

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

**Caracterização físico química e otimização de formulações de
poliuretano para a indústria elétrica**

José Wilson Carneiro Palma

Itajubá, 27 de novembro de 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

José Wilson Carneiro Palma

**Caracterização físico química e otimização de formulações de
poliuretano para a indústria elétrica**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Não Metais

Orientador: Profª. Dra. Maria Elena Leyva González

Co-orientador: Prof. Álvaro Antônio Alencar de Queiroz

novembro de 2017

Itajubá

Colocar a Ficha catalográfica

PALMA, José Wilson Carneiro

Caracterização físico química e otimização de formulações de poliuretano para a indústria elétrica/ José Wilson Carneiro. – Itajubá: EFEI, 2017.

p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Itajubá, 2017.
Orientador: Maria Elena Leyva González

1. poliuretano para a indústria elétrica – Caracterização físico química e otimização

I. González, Maria Elena Leyva. II. Escola Federal de Itajubá III. Título

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

José Wilson Carneiro Palma

**Caracterização físico química e otimização de formulações de
poliuretano para a indústria elétrica**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 13 de dezembro de 2017, conferindo ao autor o título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Maria Elena Leyva González (Orientadora)
Prof. Dr. Álvaro Antônio Alencar de Queiroz (Co-orientador)
Prof. Dra. Maria Fernanda Xavier Pinto Medeiros
Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira

Itajubá
2017

AGRADECIMENTOS

Primeiro a DEUS pelas oportunidades que me proporcionou nessa vida. Aos meus pais José Carlos e Lucimara por me darem a vida e ensinarem os valores que hoje carrego e que me fazem ser a pessoa que sou.

Aos meus avós Wilson e Amara por nunca me deixarem desistir de me graduar e por ajudarem em uma época tão complicada da minha vida.

A minha esposa Mariângela e meus filhos Fernanda e Guilherme, pela paciência e carinho dados ao longo dessa jornada.

A Profa. Dra. Maria Elena Leyva González e o Prof. Dr. Álvaro Antônio Alencar de Queiroz pela orientação dada e a ajuda para desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas Wilson Rocha, Debora Friend, Olivia Raponi e muitos outros pelo apoio, risadas, discussões e ideias que compartilhamos por esse precioso tempo que passamos juntos.

E a Capes e a Fapemig pela bolsa concedida durante a realização desse mestrado.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VIII
Lista de Figuras	XI
Lista de Tabelas	XII
Lista de esquemas	XII
Lista de Abreviaturas.....	XIII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos Gerais	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO DA BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Conceitos básicos de polímeros.....	4
3.2 Sensores e sua Proteção.....	6
3.3 Formulações de encapsulados poliméricos para sensores	7
3.4 Encapsulantes de poliuretano: química e processamento.....	9
3.5 Estudo de formulações de poliuretano por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	14
4.MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1 Materiais Utilizados.....	17
4.2 Preparação da formulação de poliuretano	17
4.3 - Técnicas de caracterização	19
4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	19
4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	20
4.3.3 Caracterização Termogravimétrica (TGA).....	21
4.3.4. Determinação do grau de intumescimento	21
4.3.5. Determinação de densidade de ligações cruzadas	22
4.3.6. Estudo de absorção de umidade	22
4.3.7. Caracterização elétrica.....	23

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES	24
5.1 Análise dos componentes da formulação	24
5.2 Análise da reação de polimerização	28
5.3 Estudo da Estequiometria da reação de cura por Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	32
5.4 Estudo cinética da reação de polimerização por FTIR	36
5.5 Estudo da transição vítrea-borrachosa das formulações curadas.....	40
5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	42
5.7 Estudo do intumescimento. Determinação de densidade de ligações cruzadas.	45
5.8 Estudo da adsorção de umidade das formulações	48
5.9 Estudo da resistividade elétrica da formulação de PU polioli/MDI 65/35	49
6.0 CONCLUSÕES.....	52
7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

Lista de Figuras

Figura 1 - Sensor de umidade antes e depois do encapsulamento com poliuretano ^[15]	7
Figura 2 - Processo de encapsulamento de circuitos e componentes eletrônicos ^[19]	9
Figura 3 - Estrutura química representando segmentos flexíveis (poliol) e rígidos (isocianato) de uma cadeia linear de poliuretano	10
Figura 4 - Representação da reação de polimerização de um poliuretano em uma etapa	11
Figura 5 - Polimerização de PU realizada em duas etapas: preparação do Pré-polímero e posterior adição do extensor	12
Figura 6 - Reação de polimerização mostrando a adição do poliol (-OH) à dupla ligação do isocianato para formação do PU	15
Figura 7 - Determinação da estequiometria para uma mistura bi componente. ^[25]	17
Figura 8 - Fluxograma da preparação e caracterização da formulação comercial de PU estudada.	18
Figura 9 - Molde de teflon contendo as formulações de PU próprio autor.	19
Figura 10 - Espectro FTIR do MDI.	24
Figura 11 - Espectro FTIR do poliol e extensor de cadeia.	26
Figura 12 - TGA da fase oleosa do componente poliol da formulação	27
Figura 13 - TGA da fase branca do componente poliol da formulação	28
Figura 14 - Espectro FTIR comparativo do MDI, poliol poliéster e poliuretano com composição poliol/MDI sugerido pelo fornecedor.....	29
Figura 15 - Espectro FTIR comparativo do poliuretano com diferentes composições de MDI.	31
Figura 16 - Curva de DSC de isoterma a 25 °C da reação de polimerização utilizando diferente composição da	32
Figura 17 - Determinação da estequiometria da formulação de PU a partir da relação entre o calor da reação e a concentração de MDI.....	33
Figura 18 - Determinação da estequiometria da formulação de PU a partir da relação entre o calor da reação e a concentração de poliol.	34
Figura 19 - Curva de DSC da segunda varredura da reação de polimerização, isoterma 25°C, utilizando diferente composição da formulação poliol / MDI.....	35
Figura 20 - Avanço da reação de polimerização a 25°C seguida por FTIR.	36
Figura 21 - Consumo do reagente MDI durante a polimerização a 25°C.....	37
Figura 22 - Avanço da reação de polimerização a 60°C seguida por FTIR.	37
Figura 23 - Avanço da reação de polimerização a 60°C seguida por FTIR.	38
Figura 24 - Ajuste da cinética de polimerização a 25°C, a uma reação de primeira ordem respeito ao reagente MDI.	39
Figura 25 - Ajuste da cinética de polimerização a 60°C, a uma reação de segunda ordem respeito ao reagente MDI.	39
Figura 26 - Curva de DSC das amostras de PU curadas sob diferentes condições.	41
Figura 27 - TGA da formulação de PU (PUA) curada a temperatura de 25° C durante 14 horas.	42
Figura 28 - TGA da formulação de PU (PUB) curada a temperatura de 60° C durante 6 horas.	43
Figura 29 - TGA da formulação de PU (PUC) curada a temperatura de 25° C durante 14 horas com pós cura por 6 horas.....	43
Figura 30 - TGA comparativo das formulações de PU.	44
Figura 31 - Grau de intumescimento amostra PUA (25° C/14h).....	45

Figura 32 - Grau de intumescimento amostra PUB (60°C/6h).....	46
Figura 33 - Grau de intumescimento amostra PUC (25°C/14h e pós-cura a 60°C/6h).....	47
Figura 34 - Determinação de densidade de ligações cruzadas.	47
Figura 35 - Determinação do teor de água adsorvida no tempo a 96% de umidade e 21° C....	48
Figura 36 - Gráfico corrente x potencial da amostra PUA.....	49
Figura 37 - Gráfico corrente x potencial da amostra PUB	50
Figura 38- Gráfico corrente x potencial da amostra PUC	50

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Processo de cura estudado na formulação de PU para encapsulante de sensor.	19
Tabela 2 - Assinalamento das bandas de vibração FTIR do MDI.....	25
Tabela 3 - Assinalamento das bandas de vibração FTIR do polioli poliéster + extensor de cadeia + carga.	26
Tabela 4 - Assinalamento das bandas de vibração FTIR do poliuretano.	29
Tabela 5 - Calor de reação de polimerização determinado a partir da área do pico da curva de DSC isotérmica mostrada na Figura 16.	33
Tabela 6 - Valores de Tg das formulações de PU obtidos pelo DSC.....	41
Tabela 7 - Temperatura de máxima perda de massa durante a degradação das formulações de PU obtidos pelo TGA.	44
Tabela 8 - Resistividade das amostras de PU preparadas a diferentes condições.	51

Lista de esquemas

Esquema 1 - Célula de medida elétrica	23
---	----

Lista de Abreviaturas

- BR - Polibutadieno
CR - Poli cloropreno
DSC - Calorimetria exploratória Diferencial
DTA - Análise térmica diferencial
FTIR /ATR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier com refletância total atenuada
GI - Grau de intumescimento
HDI - 1,6-hexanodiisocianato
IPDI - 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5- isocianato-metilciclohexano
IR - Poli (isopreno)
M0 - Massa seca inicial
MDI - Difenil Metano diisocianato
MM - Massa Molar
Mt - massa no tempo t
NDI - 1,5-naftaleno diisocianato
NR - Borracha natural
PBLH -Polibutadieno líquido hidroxilado
PE - Polietileno
PPGs - polioxipropilenos glicóis
PS - Poliestireno
PTMEG - poliéter politetrametileno glicol
PU - Poliuretano
PUR - Borracha de poliuretano
SIR - Borracha de silicone
Tc - Temperatura de cristalização
TDI - 2,4- tolueno diisocianato
Tf - Temperatura de fusão
Tg - Transição Vitrea
TGA - análise termogravimétrica
TPE -Elastômeros Termo plásticos
 V_m^- - Volume molar do solvente

