubilidade em água. Esta reação está descrita na figura 23.

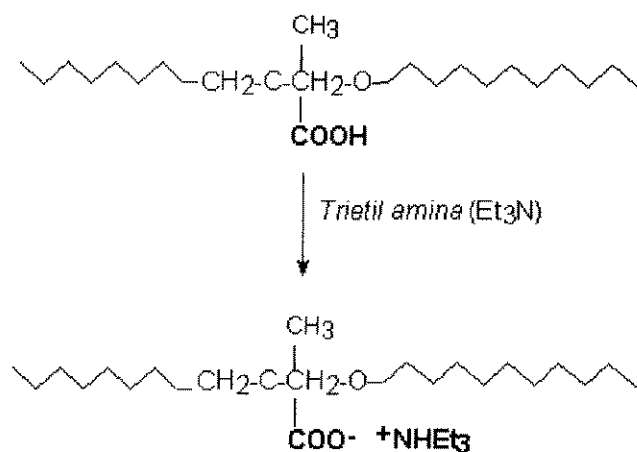


Figura 23 – Reação de neutralização na síntese de preparação de dispersões aquosas de poliuretano

Como resultado obtiveram-se dispersões aquosas com teor de sólidos próximo de 30%, o que já era esperado a partir da estequiometria utilizada e que também viabiliza a produção de artigos médico-hospitalares tais como luvas e preservativos.

Como o intuito deste trabalho era de se estudar formulações de dispersões aquosas de poliuretano que se assemelhassem às propriedades físicas do látex natural, optou-se por variar as concentrações dos segmentos rígidos e flexíveis na cadeia do polímero bem como os tipos de diisocianato e poliols utilizados, tendo como parâmetros de resposta os valores das propriedades físicas de filmes obtidos.

Sendo os segmentos das cadeias de poliuretano caracterizados pelos seguintes componentes:

- Rígidos: diisocianatos, extensor de cadeia e emulsificante
- Flexíveis: polióis

Tem-se então as concentrações referentes a estes segmentos nas diferentes formulações, conforme a tabela 22.

Tabela 22 – Concentração de segmentos flexíveis e rígidos nas formulações de dispersões aquosas de poliuretano

Fórmula	SEGMENTOS FLEXÍVEIS (%)	SEGMENTOS RÍGIDOS (%)			
	Poliol (%)	Diisocianato (%)	Emulsificante (%)	Ext. cadeia (%)	TOTAL
DAPU1	67,1	26,4	4,5	2,0	32,9
DAPU2	75,4	19,7	3,4	1,5	24,6
DAPU5	51,9	38,0	7,0	3,1	48,1

Para as formulações DAPU1 e DAPU2, manteve-se o mesmo diisocianato (H₁₂MDI) e usou-se polióis de massas moleculares diferentes, 2000 e 3000, respectivamente. A dispersão DAPU5 foi formulada com o diisocianato TMXDI e um poliol de massa molecular 1000.

Assim, foram obtidas dispersões com variação de 52 a 75% de segmentos flexíveis na cadeia.

4.2 – PROPRIEDADES FÍSICAS DOS FILMES

As propriedades mecânicas avaliadas nos filmes obtidos, conforme a norma ASTM D 412, foram:

- RT: Resistência à Tração (MPa)
- AL: Alongamento à ruptura (%)
- M500%: Tensão na deformação à 500% (MPa)
- M100%: Tensão na deformação à 100% (MPa)
- M20%: Tensão na deformação à 20% (MPa)
- M10%: Tensão na deformação à 10% (MPa)

Os filmes foram preparados conforme procedimento descrito no item 3.2.5.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 23 a seguir.

Os dados referentes aos valores de Tensão na deformação e da Resistência à tração estão expressos em forma de gráfico contido na figura 24.

Tabela 23 – Resultados das propriedades físicas das dispersões aquosas de poliuretano

Fórmulas	Espessura (mm)	RT (MPa)	AL (%)	M500% (MPa)	M100% (MPa)	M20% (MPa)	M10% (MPa)
DAPU1 A							
Média	0,141	29,8	870	14,5	4,5	1,6	0,9
Desvio Padrão	---	3,32	16,1	0,48	0,07	0,01	0,01
DAPU1 B							
Média	0,130	31,2	792	15,7	4,7	1,6	0,9
Desvio Padrão	---	4,01	59,7	1,26	0,21	0,11	0,08
DAPU2 A							
Média	0,127	15,4	1597	4,1	1,5	0,5	0,3
Desvio Padrão	---	0,63	50,8	0,08	0,01	0,03	0,04
DAPU2 B							
Média	0,115	13,9	1492	4,0	1,4	0,5	0,2
Desvio Padrão	---	2,44	93,9	0,08	0,01	0,01	0,01
DAPU5 A							
Média	0,118	13,1	713	8,6	3,4	2,5	2,0
Desvio Padrão	---	0,49	27,9	0,13	0,06	0,01	0,04
DAPU5 B							
Média	0,107	13,6	749	7,2	2,5	1,5	1,2
Desvio Padrão	---	0,49	112,2	0,75	0,04	0,06	0,08
LATNAT A							
Média	0,121	19,0	882	3,2	0,8	0,3	0,2
Desvio Padrão	---	0,25	14,4	0,16	0,02	0,03	0,02
LATNAT B							
Média	0,130	18,0	870	3,0	0,7	0,3	0,2
Desvio Padrão	---	1,79	31,0	0,08	0,01	0,01	0,01

Obs.: DAPU – Dispersões aquosas de poliuretano; LATNAT – Formulação de látex natural