V_r - Volume reduzido da amostra

ΔH - Entalpia

ρ_{lc} - Densidade de ligações cruzadas

ρ_S - Densidade do solvente

χ - Parâmetro de interação polímero - solvente

RESUMO

A presente dissertação de Mestrado teve a finalidade de estudar a reação de polimerização (cura) de uma resina comercial de poliuretano, usada como encapsulante de sensores, assim como sua caracterização físico e química, visando a otimização do processo do encapsulado e adequadas propriedades finais do material. A pesquisa foi desenvolvida com o objetivo de conferir a estequiometria recomendada pelo fabricante, estudar o programa de cura de maneira a otimizar o processo de encapsulamento (melhores propriedades finais com o menor gasto energético) e, diminuição do desperdício de material. Para seguir os objetivos, primeiramente, os componentes da formulação foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho. Os resultados de FTIR confirmaram que o isocianato e polioliol presentes na formulação comercial correspondem a um diisocianato aromático (difenil metano diisocianato, MDI) e um polioliol poliéster, respectivamente. O estudo da estequiometria da reação foi realizado por calorimetria exploratória diferencial encontrando-se que a razão estequiométrica corresponde à composição polioliol/MDI igual a 65/35. O estudo cinético da reação de polimerização (cura) foi conduzido por FTIR. A reação de cura foi estudada a 25°C e 60°C, seguindo o consumo do reagente MDI a partir da desaparecimento da banda do grupo isocianato (2245 cm^{-1}) em relação ao aparecimento da banda do grupo uretano (1221 cm^{-1}). Comprovou-se que a 25°C a reação de cura segue uma cinética de primeira ordem em respeito ao MDI e a constante de velocidade encontrada foi de $k = 0,0615\text{ h}^{-1}$. A diferença da reação de cura a 60°C que transcorre com uma constante de velocidade maior ($k = 0,34\text{ h}^{-1}\%$ em peso⁻¹) seguindo um mecanismo diferente, sugerindo seguir a lei cinética de segunda ordem em respeito ao MDI. Visando a otimização da cura a formulação polioliol/MDI 65/35 foi estudada seguindo 3 programas diferentes (temperatura/tempo), as amostras chamadas PUA, PUB e PUC foram curadas a 25°C/14h, 60°C/6h e 25°C/14h com pós-cura a 60°C/6h, respectivamente. A caracterização físico química das amostras por DSC, análise termogravimétrica, intumescimento, determinação de densidade de ligações cruzadas, adsorção de umidade, análise elétrica, mostrou que a amostra PUC apresenta maior grau de reticulação, apresentando uma maior transição vítrea T_g , sendo mais estável termicamente entre 400 – 600°C e, exibindo maior densidade de ligações cruzadas. Todas as amostras mostraram ser resistivas e apresentaram baixo teor de adsorção de umidade o que caracteriza a formulação como um bom material para encapsulamento de dispositivos elétricos.

Palavras-chave: Poliuretano, Caracterização, Indústria elétrica.

ABSTRACT

The objective of this dissertation was to study the polymerization reaction of a commercial polyurethane (PU) resin used as encapsulant to sensor and its physical and chemical characterization, aiming the optimization of the encapsulation process and adequate properties to end material. The research was developed to check the stoichiometry, recommended by the manufacturer, and to study the cured program to optimize the encapsulation process (better final properties with the lowest energy expenditure) and to reduce material waste. To follow the objectives the formulation components was characterized by infrared spectroscopy (FTIR). The FTIR results confirmed that diisocyanate and polyol present in the commercial formulation correspond to an aromatic diisocyanate (diphenyl methane diisocyanate, MDI) and a polyester polyol, respectively. The stoichiometry reaction was determined by differential scanning calorimetry (DSC), the polyol/MDI stoichiometric ratio was 65/35. The kinetic study of the polymerization reaction (cure) was conducted by FTIR. The cure reaction was studied at 25°C and 60°C by the decrease of MDI reagent due to disappearance of the isocyanate band (2245 cm^{-1}) in relation to the appearance of the urethane band (1221 cm^{-1}). It was found that cure reaction follows a first order kinetics with respect to MDI with rate constant of 0.0615 h^{-1} at $25\text{ }^\circ\text{C}$. The cure reaction at $60\text{ }^\circ\text{C}$ follows a different mechanism of second order kinetic respect to MDI with higher rate constant $0.34\text{ h}^{-1}\% \text{ wt}^{-1}$. In order to optimize the cure reaction of polyol/MDI 65/35 formulation it was studied following three different programs (temperature / time), the samples called PUA, PUB and PUC were cured at $25\text{ }^\circ\text{C} / 14\text{h}$, $60\text{ }^\circ\text{C} / 6\text{h}$ and $25\text{ }^\circ\text{C} / 14\text{h}$ with post-cure at $60\text{ }^\circ\text{C} / 6\text{h}$, respectively. The chemical physical characterization of samples was realized by DSC, thermogravimetric analysis (TGA), swelling, crosslink density determination, moisture adsorption and electrical analysis. The results obtained show a higher degree of crosslinking to PUC, presenting a more glass transition T_g , better thermal stability between $400\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ and exhibiting a higher density of crosslinks. All samples showed to be resistive and presented low moisture adsorption content which characterizes the formulation as a good material for the encapsulation of electrical devices.

Key words: Polyurethane, Characterization, Electrical Industry

1. INTRODUÇÃO

A indústria elétrica e eletroeletrônica tem crescido nos últimos anos e a demanda de sistemas resistentes a ambientes severos tem aumentado no mesmo ritmo. Devido à umidade, poeiras, calor e ações vibratórias, o sistema eletrônico de um equipamento pode apresentar falhas ou simplesmente parar de operar, causando danos na produção e até acidentes de trabalho. ^[1]

Para evitar essas falhas e proteger o sistema elétrico de dispositivos e equipamentos as placas eletrônicas são encapsuladas com materiais que possuem elevada resistividade elétrica. Devido à alta resistência estes materiais são chamados de isolantes. Este processo consiste no uso de materiais poliméricos isolantes envolvendo a placa e seus componentes, lacrando e protegendo-a das ações nocivas do ambiente. ^[1]

Entre as décadas 70 e 80, com o avanço no desenvolvimento de materiais poliméricos isolantes sintéticos tais como fenólicos, poliésteres, epóxis, polissulfetos, fluorcarbonetos, e silicones, tornou-se possível o encapsulamento de componentes elétricos com confiabilidade. Estes materiais atendem a diferentes demandas, tais como resistência a temperatura, mecânica e melhores propriedades dielétricas. ^[2-5]

A final da década 80 usava-se no encapsulamento de chips eletrônicos as borrachas termorrígidas. Porém, o uso de elastômeros termoplásticos (TPE) no encapsulamento além de agilizar a velocidade de fabricação apresenta um custo em torno de 40% menor do que o uso de borrachas termorrígidas devido a ciclos de molde rápidos e possibilidade de moldagem por injeção. Entre os materiais TPE aqueles baseados em poliéster, poliuretanos e poliamidas são os melhores materiais poliméricos para encapsulamento. ^[2]

A motivação do presente trabalho surge a partir da dificuldade na tecnologia de encapsulamento apresentada por uma empresa regional, que desenvolve sensores industriais. A empresa utiliza diversas formulações poliméricas de encapsulantes, para os diferentes sensores desenvolvidos, tendo grandes perdas de material, pois a tecnologia de encapsulamento não é automatizada. Entre as formulações utilizadas destaca-se a formulação (bi componente) de poliuretano (PU).

As resinas de PU usadas como encapsulantes de sistemas elétricos apresentam vantagens em relação a outras formulações poliméricas, entre as que podemos destacar: boas propriedades mecânicas (tenacidade, flexibilidade e resistência à abrasão), baixa viscosidade, baixa absorção de umidade, cura a temperatura ambiente, mantém estabilidade acima de 135

°C e baixo custo. [6-7] Neste sentido o objetivo da presente proposta de trabalho é otimizar a formulação comercial (bi componente) de PU utilizada na empresa a fim de que esta possa substituir outras resinas, reduzindo assim o custo de produção, melhorando o processo de encapsulamento, tornando-o mais dinâmico. Otimizar também as propriedades de encapsulamento da formulação, a partir do estudo do tempo de cura e pós-cura. Atualmente está formulação é curada a temperatura ambiente, o qual estende o tempo de espera “lead time” da peça e que acarreta prejuízos na produção.

Nos capítulos seguintes serão apresentados a caracterização físico-química e propriedades de encapsulamento de uma resina comercial de poliuretano. Assim como a otimização (composição e propriedades de encapsulamento) da formulação comercial de PU estudada, visando aperfeiçoar o processo de encapsulamento (menor tempo de cura, menor lead time do produto final, melhores propriedades físico-químicas, mecânicas, elétricas e, diminuição do desperdício de material polimérico).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O objetivo geral da presente dissertação de Mestrado é a caracterização dos componentes e da resina e a otimização das propriedades de encapsulamento de uma formulação comercial de poliuretano utilizada na fabricação industrial de sensores.

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos propostos nesta dissertação de Mestrado são destacados a seguir:

- Caracterização físico química do poliol e do isocianato usado na formulação comercial de poliuretano.
- Otimização da formulação comercial de poliuretano a partir do estudo da estequiometria da reação de cura.
- Estudo da cinética da reação de cura do poliuretano a diferentes temperaturas.
- Caracterização da formulação de poliuretano preparada sob diferentes programas de cura.
- Avaliação do desempenho da formulação de poliuretano em condições ambientais de elevada umidade.
- Realização da caracterização elétrica da formulação de poliuretano preparada sob diferentes programas de cura.