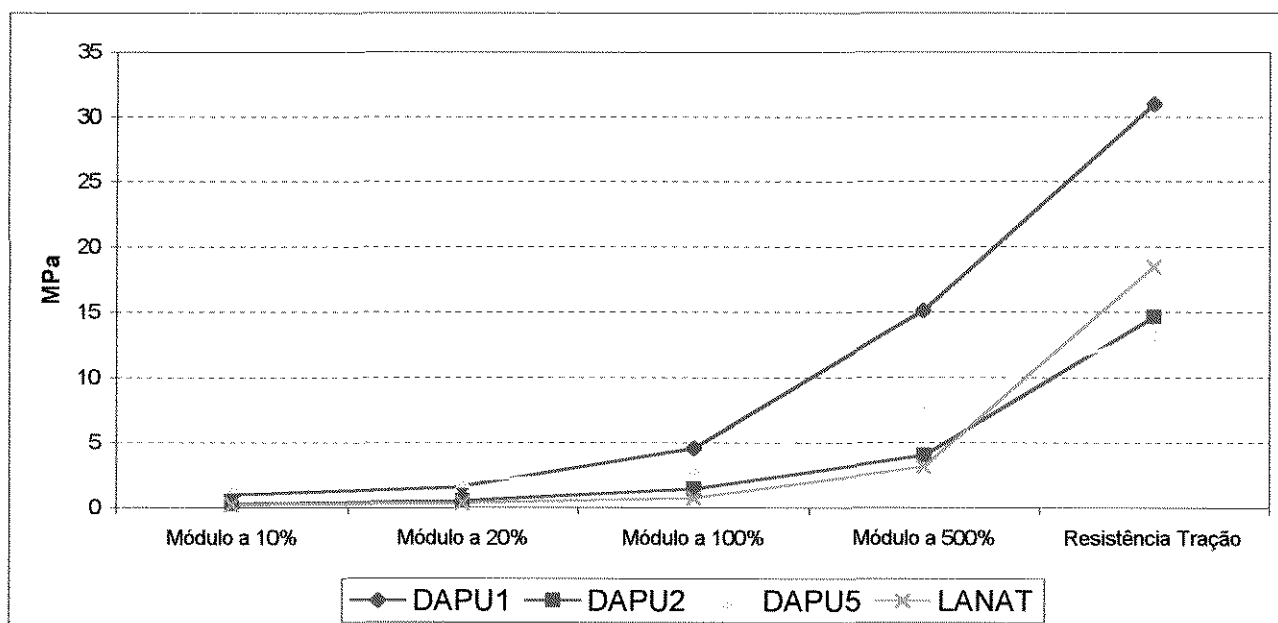


Figura 24 – Resultado das propriedades de Tensão na deformação à e Resistência a Tração das dispersões aquosas de poliuretano

Os valores gerados dos ensaios de propriedades físicas foram avaliados através de uma técnica estatística chamada análise de componentes principais, desenvolvida por Pearson (1901) e aprimorada por Hotelling (1933). Ela consiste em examinar as possíveis relações entre as variáveis quantitativas.

Com tal ferramenta, é possível realizar uma análise de correlação das formulações de dispersões levando-se em consideração as 6 propriedades mecânicas medidas de uma só vez.

Através da avaliação de autovalores de correlação (Eigenvalues) mostrados na tabela 24, observa-se que dois componentes principais chamados de Prin1 e Prin2 correspondem a 89% da variância total do experimento (Cumulative value: 0,8936), reproduzindo desta maneira o seu comportamento e a sua variabilidade.

Desta forma, os dados das 6 propriedades, ao invés de serem correlacionados numa dimensão de 6 eixos, tarefa esta muito complexa, foram transformados em dois eixos ou componentes principais Prin1 e Prin2, conforme apresentado na tabela 25. Com isso, consegue-se simplificar a análise em questão.

Tabela 24 - Resultados da análise de autovalores de correlação (Eigenvalues)

	Eigenvalue	Difference	Proportion	Cumulative Value
Prin1	3,98621707	2,61103205	0,6644	0,6644
Prin2	1,37518502	0,75371494	0,2292	0,8936

Tabela 25 – Valores dos componentes principais Prin1 e Prin2 correspondentes aos resultados obtidos nas formulações das dispersões aquosas de Poliuretano

Fórmula	Prin1	Prin2
DAPU1 A	2.155	1.222
DAPU1 B	2.476	1.408
DAPU2 A	-1.965	0.260
DAPU2 B	-1.991	0.090
DAPU5 A	1.989	-2.135
DAPU5 B	0.517	-1.200
LATNAT A	-1.558	0.229
LATNAT B	-1.624	0.125

Construindo-se um gráfico de Prin1 versus Prin2, conforme a figura 25, pode-se observar a formação de três grupos, representados pelos formulações. Fica bastante evidente a formação do grupo formado pelas fórmulas DAPU2 e LATNAT, indicando a proximidade entre estas duas formulações, considerando-se as propriedades físicas de filmes feitos em laboratório.

Observa-se também uma contraposição das formulações DAPU5 e DAPU1 às medidas da formulação DAPU2 e LATNAT.

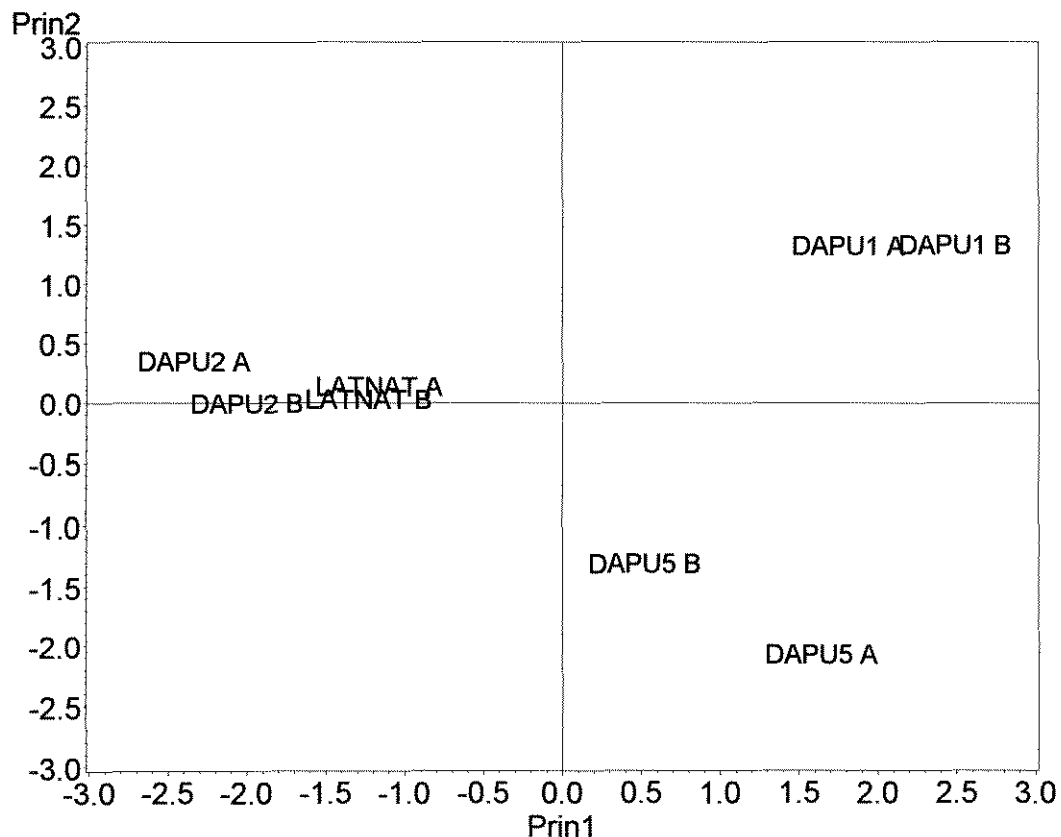


Figura 25 - Componentes Principais: Prin1 x Prin2 correspondentes à 89% da variabilidade total observada nos valores gerados das propriedades físicas das formulações de poliuretano (DAPU1A, DAPU1B, DAPU2A, DAPU2B, DAPU5A e DAPU5B) e látex natural (LATNATA e LATNATB)

As letras A e B mostram lotes diferentes de uma mesma formulação, indicando estabilidade da fórmula. Isso mostra que a fórmula DAPU2 e DAPU1 são mais estáveis que a DAPU5, que variou mais entre os dois lotes produzidos que as demais formulações.

Considerando que estes dois componentes respondem por 89% da variação total, fica evidente que a formulação DAPU2 é a mais próxima do Látex natural, de acordo com as propriedades físicas de filmes feitos em laboratório.

Um dos maiores desafios para formulações de poliuretano na tentativa de se reproduzir as propriedades físicas do látex natural está em alcançar os valores referentes às medidas de Tensão na deformação à (M500%, M100%, M20% e M10%). No caso de luvas cirúrgicas, por exemplo, valores baixos de Tensão na deformação à, como os do látex natural, traduzem-se em conforto proporcionado aos trabalhadores da área médica, por exemplo, durante um procedimento cirúrgico prolongado.

Pode-se verificar através da figura 24, que as medidas de Tensão na deformação à da dispersão DAPU2 estão bem próximas às dos valores do látex natural (LATNAT).

Portanto, observando-se o conjunto dos valores das propriedades físicas avaliadas, a formulação DAPU2 é a que mais se aproximou da formulação LATNAT.

No entanto, deve-se considerar também o ótimo resultado de resistência a tração observado nos resultados da dispersão DAPU1. Embora valores altos de resistência a tração trazem como consequência altos valores de tensão a deformação, torna-se interessante o estudo da influência nas propriedades físicas da adição de pequenas quantidades de dispersão DAPU1 na dispersão DAPU2.

4.3 – CARACTERIZAÇÃO DAS DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO

4.3.1 – Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de infravermelho resultantes das formulações DAPU1, DAPU2 e DAPU5 encontram-se nas figuras 26 e 27 a seguir.