3. REVISÃO DA BIBLIOGRÁFICA

3.1 Conceitos básicos de polímeros

Os polímeros podem ser classificados de acordo com suas propriedades mecânicas e processamento em: termoplásticos, elastômeros e termorrígidos. Segundo a estrutura da cadeia polimérica, os polímeros podem apresentar duas transições térmicas: transição vítrea - borrachosa (T_g) e fusão (T_f). Os polímeros amorfos apresentam apenas a transição vítrea - borrachosa, sendo esta transição considerada como uma transição termodinâmica de segunda ordem, macroscopicamente relacionada a movimentos de até 12 átomos de carbono da cadeia polimérica. A temperatura abaixo da T_g , o polímero tem características vítreas, comportando-se como um sólido rígido e quebradiço e acima da T_g se comporta como um sólido borrachoso. Os polímeros semicristalinos apresentam a transição T_g e T_f . A transição de fusão T_f é uma transição termodinâmica de primeira ordem, relacionada com a fusão das regiões cristalinas do polímero. [8]

Os polímeros termoplásticos apresentam a capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a temperatura e pressão. Quando retirada estas condições o polímero solidifica-se em um produto com formas definidas. Novas aplicações de temperatura e pressão produzem o mesmo efeito de amolecimento e fluxo. Portanto, os termoplásticos podem ser processados repetidamente. Quando o termoplástico é semicristalino, o amolecimento se dá após a fusão da fase cristalina. Portanto, os termoplásticos são fusíveis, solúveis, recicláveis. Exemplos: polietileno (PE), poliestireno (PS), poliamida (Náilon), poliuretanos (PU), etc. [9]

Os elastômeros são polímeros que à temperatura ambiente, podem ser deformados repetidamente pelo menos duas vezes o seu comprimento original. Retirado o esforço, deve voltar rapidamente ao tamanho original. Os elastômeros também são processados quando aplicado temperatura e pressão. Porém, após reação de vulcanização (reações de entrecruzamento) os elastômeros não podem ser reprocessados. Portanto, os elastômeros são infusíveis, insolúveis e não – recicláveis. Exemplo: borracha natural (NR), poli(isopreno) (IR), policloropreno (CR), polibutadieno (BR), borracha de silicone (SIR), borracha de poliuretano (PUR), etc. [9]

Os termofixo (ou termorrígido ou termo endurecido) são polímeros amorfos, durante o processamento sofrem reações de reticulação ou cura¹ com a formação de ligações cruzadas,

¹ Cura: endurecimento de material polimérico por reticulação.

irreversível, tornando-se rígido. Posteriores aquecimentos não mais alteram seu estado físico, ou seja, não amolece. Portanto, os termorrígidos são infusíveis e insolúveis. Exemplos: baquelite, resina epóxi, etc. [9]

Nos termorrígidos, durante as reações de cura acontecem mudança das propriedades físicas de uma resina por reação química, pela ação de um catalisador e/ou calor e um agente de cura. A cura gera a formação de alta densidade de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Antes da cura, o termorrígido é um oligômero ($MM < 10\ 000$), apresentando-se como um líquido viscoso ou em pó. Este termo é preferencialmente utilizado para termorrígido, nos elastômeros ou borrachas o termo usado para definir as reações de entrecruzamento entre cadeias é chamado de vulcanização. [9]

A vulcanização é o processo de reticulação, através do qual a estrutura química da borracha é alterada. O termo vulcanização é específico para o uso de enxofre como agente de cura. A densidade de ligações cruzadas durante a vulcanização das borrachas é baixa se comparada com a densidade de reticulação nos termorrígidos. Portanto, nos elastômeros a mudança observada após a vulcanização é a de um material elástico, capaz de restaurar a elasticidade depois de repetidos ensaios de alongamento. Portanto, nos elastômeros a densidade e distribuição das ligações cruzadas são muito importantes na determinação das propriedades mecânicas. Por exemplo, a borracha natural após vulcanização apresenta uma concentração de ligações cruzadas igual a 5×10^{-5} mols/g de borracha. Considerando que a borracha apresenta uma massa molar de 250.000 g/mol, isto significa aproximadamente 25 ligações cruzadas ao longo de cada cadeia de polímero, ou ainda uma média de 1 ligação para cada 150 unidades de isopreno. [10]

As ligações cruzadas, formadas durante a vulcanização da borracha ou reação de cura dos termorrígidos, são ligações covalentes formadas entre cadeias poliméricas. As ligações cruzadas mantêm as cadeias ligadas por força uma primária, formando uma rede tridimensional. Para quebrar a ligação cruzada, é necessário fornecer um nível de energia alto, equivalente à energia necessária para degradar a cadeia polimérica. Podemos diferenciar as ligações cruzadas em quanto à densidade de reticulação em: baixa, intermediária e alta. Quando as ligações cruzadas estão presentes em baixa concentração, produz pequenos volumes não desagregáveis na massa polimérica, conhecidos por "olho de peixe". Concentrações intermediárias de ligações cruzadas são características de borrachas vulcanizadas. Quando a concentração de ligações cruzadas é grande estamos em presença de um polímero termorrígido. [9,10]

3.2 Sensores e sua Proteção

Os materiais poliméricos são amplamente utilizados na indústria eletroeletrônica, desde embalagens para o produto, invólucro para placas e circuitos integrados até encapsulante para proteção física e elétrica. De acordo com o local em que são utilizados, sistemas elétricos e eletrônicos podem estar sujeitos a intempéries ambientais, vibrações, alterações de temperatura e ataques químicos que podem prejudicar seu funcionamento e eficiência, causando muitas vezes a queima e, portanto, paradas não programadas para a troca do equipamento, o que torna necessário o encapsulamento destes sistemas para sua proteção e aumento do tempo de vida útil. Segundo a aplicação do sistema elétrico, são utilizadas para seu encapsulamento formulações poliméricas baseadas em resinas de silicone, poliuretanas ou epóxi. ^[11, 12]

Os sensores são dispositivos eletrônicos sensíveis, constituídos de placas eletrônicas, sendo amplamente utilizados na indústria em processos de controle de produção. Muitas vezes os sensores são usados em condições ambientais agressivas, portanto é imprescindível para seu uso o encapsulamento. Os sensores são sistemas capazes de medir parâmetros físicos, tais como: pressão, corrente, entre outras. Através da medição dos parâmetros físicos os sensores relacionam as grandezas medidas com magnitudes como temperatura, concentração, velocidade de processos etc. Esses dispositivos, com auxílio de amplificadores e atuadores, desempenham uma importante atuação no controle de linhas de produção, em equipamentos comerciais e, em dispositivos usados no dia a dia das pessoas. De acordo com a grandeza física medida os sensores industriais são comumente classificados em: indutivos, capacitivos, fotoelétricos, ultrassônicos, magnéticos. ^[13]

A automatização das indústrias faz com que os equipamentos eletrônicos estejam sujeitos a condições cada vez mais extremas, como gases, impactos, vibrações, variações de temperaturas, ambientes úmidos e pressões elevadas. Nessas condições, as placas eletrônicas dos dispositivos sofrem corrosão, também o stress pode ocasionar quebras nas partes mais sensíveis. ^[12,14] Para as indústrias o custo de manutenção e substituição desses dispositivos são elevados, por causarem paradas de produção, quebra de equipamento e até possíveis acidentes nos operadores. Os materiais utilizados no encapsulamento e proteção dos sensores são os polímeros. ^[12] Entre os polímeros mais usados como encapsulantes temos as resinas epóxi, os silicones e os poliuretanos. Esses materiais promovem a proteção necessária para que haja maior durabilidade e confiabilidade dos sensores. ^[1]

A figura 1 representa um sensor de umidade antes (A) e após (B) encapsulamento, neste caso se observa que o circuito foi completamente protegido pelo poliuretano e uma membrana polimérica (tampa de filtro) foi colocada na região onde se localiza o sensor de umidade. ^[15]

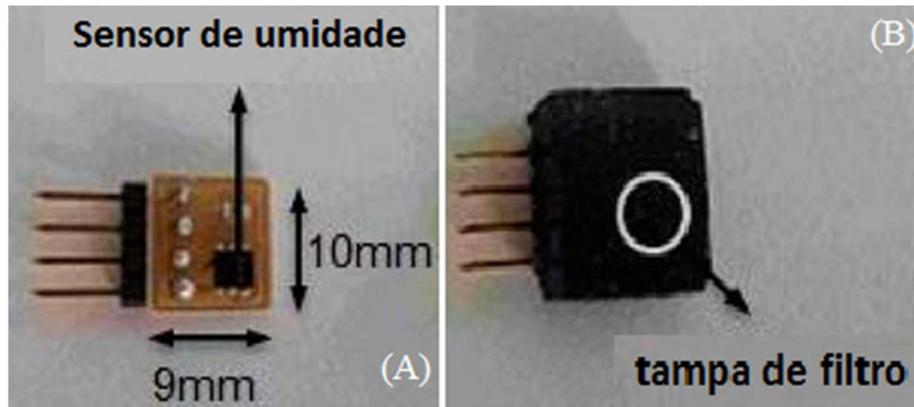


Figura 1 - Sensor de umidade antes e depois do encapsulamento com poliuretano^[15]

Os encapsulantes de sensores utilizados em biomedicina requerem além do desempenho mecânico um elevado grau de biocompatibilidade, pois eles estão mensurando parâmetros biológicos dentro do organismo humano. ^[16]

3.3 Formulações de encapsulados poliméricos para sensores

Para a escolha do polímero a se usar como encapsulante de um dispositivo eletroeletrônico deve-se atentar para alguns parâmetros como: constante dielétrica, fator de

perda, resistividade volumétrica, resistência dielétrica, resistência à flexão, tensão de ruptura, módulo de elasticidade, resistência à tração, alongamento na ruptura, absorção de água, expansão térmica linear, choque térmico, inflamabilidade, temperatura máxima recomendada, condutividade térmica.^[17] As resinas epóxi, durante muitos anos, foram amplamente utilizadas como encapsulante de circuitos devido a sua dureza, resistência mecânica, resistência química, desempenho a altas temperaturas, boa aderência e por apresentar baixa retração durante a cura. Devido a que o processo de cura das resinas epóxi ocorre lentamente é necessário o uso de endurecedores para aceleração da cura. Porém, estes geram muito calor provocando exotermia (calor liberado durante a reação) elevada que pode danificar componentes eletrônicos e induzir tensões mecânicas elevadas, tanto nos componentes quanto no circuito.