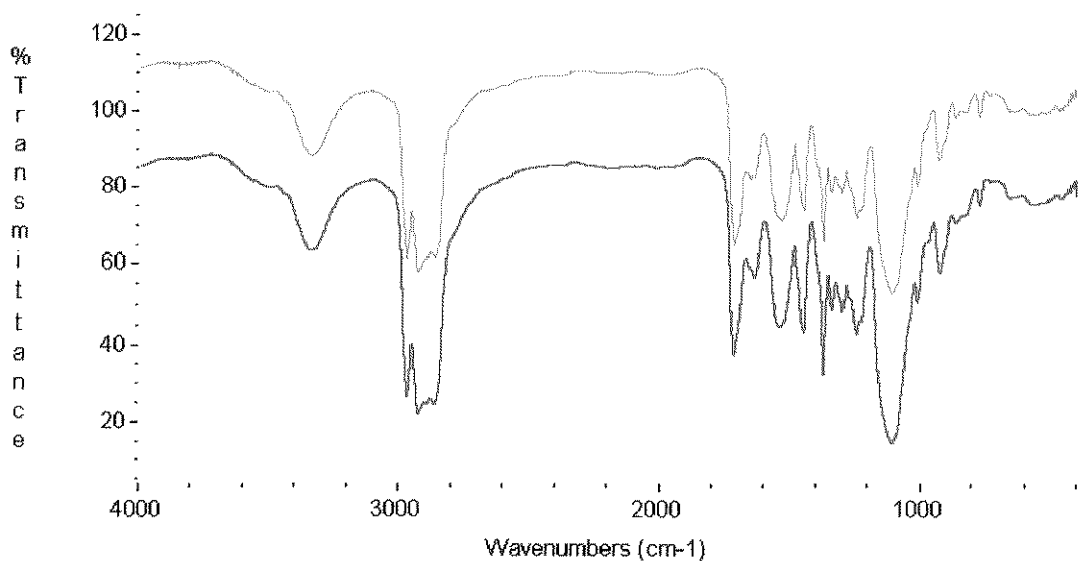


Figura 26 - Espectros de Infravermelho das dispersões DAPU 1 (azul) e DAPU2 (vermelho)

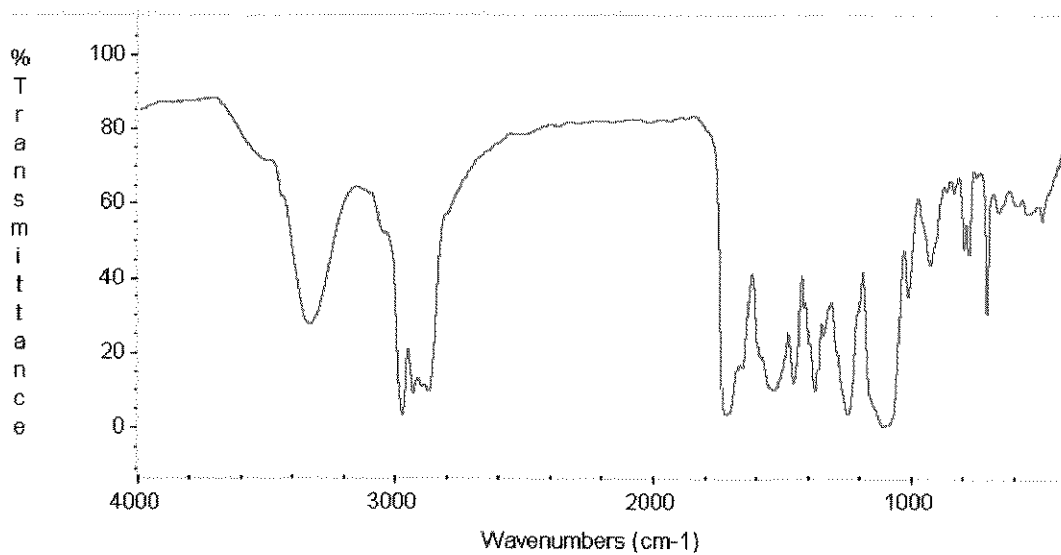


Figura 27 - Espectro de Infravermelho da dispersão DAPU 5

De acordo com os espectros, pode-se observar a presença de bandas de absorção que caracterizam as dispersões de poliuretano, as quais estão descritas na tabela 26.

Os espectros referentes às dispersões DAPU1 e DAPU2 não demonstraram diferenças, já que as formulações apenas diferem entre si quanto à massa molecular do poliol utilizado (2000 e 3000).

Pode-se identificar nas figuras 26 e 27, a presença da ligação N-H do grupo uretânico¹⁶, os grupos alifáticos provenientes dos polióis utilizados (segmentos flexíveis da cadeia) e as ligações²⁰ -CONH- (uretano). Observa-se também a presença do grupo -COC- (éter) por se tratarem de poliuretanos do tipo poliéter²⁰.

Na figura 27 nota-se a presença de ligações do tipo aromáticas, originadas da absorção do diisocianato TMXDI, o qual possui um anel aromático em sua estrutura.

Tabela 26 – Caracterização por infravermelho dos grupos químicos das dispersões aquosas de poliuretano estudadas neste trabalho

Grupo	Região de Absorbância (cm ⁻¹)	
	DAPU1 e DAPU2	DAPU5
NH (do grupo uretânico)	3333	3333
Grupos alifáticos	3000 a 2700	3000 a 2700
-CONH- (uretano)	1540	1540
C-O-C (éter)	1110	1110
-C ₆ H ₄ - (aromático)	---	707

4.3.2 - Calorimetria diferencial de varredura – DSC

Os resultados da análise de DSC das dispersões DAPU1, DAPU2 e DAPU5 e da formulação LATNAT encontram-se nas figuras 28, 29, 30 e 31.

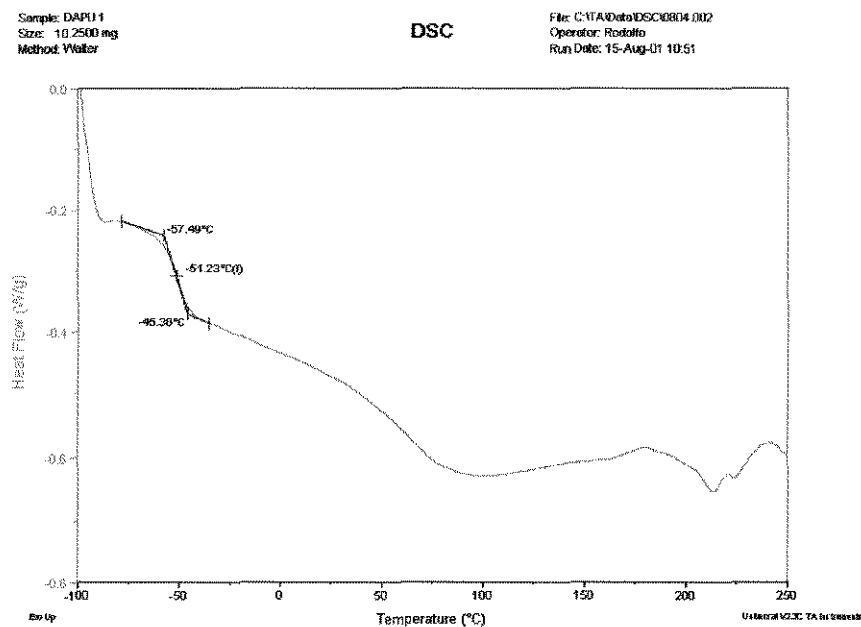


Figura 28 – Gráfico de DSC da dispersão aquosa de poliuretano DAPU1

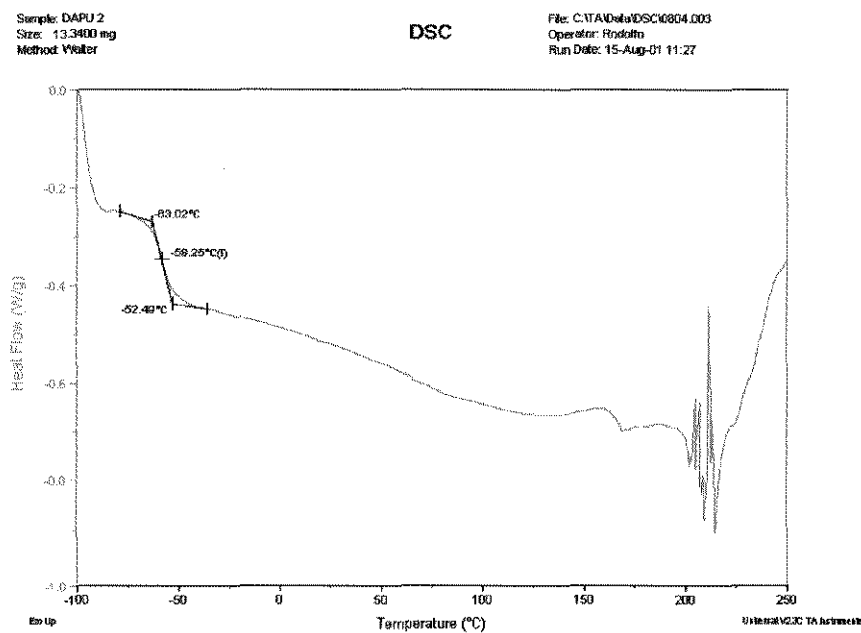


Figura 29 – Gráfico de DSC da dispersão aquosa de poliuretano DAPU2

Sample: DAPU5
Size: 14.1000 mg
Method: Walter

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\0804.004
Operator: Rodolfo
Run Date: 15-Aug-01 12:20