Os encapsulantes a base de poliuretano (PU) tem uma alta resistência mecânica e química, boas propriedades dielétricas, flexibilidade em baixa temperatura e baixa absorção de água. Sua resistência ao impacto é alta e promove uma boa adesão aos componentes, com isso, após sua cura, não há mais como acessar os componentes eletrônicos sem danificá-los, promovendo assim uma segurança aos componentes do circuito e também ao segredo industrial. A diferença dos encapsulantes a base de epóxi, os PU se caracterizam por apresentar baixa exotermia, e um baixo grau de retração e/ou expansão o que oferece menor tensão mecânica, e por tanto menor risco de quebra do dispositivo eletrônico durante e após a cura.^[18] A Figura 2 mostra o processo de adição da resina ao circuito ou componentes eletrônicos para o processo de encapsulamento. As formulações de PU usadas como encapsulantes são principalmente constituídas de um polioliol e de um diisocianato. A reação de polimerização é uma reação de adição entre os grupos -OH do polioliol e os grupos isocianato (O=C=N-) do diisocianato. O polioliol é responsável pelo segmento flexível do PU, enquanto o diisocianato representa o segmento rígido do polímero. A flexibilidade pode ser ajustada através da escolha do polioliol usado. Quando o sistema encapsulado precise ter uma maior resistência a hidrólise, então a formulação de PU usada para o revestimento deverá ser mais rígida. Revestimentos que exijam resistência ao calor e resistência química também devem ser preparados usando formulações de cadeia rígida de PU. Porém, em sistemas onde seja exigido um revestimento macio, deverá ser utilizada na formulação de PU segmentos de cadeia flexíveis.^[19]



Figura 2 - Processo de encapsulamento de circuitos e componentes eletrônicos [19]

Os polímeros mais usados são os poliésteres, poliéteres, polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) e o óleo de mamona. O diisocianato mais utilizado para encapsulamento é o Difenil Metano diisocianato (MDI), por ter baixa viscosidade, baixa pressão de vapor e temperatura elevada de autoignição. [20]

Outras resinas usadas com encapsulantes são as resinas de silicone. Estas resinas geralmente são mais caras que as de epóxi ou de PU, mas são necessárias quando o sistema que foi encapsulado opera a altas temperaturas (maiores de 180° C). As resinas de silicone também apresentam a vantagem de ter baixo calor de reação durante o processo de cura. [21] Encapsulados à base de poliéster também tem sido utilizado para revestimento de sistemas eletrônicos. Entretanto, as resinas de poliéster apresentam alto grau de exotermia durante a reação de cura e um alto nível de retração. Isto pode ocasionar danos tanto nos componentes quanto na placa de circuito. Outro problema das resinas poliéster é o odor proveniente dos sistemas que contêm estireno ou que faz da utilização destas resinas um problema de elevada toxicidade e além do odor desagradável. [22]

Nas formulações de encapsulados poliméricos também são adicionados aditivos para melhorar o desempenho uma propriedade específica. Existem muitos aditivos como cargas de reforço, pigmentos, plastificantes e retardantes de chama. Nas formulações de PU para encapsulantes os aditivos, mas comumente usados são: retardantes de chama, antiespumantes, anti sedimentantes, inibidor de hidrólises e facilitadores do fluxo. [20]

3.4 Encapsulantes de poliuretano: química e processamento

O grupo uretano (-O-C(O)-NH-) foi descoberto em 1849 pelos químicos Wurtz e Hoffmann quando estudaram a reação entre um isocianato (O=C=N-) e um composto com grupos funcionais álcool (-OH).^[23] Durante a segunda guerra mundial (1937), na Alemanha, o professor Otto Bayer e seus colaboradores desenvolveram adesivos de poliuretano combinando poliálcool de poliéster com di e poliisocianato.^[24]

O grupo uretano é a maior unidade repetida na cadeia do poliuretano (PU), mas as cadeias principais dos poliuretanos (PUs) também podem conter grupos éter (-COC-), éster (-C(O)-O-), ureia (-HN-C(O)-NH-) e compostos aromáticos. Os PUs podem ser sintetizados na forma de termoplásticos, elastômeros e termorrígidos.^[23]

O processo mais conhecido para produção dos poliuretanos envolve a reação de um composto com dois ou mais grupos funcionais álcool ($R'-(OH)_{n \geq 2}$), tal como um poliálcool poliéster ou poliálcool poliéster, com um isocianato di ou poli funcional ($R-(N=C=O)_{n \geq 2}$). As propriedades dos poliuretanos são dadas pelo tipo de poliálcool e o tipo de isocianato utilizado na síntese. O poliálcool representa as características flexíveis, portanto longos segmentos de poliálcool conferem caráter elástico ao PU, as características rígidas são dadas pelo isocianato. Quando ambos os segmentos fazem parte do PU, este é chamado de elastômero termoplástico (ver Figura 3).^[23]

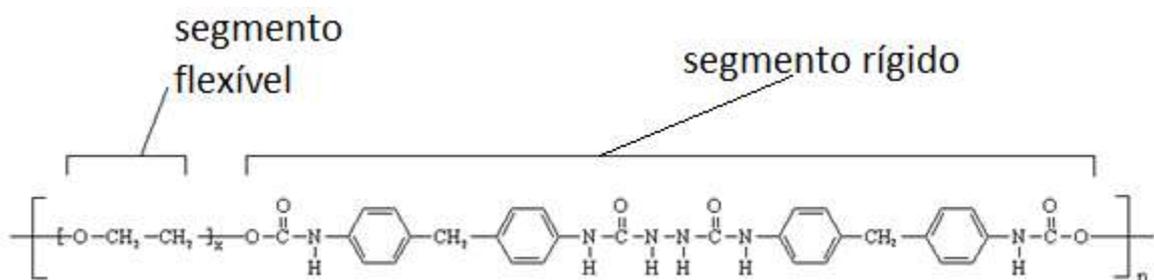


Figura 3 - Estrutura química representando segmentos flexíveis (poliálcool) e rígidos (isocianato) de uma cadeia linear de poliuretano

A síntese de um elastômero de PU acontece através de uma reação de polimerização em etapas, que pode ocorrer em uma etapa (Figura 4) ou duas etapas (preparação previa de um pré-polímero) (Figura 5). Os reagentes utilizados na polimerização são: um isocianato, um poliálcool de alta massa molecular e extensores de cadeia (agentes de cura e/ou entre cruzantes) de baixa massa molecular (aminas e álcoois, com funcionalidade ≥ 2). A água também é usada como agente expander, na obtenção de espumas de PU.^[8]

Na polimerização em uma etapa (Figura 4), os reagentes são misturados, tendo atenção para que o poliálcool e o extensor de cadeia tenham reatividades semelhantes.^[20]

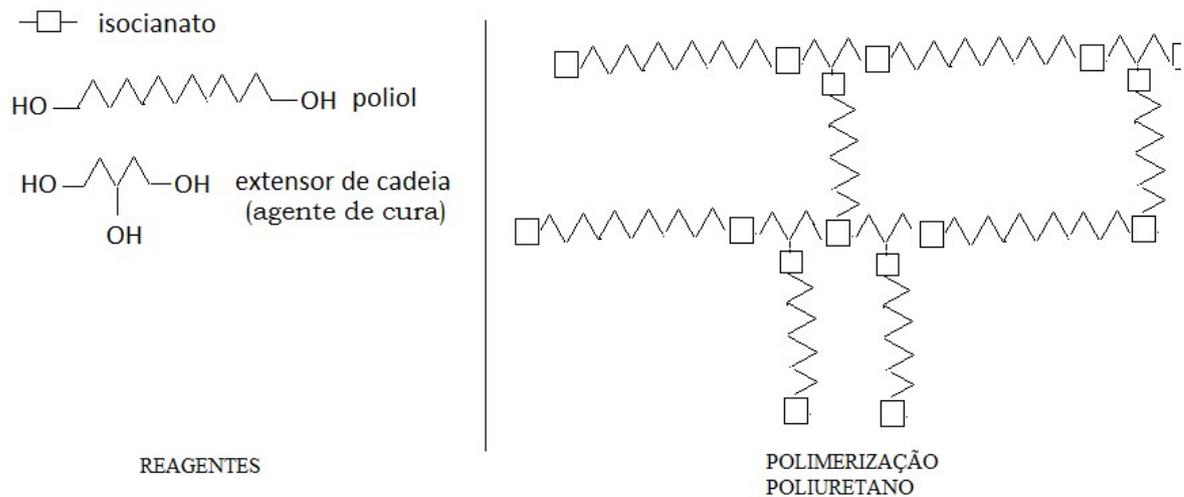
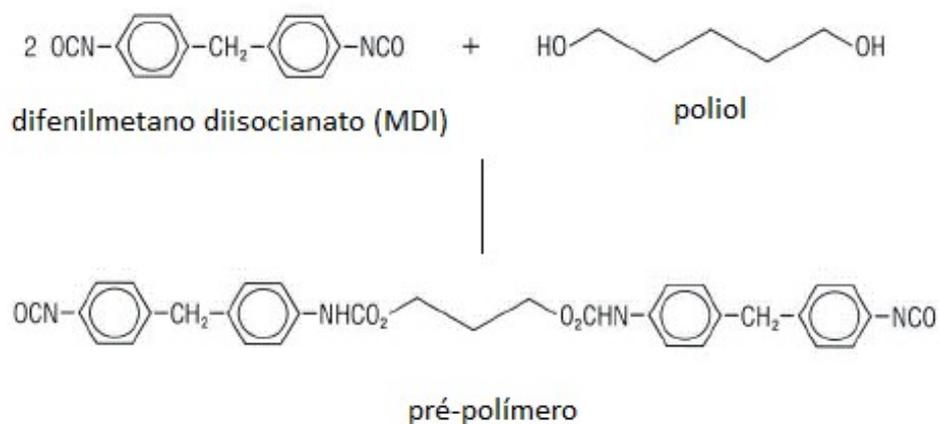