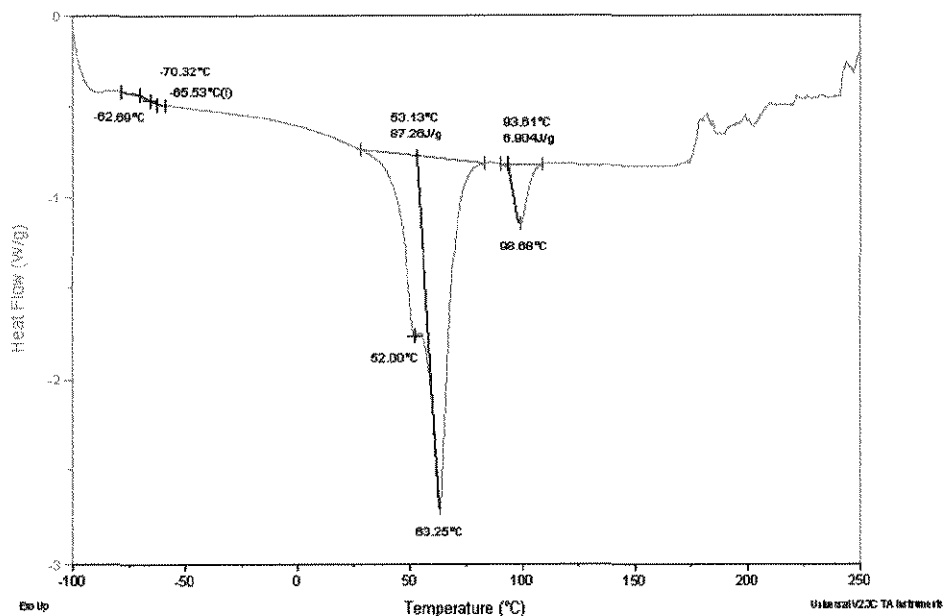


Figura 30 - Gráfico de DSC da dispersão aquosa de poliuretano DAPU5

Sample: Latex Natural
Size: 11.9400 mg
Method: Walter

DSC

File: C:\TA\Data\DSC\0804.001
Operator: Rodolfo
Run Date: 15-Aug-01 10:12

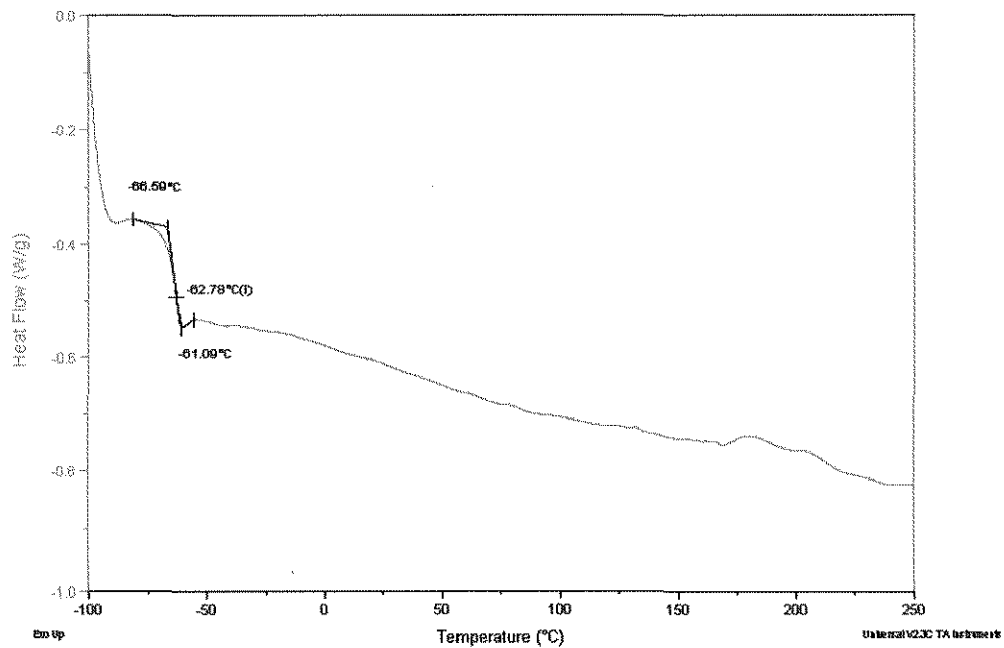


Figura 31 - Gráfico de DSC da formulação de látex natural LATNAT

Através dos resultados, consegue-se determinar as temperaturas de transição vítrea (T_g) das formulações em questão, conforme descritas na tabela 27.

Tabela 27 – Temperatura de Transição Vítrea das formulações de poliuretano e látex natural

Formulações	T_g (°C)
DAPU1	- 51
DAPU2	- 58
DAPU5	- 65 53
LATNAT	- 62

- Nota-se através dos resultados de T_g das dispersões DAPU1 e DAPU2, que com uma maior massa molecular de poliol a tendência é de se obter polímeros com T_g mais baixa, pois favorece a flexibilização das cadeias.

- A dispersão DAPU5 apresentou duas regiões de T_g sendo a primeira ($T_g = -65$ °C) atribuída a região dos segmentos flexíveis e a outra aos segmentos rígidos ($T_g = 53$ °C). Acredita-se que houve uma segregação dos segmentos flexíveis e rígidos, devido à presença do anel aromático presente na estrutura do diisocianato TMXDI, promovendo uma maior rigidez na cadeia. Este comportamento de segregação dos segmentos rígidos e flexíveis é geralmente observado em poliuretanos do tipo poliéter²¹. Observou-se também a temperatura de fusão do filme originado desta dispersão ($T_f = 93$ °C), o que explica o surgimento de bolhas e escurecimento dos filmes quando submetidos à temperatura de secagem em estufa de 100 °C, conforme descrito no item 3.2.5.

4.3.3 Análise Dinâmico Mecânica - DMA

A caracterização, através de análise de DMA, foi feita para amostras da dispersão DAPU2 (selecionada como a de propriedades mecânicas mais próxima do látex natural) e da formulação de látex natural vulcanizado LATNAT.

O objetivo era de caracterizar e comparar o comportamento viscoelástico dos dois tipos de materiais poliméricos em questão: poliuretano e borracha natural.

Os gráficos obtidos na análise de DMA encontram-se nas figuras 32 e 33.

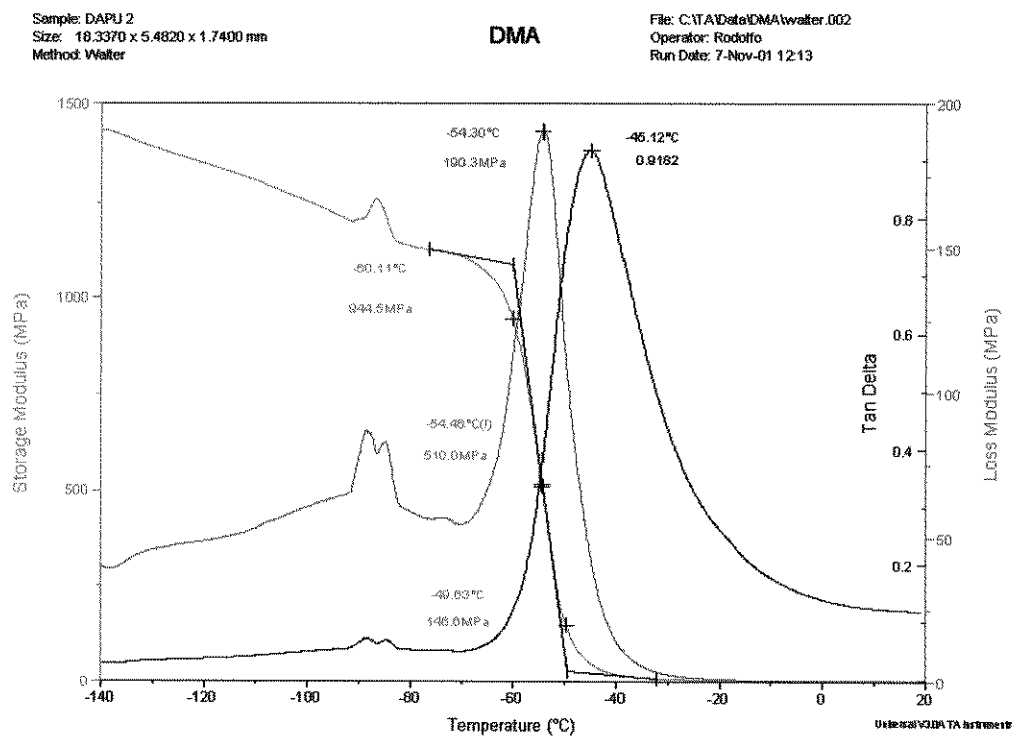


Figura 32 – DMA da dispersão aquosa de poliuretano DAPU2

Sample: L_tex
Size: 16.3560 x 7.4030 x 0.1000 mm
Method: Walter

DMA

File: C:\TA\Data\DMA\walter.001
Operator: Rodolfo
Run Date: 7-Nov-01 10:26

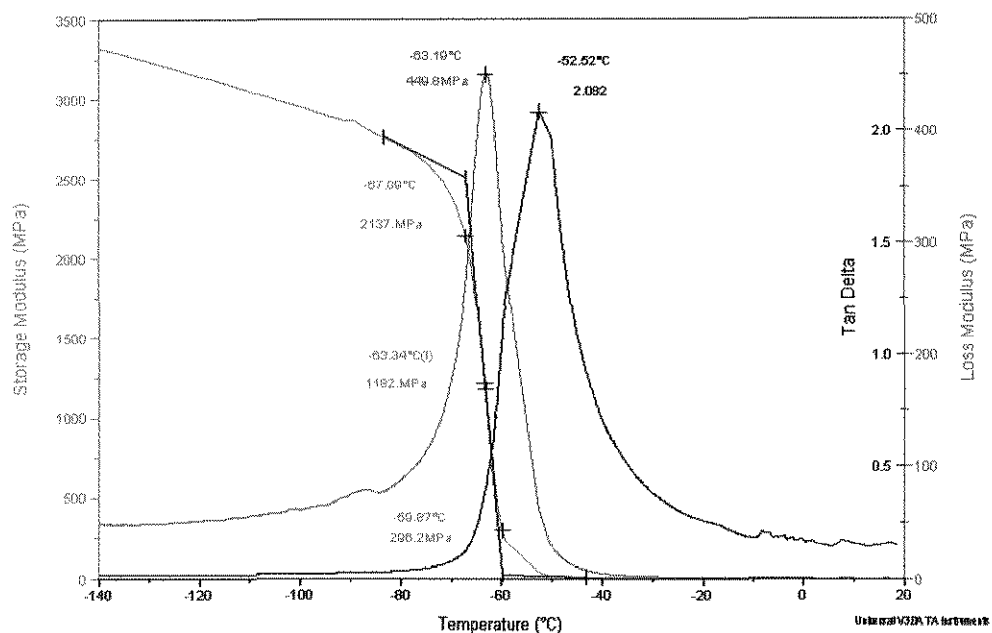


Figura 33 – DMA da formulação de látex natural LATNAT

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 28.

Tabela 28 – Valores de Tan δ , E' e E'' obtidos na análise de DMA na dispersão DAPU2 e formulação de látex natural LATNAT

	DAPU2	LATNAT
Módulo de Armazenamento E'' (MPa)	510	1182
Módulo de Perda E' (MPa)	190	450
Tan δ	0,92	2,08

Observa-se uma semelhança das curvas de DMA para a dispersão DAPU2 e a formulação LATNAT, o que comprova os comentários feitos no capítulo 4 item 4.2 referente aos resultados das propriedades físicas.

Porém, notamos menores valores de módulo de armazenamento e módulo de perda para a dispersão DAPU2, caracterizando assim uma menor rigidez do material e um comportamento mais próximo da região elástica, o que é explicado pelo maior valor de alongamento na ruptura, observado na avaliação das propriedades físicas (Tabela 23).

Em relação aos valores de $\tan \delta$, nota-se um valor menor referente à formulação DAPU2, o que caracteriza um material que, quando submetido a deformações constantes, absorve esta energia nele aplicada em forma de calor. Com isto, comparando-se, por exemplo, um preservativo masculino feito de poliuretano (formulação DAPU2) com o produzido com látex natural (formulação LATNAT), o primeiro teria uma característica de maior transmissão de calor, o que proporciona maior prazer durante o uso.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

- Verificou-se através deste trabalho, que é possível obter-se filmes originados de dispersões aquosas de poliuretano com propriedades mecânicas semelhantes aos do látex natural. Os resultados que melhor traduzem esta afirmação foram os obtidos para a dispersão DAPU2, com valores de alongamento superiores aos do látex natural. Esta possui uma concentração de segmentos flexíveis (75,4%) superior aos rígidos (24,6%).

- A massa molecular do poliol usado nas sínteses de poliuretano influencia na Tg do produto final. Observou-se que quanto maior a massa molecular do poliol, menor o Tg do poliuretano. Isto se deve ao fato do incremento na flexibilidade das cadeias com o aumento da massa molecular do poliol.