Figura 4 - Representação da reação de polimerização de um poliuretano em uma etapa

Na polimerização em duas etapas é preparado inicialmente um pré-polímero com o isocianato e o polioli com terminação —NC=O e depois, em uma segunda etapa, o agente expensor é acrescentado, sendo ele um agente de cura, ocorre a extensão da cadeia do pré-polímero. A obtenção de ligações cruzadas pode ser feita com um agente de cura poli funcional (Figura 5).^[20]



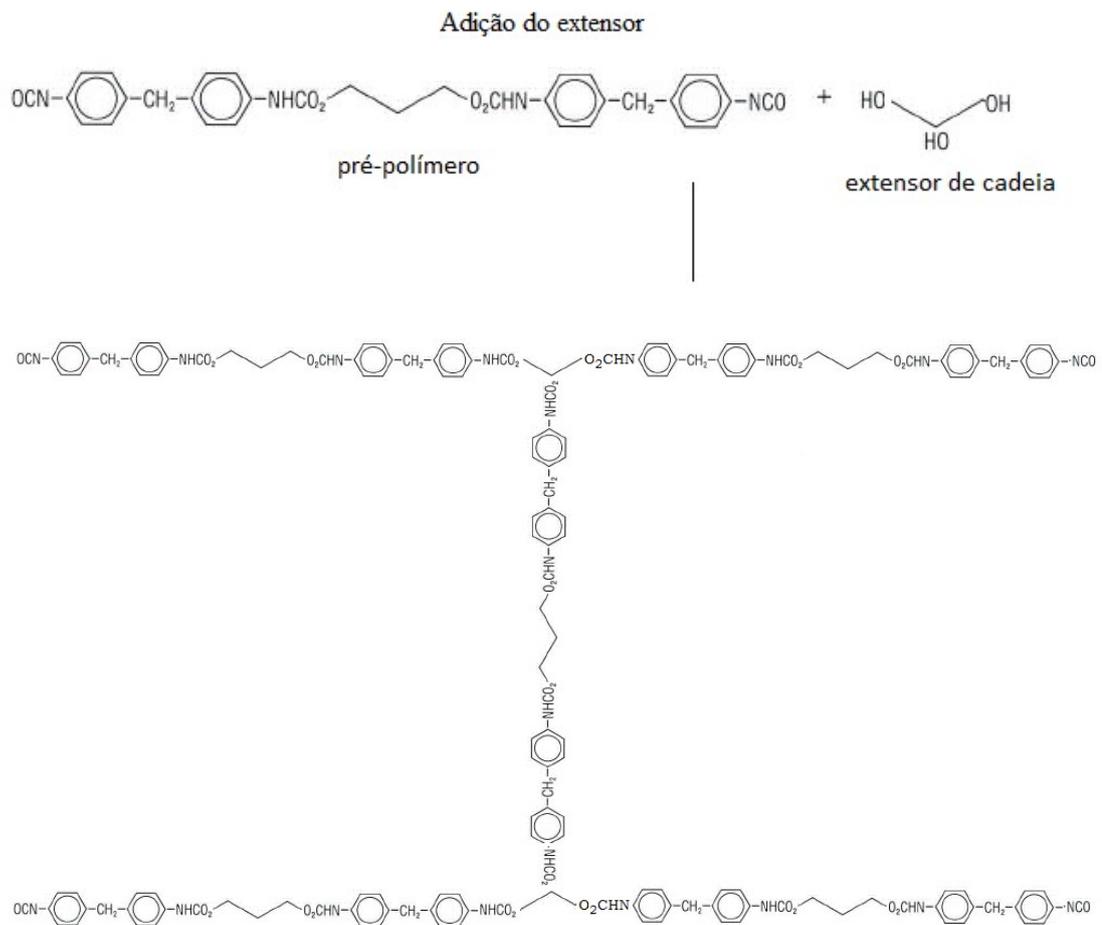


Figura 5 - Polimerização de PU realizada em duas etapas: preparação do Pré-polímero e posterior adição do extensor

Os isocianatos mais usados para a fabricação de elastômeros de poliuretano são: 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), 2,4-tolueno diisocianato (TDI), 1,5-naftaleno diisocianato (NDI) e isocianatos alifáticos como 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (IPDI) e 1,6-hexanodiisocianato (HDI). O MDI reativo é usado em processos de cura a frio onde altas temperaturas não são desejadas. Nos processos de duas etapas com cura a quente, são mais usados os pré-polímeros de polioli poliéster com TDI, MDI ou NDI. ^[20]

Os poliois usados na obtenção de elastômeros de poliuretano são, na maioria, difuncionais com massa molar entre 600 a 3.000. Os mais utilizados são o poliéter politetrametileno glicol (PTMEG) e os poliésteres, na fabricação de elastômeros vazados, por resultar em um elastômero de PU com excelentes propriedades mecânicas. Em processos de cura a frio é mais comum o uso dos polioxipropilenos glicóis (PPGs). ^[20]

Em relação aos poliésteres, estes apresentam vantagens por formarem elastômeros de PU mais resistente a solventes, óleos, oxidação, apresentam também maior resistência à tensão, abrasão, rasgamento, corte, mostrando também maior adesão e estabilidade dimensional. Mas devido ao grupamento éster (-OC=O), tem a desvantagem de apresentar baixa resistência a

hidrolise e a micróbios, sendo que pode-se aumentar a resistência a hidrolise com a adição de glicóis de cadeia mais extensa e de aditivos, como as diarilcarbodiimidas.^[20]

Os poliois poliéteres mais comumente usados na fabricação de elastômeros de PU são os poli (óxido de tetrametileno) glicol (PTMEG) e o poli (óxido de propileno) glicol (PPG), sendo que o primeiro proporciona melhores propriedades mecânicas, como tensão de ruptura, abrasão e resistência ao rasgo. Os elastômeros fabricados com o PPG têm menor resistência mecânica devido a presença de grupos metila, que dificultam a o alinhamento dos segmentos flexíveis e a presença de cadeias monofuncionais devido a seu teor de insaturação. Esses poliois são usados na obtenção de elastômeros em processo de cura a frio.^[20]

Para a obtenção de selantes ou encapsulantes são mistura dos poliois e diisocianatos com funcionalidade semelhante a dois, podendo ser ligeiramente acima, sendo os poliois mais usados os poliéteres, polibutadieno líquido ou o óleo de mamona, podendo também ser adicionado cargas, aditivos e plastificantes.^[20]

Nos poliuretanos usados como encapsulantes, o isocianato mais usado é o MDI devido a sua baixa viscosidade, baixa pressão de vapor e temperatura elevada de autoignição. A baixa viscosidade do MDI permite a moldagem fácil ainda com altos teores de carga. Os poliois comumente usados para a preparação de PU como encapsulantes são do tipo poliéteres tais como, polibutadieno líquido e óleo de mamona. Não se utiliza um polioli poliéster porque estes são menos resistentes a hidrólise. O poliéter de polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH) é o mais resistente a hidrolise devido à natureza hidrofóbica de sua cadeia polimérica. Porém, os encapsulantes de PU produzidos com óleo de mamona apresentam melhores propriedades do que os preparados com polioli poliéter devido ao seu caráter hidrofóbico. A hidrofobicidade é uma propriedade necessária para os encapsulantes usados em circuitos elétricos, pois protege contra o ataque da umidade, permitindo também uma baixa constante dielétrica.^[20]

Encapsulantes preparados com o PBLH demonstram sua superioridade em aplicações onde se requer alta resistência a variações de temperatura e baixíssima absorção de umidade. O PBLH tem uma temperatura de transição vítrea extremamente baixa ($T_g \sim -70^\circ\text{C}$), portanto se caracteriza por uma elevada flexibilidade, não sendo observada nenhuma tensão interna, mesmo em grandes variações de temperatura, o que um fator importante no encapsulamento de componentes eletrônicos sensíveis à pressão.^[20]

Uma das características dos elastômeros de PU perante os de borracha sólida é o fato de poder se trabalhar com matéria prima líquida por derramamento ou injetadas em moldes. No processo líquido a matéria prima é derramada sobre a peça a ser moldada em um molde aberto, este processo é chamado de processamento por vazamento. Os produtos feitos de PU's

formados por processo de vazamento tem seu perfil de reação longo e necessitam de uma pós cura para atingir as propriedades finais desejadas. Neste método de fabricação do elastômero há dois tipos de processos, sendo a diferença somente na ordem de adição dos materiais reagentes: processo de vazamento em uma etapa e em duas etapas. [20]

No processo de vazamento em uma etapa são adicionados os reagentes (poliol, extensor de cadeia, catalisador e diisocianato) em uma só etapa, podendo os três primeiros serem previamente misturados antes da adição do diisocianato, e depois da mistura feita é derramado sobre o molde. Devido ao seu grande calor de reação, somente pequenas peças são feitas por esse processo. Nos sistemas de cura a frio, geralmente realizado com glicóis e poliois poliésteres, necessitam que esses componentes tenham a mesma reatividade que o diisocianato escolhido, que normalmente é o MDI puro ou modificado. Esse processo é mais apreciado devido ao seu baixo custo e o material tem uma viscosidade baixa ao se aplicar nos moldes. [20]

No processo de vazamento em duas etapas se usa um pré-polímero, nesta técnica a reação de polimerização pode ser controlada e permite formação de estruturas projetadas. Na primeira etapa, é preparado o pré-polímero com a mistura do diisocianato e o poliol numa razão igual ou pouco superior a 2:1, ficando assim o pré-polímero com baixo teor de isocianato ($-N=C=O$) livre. Geralmente é preparado o pré-polímero com uma quantidade abaixo da estequiométrica por parte do poliol, deixando assim a mistura com alto teor de isocianato ($-N=C=O$) livre e diisocianato que não reagiu. Na segunda etapa, se adiciona o extensor de cadeia e forma - se então o poliuretano de alta massa molar. Quando na primeira etapa a reação entre o poliol e o diisocianato não é estequiométrica, adiciona-se na segunda etapa além do extensor de cadeia o restante do poliol, de maneira que exista uma proporção aproximada de 1:1 dos componentes. [20]

A natureza dos segmentos rígidos (diisocianato) determina a estabilidade térmica do elastômero de PU e a temperatura de fusão, pois são estes segmentos que cristalizam. Os segmentos flexíveis (poliois) determinam as propriedades químicas, elasticidade, tensão de ruptura, entre outras, características do elastômero de PU. Os poliois também são responsáveis pela densidade do elastômero, sendo que pode variar de acordo com o poliol escolhido. [20]

3.5 Estudo de formulações de poliuretano por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A reação de cura ocorre quando há mudança das propriedades físicas, através de reação química de uma resina, onde há formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Essa reação é feita através de um agente de cura com auxílio ou não de calor. A reação característica nos poliuretanos é a reação de adição e a sua formação gera calor por ser uma reação exotérmica, onde a diferença da energia gasta no rompimento de uma dupla ligação ($-N=C=O$) é menor do que a energia liberada na formação de duas ligações simples ($-HN-C(O)-$), formando assim um balanço energético positivo. A reação entre um diisocianato e um poliol formando o poliuretano é mostrada na Figura 6, a hidroxila do poliol ataca o carbono do grupo isocianato ($-N=C=O$), onde o hidrogênio se liga ao nitrogênio, quebrando a dupla ligação, e o oxigênio ao carbono. [20]

No começo da reação, há uma diminuição da viscosidade da formulação devido ao aumento da temperatura interna seguido por um aumento da massa molar do sistema com a formação das ligações cruzadas e com isso o aumento gradativo da viscosidade final do sistema. [20]

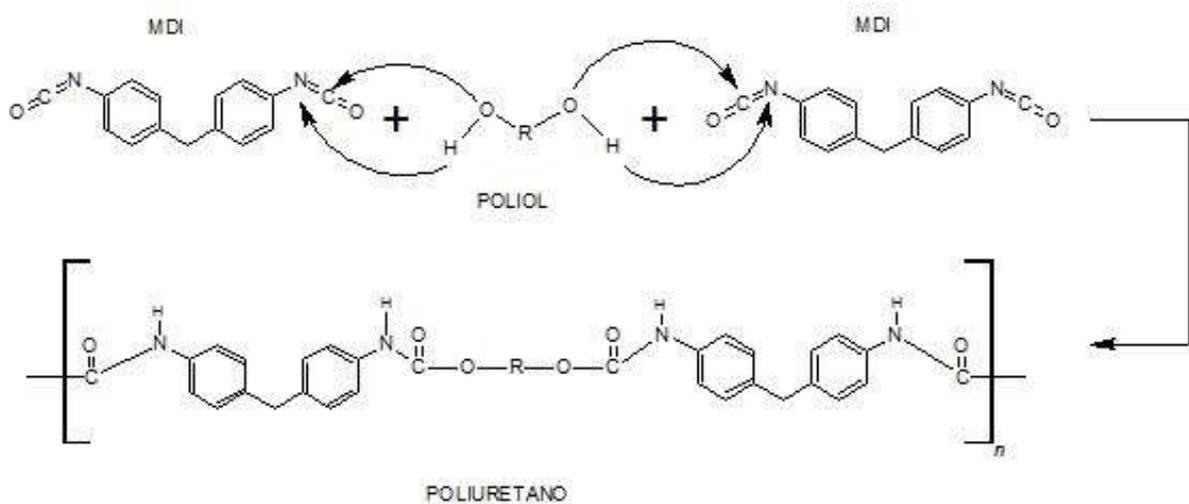


Figura 6 - Reação de polimerização mostrando a adição do poliol ($-OH$) à dupla ligação do isocianato para formação do PU.

A determinação da estequiometria de uma formulação é um parâmetro de crucial importância quando se trabalha com um sistema comercial do qual se desconhece a concentração dos grupos funcionais de algum dos componentes. A estequiometria de uma reação de cura pode ser estudada por calorimetria exploratória diferencial (DSC). [25]

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica de análise térmica que registra o fluxo de energia calorífica associado a transições nos materiais em função da temperatura. É

um método baseado na medida da variação de entalpia, entre a substância em estudo e um material de referência. A medida da variação da entalpia é realizada em função da temperatura, enquanto a substância em estudo e a referência são submetidas a um mesmo programa de aquecimento rigorosamente controlado. Os experimentos de DSC podem ser realizados em dois sistemas de trabalho diferente: (a) isotérmico, onde se mede a entalpia da reação a uma temperatura dada em função do tempo; (b) dinâmico, onde se mede a entalpia da reação em função da temperatura.^[26]

A medida de variação de entalpia entre a amostra e a referência fornecem dados qualitativos e quantitativos de processos endotérmicos (absorção de energia calorífica) e exotérmicos (liberação de energia calorífica), permitindo assim obter informações referentes a alterações de propriedades físicas e/ou químicas como, por exemplo: Temperaturas características de fusão (T_f), cristalização (T_c), transição vítrea-borrachosa (T_g), grau de cristalinidade de um polímero, diagramas de fase, entalpias de transição de fase e de reação, estabilidade térmica e oxidativa, grau de pureza, cinética de reações.^[26]

Para a determinação da estequiometria de uma formulação podem ser utilizados experimentos dinâmicos (medida da entalpia em função da temperatura), utilizando diferentes proporções (% em peso) dos componentes da formulação. O objetivo do experimento é provocar mudanças no calor da reação. Então a estequiometria se determina a partir da seguinte equação:^[25]

$$\text{Estequiometria} = \frac{\Delta H_b}{\Delta H_b + \Delta H_c} * 100 \quad (\text{Eq.1})$$

Onde ΔH_b e ΔH_c correspondem aos calores de reação determinados nos gráficos da concentração de um dos componentes da formulação versus o calor de reação multiplicado pela fração em peso cada componente (X_b e X_c).

Os valores de ΔH_b e ΔH_c correspondem ao máximo calor da reação e, portanto, são determinados no intercepto entre duas linhas. Quer dizer, a concentrações abaixo da estequiométrica o calor da reação é menor e os dados se ajustam a uma reta de coeficiente angular positivo. A concentrações maiores da estequiometria os dados se ajustam a uma reta de coeficiente angular negativo. Considerando uma formulação bi componente o estudo para determinar a estequiometria se exemplifica na Figura 7.^[25]

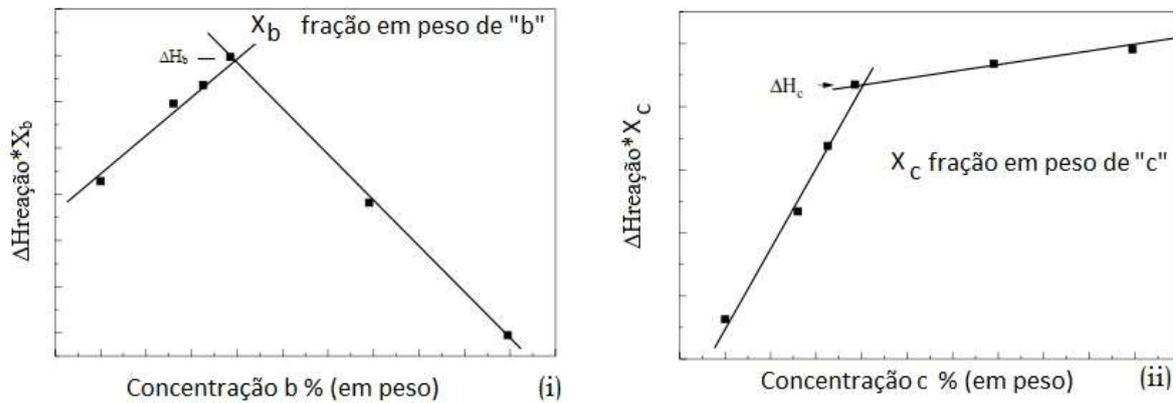


Figura 7 - Determinação da estequiometria para uma mistura bi componente. [25]

Os valores de ΔH_b e ΔH_c são determinados a partir do intercepto entre as duas retas dos gráficos da Figura 7 (i) e 7 (ii) respectivamente. Substituindo ΔH_b e ΔH_c na equação 1 obtemos o ponto de equivalência, a composição da formulação estudada.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais Utilizados

Os reagentes utilizados no trabalho foram todos produtos comerciais usados sem previa purificação. A formulação de poliuretano estudada no trabalho é uma formulação comercial bi componente, baseada em um poliol contendo um extensor de cadeia e o Difenil Metano diisocianato (MDI). Também foi utilizado tolueno procedente da Sigma Aldrich.