- As dispersões DAPU1 e DAPU2, de acordo com a análise de DSC não apresentaram segregação dos segmentos rígidos e flexíveis, o que aconteceu na dispersão DAPU5. A estrutura química do isocianato TMXDI contendo um anel aromático, provavelmente provocou esta segregação.

- As formulações contendo o diisocianato H₁₂MDI apresentaram melhores resultados se comparados com o diisocianato TMXDI. Este último, embora tenha melhor característica de processabilidade (menor viscosidade de pré-polímero), quando formulado com polióis de massa molecular 2000 e 3000 originou dispersões as quais não era possível formação de película tanto para a avaliação de propriedades mecânicas como para uma possível produção de artigos por imersão.

5.2 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Com o objetivo de obter-se valores maiores de Resistência à Tração da dispersão de poliuretano DAPU2, sugere-se um estudo adicionando-se em sua formulação pequenas quantidades de um diisocianato do tipo aromático, que confere uma maior rigidez às cadeias do poliuretano (exemplos: TDI-Tolueno diisocianato ou MDI-Difenilmetanodiisocianato).

- Resultados com um maior equilíbrio entre Resistência a Tração, Tensão na deformação e Alongamento, e que se assemelhem ou até ultrapassem o desempenho de formulações de látex natural podem ser obtidas através do estudo de blendas entre as dispersões DAPU1 e DAPU2 ou também através de sínteses cuja formulação compreendam misturas de diferentes massas moleculares de poliol e de tipos de diisocianatos (alifáticos e/ou aromáticos).

- Produção em laboratório de planta piloto de amostras de artigos médico-hospitalares (luvas e preservativos) visando avaliação de propriedades do produto e do seu desempenho durante o uso.

- Estudo envolvendo o uso de diferentes tipos e quantidades de agentes antienvhecimento nas formulações, com posterior ensaio de degradação térmica (DTMA).

- Para uma melhor avaliação dos filmes obtidos quanto à sua capacidade em substituir filmes originados de látex natural na fabricação de artigos médico-hospitalares, os quais possuem característica de barreira viral, sugere-se num próximo trabalho a execução do ensaio de Avaliação de Barreira Viral, conforme o Método ASTM F 1671 “ *Standard Test Method for Resistance of Materials Use in Protective Clothing to Penetration by Blood-Borne Pathogens Using PHI-X174 Bacteriophage Penetration as a Test System*”.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C.S.L.BAKER and W.S.FULTON, Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 4th ed., 21, P. 562, 1997
- [2] Monthly Rubber Statistical Bulletins – IRSG; January-June, 2000
- [3] ROBERTS, A.D., Natural Rubber Science and Technology, 1994
- [4] TAYLOR, J.S., et al., "1999 Yearbook of Dermatology and Dermatologic Surgery" Mosby, St. Louis, p.1, 1999
- [5] NIGHTINGALE, S.L., et al., "New Regulations to improve the Quality of Medical Gloves", JAMA; 265:1229, 1991
- [6] SPINARDI, W.Jr., "Reações Alérgicas à Produtos de Látex Natural", 9º Congresso Brasileiro de Tecnologia da Borracha, São Paulo, 2001
- [7] MORTON, MAURICE, Rubber Technology, Ed. Chapman & Hall, 3rd Ed., p. 440, 1995
- [8] VILAR, W.D., Química e Tecnologia de Poliuretanos, 2^a Ed., p. 2.2-2.3, 1998/1999
- [9] MORTON, MAURICE, Rubber Technology, Ed. Chapman & Hall, 3rd Ed., p. 447, 1995
- [10] VILAR, W.D., Química e Tecnologia de Poliuretanos, 2a Ed., p. 2.25, 1998/1999
- [11] SCHOLLENBERGER, C.S.; DINBERGS, K. and STWART, F.D.; Rubber Chemistry Technology, 55, (1) 137, 1982

[12] DAVID, D.J. and STALEY, H.B.; "Analytical Chemistry of Polyurethanes", High Polymers, vol.16, parte 3, John Wiley-Interscience, New York, 1969

[13] MORTON, MAURICE, Rubber Technology, Ed. Chapman & Hall, 3rd Ed., p. 449, 1995

[14] VILAR, W.D., Química e Tecnologia de Poliuretanos, 2a Ed., p. 3.28, 1998/1999

[15] SHUSTER, F.; "Polyurethane Dispersion: A Review of Materials and Their Applications", International Latex Conference, Akron, USA, 1999

[16] DELPECH, M.C.; COUTINHO, F.M.B.; MOURA, P.M.Q.; MELLO, S.D.S.; "Síntese de Poliuretanos Aniômeros em Dispersão Aquosa", Polímeros Ciência e Tecnologia; no. 3, p.30, 1996

[17] NOBLE, K.L.; "Waterborne Polyurethanes"; Progress in Organic Coatings; no.32, p.131-136, 1997

[18] LRC PRODUCTS LIMITED, London, "Polyurethanes and Thin Walled Elastic Articles thereof", GB 9718276.0; Aug. 28,1997

[19] TMXDI (META) Aliphatic Isocyanate , Technical Literature, Cytec Industries, 2000

[20] BOWER, D.I.; "The Vibrational Spectroscopy of Polymers"; Cambridge University Press, 1989

[21] TURI, E.A., "Thermal characterization of polymeric materials,., Academic Press Inc., Cap. 4, p. 406 – 408, USA , 1981