4.2 Preparação da formulação de poliuretano

A formulação usada para encapsulado de sensores estudada neste trabalho foi preparada em uma etapa, como mostrado no esquema apresentado na Figura 8. Os componentes da formulação de PU foram previamente caracterizados por espectroscopia de transformada de Fourier (FTIR). Como mostra o fluxograma da Figura 8 a formulação de PU é bi componente, constituída pelo MDI e uma mistura do poliol contendo o extensor de cadeia. A formulação foi preparada a partir da mistura dos componentes em vidros de relógio previamente limpos e secos, previamente submetidos a vácuo, para evitar a formação de bolhas no encapsulado. Os moldes cilíndricos, de teflon, foram mantidos sob vácuo durante o processo de cura a

temperatura ambiente. Após a retirada do molde as amostras foram caracterizadas por FTIR, análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), grau de intumescimento e adsorção de umidade.

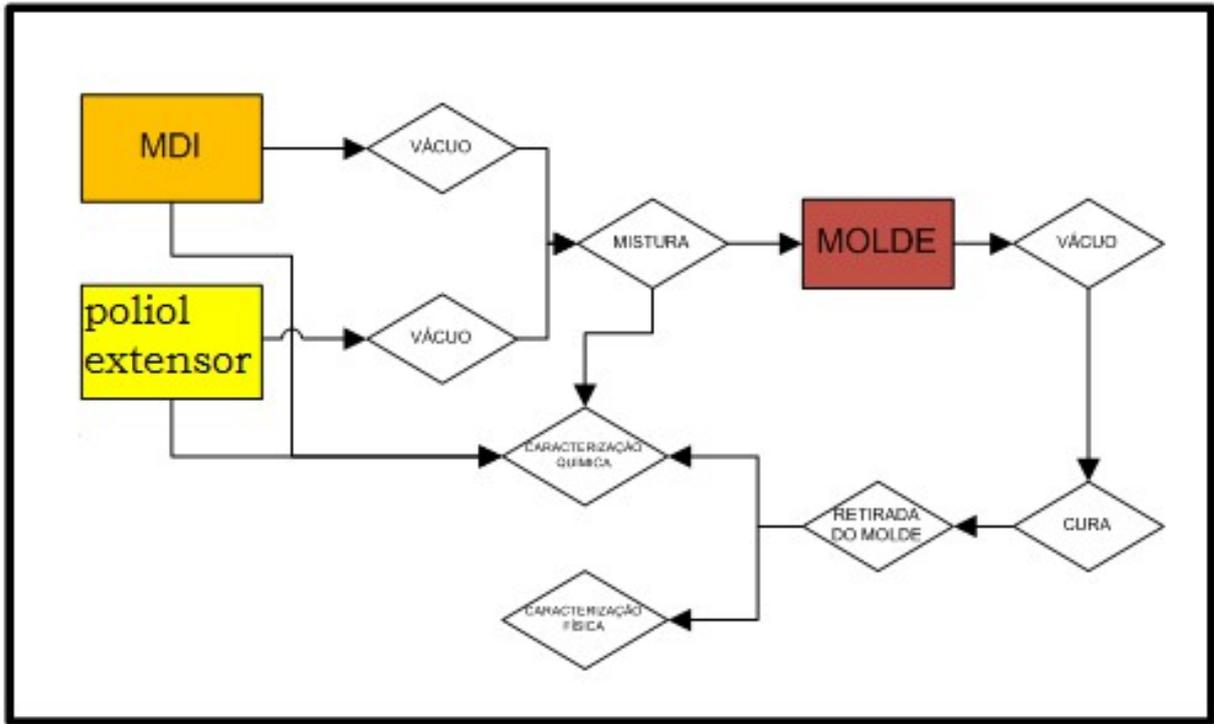


Figura 8 - Fluxograma da preparação e caracterização da formulação comercial de PU estudada.

A retirada de ar dos componentes da formulação foi realizada através de vácuo nos materiais contidos separadamente em Kitasatos, por 24 horas a temperatura ambiente e sob agitação magnética. Os componentes foram misturados com o auxílio de um vidro de relógio e uma balança de precisão. As misturas foram colocadas em moldes de teflon no formato cilíndrico de 10 mm de diâmetro por 5 mm de altura (Figura 9) sendo feito vácuo para retirada de ar em um dessecador a vácuo por 30 minutos.

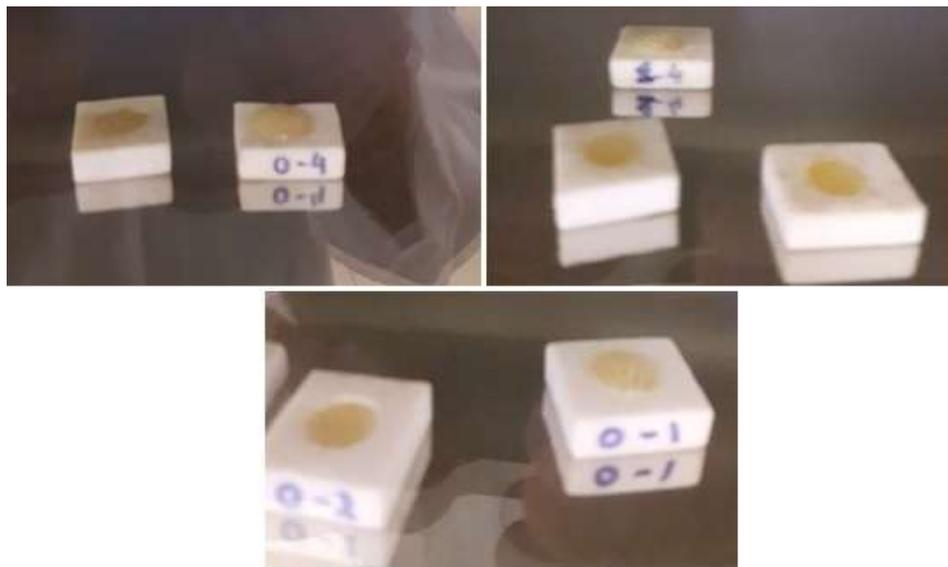


Figura 9 - Molde de teflon contendo as formulações de PU próprio autor.

Durante a preparação das amostras observa-se que há formação de bolhas de ar logo após a mistura e durante o processo de vácuo, ocasionando o surgimento de espuma na superfície. A espuma formada na superfície foi retirada antes da cura total das amostras com o auxílio de uma espátula. O processamento das formulações de PU seguiu o processo de cura descrito na Tabela 1 com a proporção polioli poliéster / isocianato determinada através do método de estudo da estequiometria demonstrado no item 3.5 e que será demonstrado no item 5.3 a seguir.

Tabela 1 - Processo de cura estudado na formulação de PU para encapsulante de sensor.

Formulação	Processo de Cura
PUA	Cura a temperatura de 25°C por 14 horas
PUB	Cura a temperatura de 60°C por 6 horas.
PUC	Cura a temperatura de 25°C por 14h e processo de pós cura a 60°C por 6 horas.

4.3 - Técnicas de caracterização

4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier é uma técnica usada para a caracterização de matérias através da interação da energia eletromagnética na região do infravermelho. A espectroscopia no infravermelho se baseia no fato de que as ligações químicas

das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, chamados nesse caso de níveis vibracionais. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do Acoplamento vibrônico. Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida, desde que sejam atendidas determinadas condições.

Usando essa técnica foi realizada a caracterização dos componentes da formulação, também foi feito um estudo da cura do poliuretano, os componentes foram misturados em diferentes proporções mássicas. Para cada 100 partes de resina foram misturadas as seguintes quantidades de MDI: 15, 20, 35, 60 e 70 % (em peso) em vidros de relógio. O estudo foi realizado na temperatura de 25° C e 60° C, onde foi realizada análises pelo FTIR a cada hora por seis horas. Dos espectros obtidos foram feitas comparações das áreas dos picos nos comprimentos de ondas entre 2245 cm^{-1} e 1221 cm^{-1} .

Todas as medidas de FTIR foram realizadas em Espectrômetro da Shimadzu modelo IRTracer-100, abrangendo a região de 650–4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , e utilizando um acessório de refletância total atenuada (ATR). Este acessório é constituído por um cristal misto de Diamante/ZnSe. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, com amostras em forma pastosa e borrachosa.

4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Calorimetria Exploratória Diferencial é uma técnica termo analítica que usa as variações de entalpia do material em análise em relação a um material de referência termicamente inerte enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de aquecimento ou resfriamento da temperatura, chamadas de rampas de aquecimento / resfriamento.

Para o estudo da estequiometria da formulação de poliuretano foi realizado a análise isotérmica a 25°C a través da análise do calor (entalpia de reação) desenvolvido durante a reação de cura dos componentes. Os componentes foram misturados em diferentes proporções mássicas. Para 100 partes de resina foram misturadas as seguintes quantidades de MDI: 15, 20, 35, 60 e 70 % (em peso). O experimento foi realizado adicionando cerca de 9 mg de cada mistura em cadinhos de alumina, lacrada e feito a análise no equipamento DSC – 60 Plus da Shimadzu com uma rampa de 10 °C/min para atingir uma isoterma de 25 °C em uma atmosfera

ambiente com um fluxo de 50 mL/min. A proporção dos componentes recomendada pelo fabricante é 65/35 phr² de polioliol/MDI.

A determinação da transição vítrea-borrachosa das formulações curadas foi estudada utilizando em torno de 8 mg das formulações curadas, em cadinho de alumina, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25 ml/min a uma velocidade de varredura de 10 °C/min na faixa de temperatura de -120 °C a 200 °C, os dados utilizados correspondem a segunda varredura.

4.3.3 Caracterização Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma medida físico química utilizada no estudo da estabilidade e do processo de degradação térmica dos materiais. O TGA envolve a variação de massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Enquanto a amostra é aquecida, geralmente linearmente com o tempo, registra - se a massa perdida no tempo. O gráfico obtido é chamado de termograma.

Os termogramas foram obtidos em um analisador termogravimétrico TGA-50 da Shimadzu. As amostras foram submetidas a uma velocidade de aquecimento controlada e a variação de massa foi monitorada em função da temperatura. A análise termogravimétrica foi realizada em cadinho de alumina uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, de 25 °C a 600 °C, utilizando atmosfera de Ar, com fluxo 25ml/min.

4.3.4. Determinação do grau de intumescimento

As amostras foram analisadas em triplicatas no ensaio de intumescimento. Essas propriedades foram avaliadas por meio da absorção de fluido, para amostras imersas em solvente e retiradas para efetuar a medição de seu peso e medidas nos tempos 5, 10, 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 300 e 1.440 minutos. As massas iniciais das amostras foram obtidas em balança analítica (o valor corresponde à massa seca inicial ou M_0), colocadas em beakers de 10 mL e adicionado o solvente Tolueno até encobrir as amostras por completo. As amostras foram mantidas à temperatura ambiente (25 °C). Após tempo estipulado, foram retiradas da imersão e pesadas (valor da massa no tempo t ou M_t). O grau de intumescimento (GI) foi obtido conforme a equação abaixo.

² Phr - Parts per Hundred Rubber – partes por cem de borracha / resina

$$GI_{(\%)} = \frac{M_{if} - M_0}{M_0} \times 100 \quad (\text{Eq.2})$$

4.3.5. Determinação de densidade de ligações cruzadas

A densidade de ligações cruzadas (reticulação) é um dado importante para a avaliação e estudo de sua influência nas propriedades mecânicas de um polímero.

As medidas foram obtidas no ensaio de intumescimento através das medições dos valores do diâmetro e espessura das amostras imersas em solvente e retiradas nos tempos especificados no item anterior. Com essas medidas foi possível determinar a densidade através da equação da teoria de Flory – Huggins.

$$\rho_{lc} = - \frac{[\ln(1-V_r) + V_r + \chi \cdot V_r^2]}{\rho_s \cdot \bar{V}_{mS} \cdot \left(V_r^{1/3} - \frac{V_r}{2} \right)} \quad (\text{Eq.3})$$

Onde: ρ_{lc} = Densidade de ligações cruzadas

V_r = Volume reduzido da amostra

χ = Parâmetro de interação polímero - solvente

ρ_s = Densidade do solvente

\bar{V}_{mS} = Volume molar do solvente

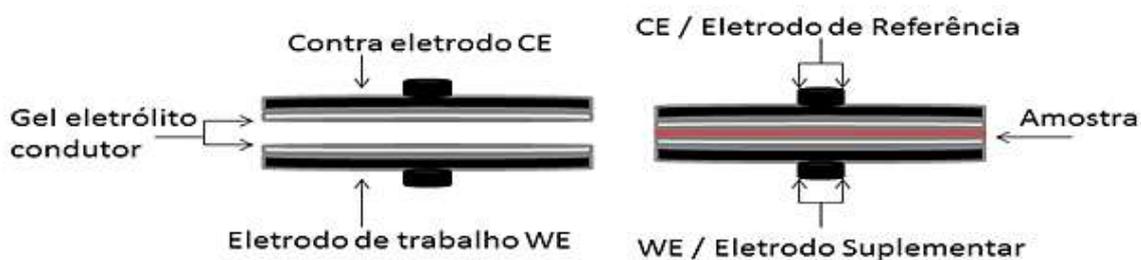
4.3.6. Estudo de absorção de umidade

Para este estudo foi colocado uma amostra de cada tipo de cura analisada em um dessecador contendo sílica gel por 6 horas para retirada da umidade a temperatura ambiente. Após esse período, as amostras são pesadas e a sílica gel é retirada e colocado água. Com a

ajuda de um indicador de umidade e temperatura, é monitorado os parâmetros do ambiente em que as amostras estão submetidas, com a porcentagem de umidade a 96% e a temperatura a 21 °C, e é feito a medição do peso a cada 12 horas.

4.3.7. Caracterização elétrica

As amostras curadas (Tabela 1) com formato cilíndrico, diâmetro de 6 mm e espessura 1,5 mm, foram dispostas entre dois eletrodos como mostra o Esquema 1. A transferência de carga entre a superfície do eletrodo e a amostra é controlada pela presença de um gel eletrólito condutor.



Esquema 1 - Célula de medida elétrica

Para obter as curvas corrente versus potencial, se faz uma varredura de voltagem de 0 - 1V a uma velocidade de 0,1 V/s e se registra a corrente. A medida foi realizada utilizando um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT302N, da marca Metrohm.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Análise dos componentes da formulação

A técnica de FTIR foi utilizada para a caracterização química dos componentes da formulação comercial de PU estudada. O espectro FTIR do 4,4 Difenilmetano isocianato (MDI) é mostrado na Figura 10, as bandas de vibração características são assinaladas na Tabela 1. A banda em 2245 cm^{-1} está relacionada à vibração de estiramento do grupo isocianato ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$), sendo ela uma banda de alta intensidade. As bandas de absorção em 1619 , 1583 , 1530 e 1434 cm^{-1} correspondem a vibração de estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos. As bandas de absorção em 1142 , 1106 , 1072 e 1015 cm^{-1} correspondem a vibração de deformação angular no plano da ligação $\text{C}-\text{H}$.

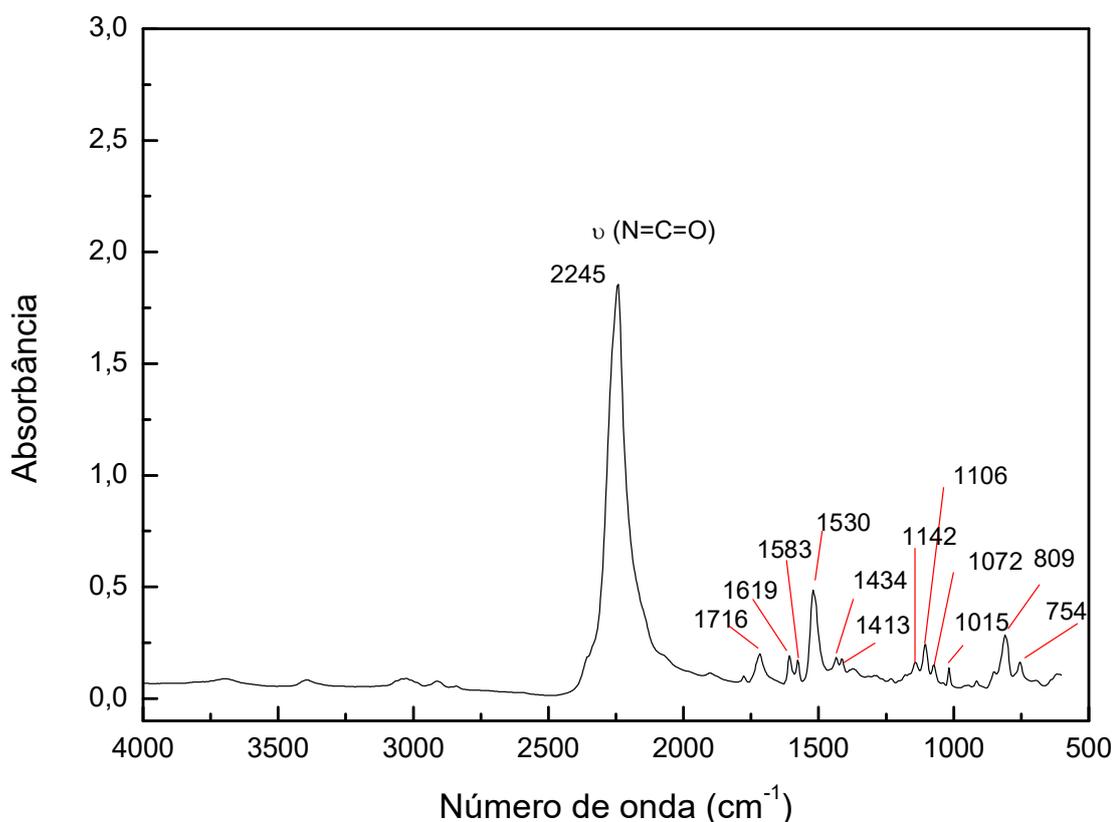
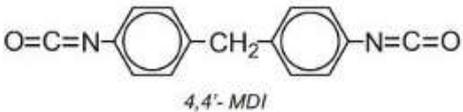


Figura 10 - Espectro FTIR do MDI.

Tabela 2 - Assinalamento das bandas de vibração FTIR do MDI.

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição ^[1]	 <p style="text-align: center;">4,4'-MDI</p>
2245	ν N=C=O (estiramento)	
1716	C=O (estiramento)	
1619,1583,1530,1434	ν C=C (estiramento) padrão fenilo	
1142,1106,1072,1015	δ C-H (deformação angular no plano)	
809, 754	δ C-H (deformação angular fora do plano)	

O segundo componente analisado da formulação comercial do poliuretano é o polioliol contendo o extensor de cadeia. Este componente é constituído de duas fases as quais foram separadas e analisadas separadamente. A fase de menor densidade de aspecto transparente e oleoso foi chamada de oleosa e a fase de maior densidade foi chamada de fase branca. O espectro FTIR da Figura 11 não mostra diferenças significativas entre a estrutura química de ambas as fases, o que sugere que o aspecto branco da fase mais densa esteja relacionada com a presença de uma carga de reforço. A sílica fumada é uma das cargas de reforço mais usada em formulações de PU, devido ao seu baixo teor em água.^[27] As cargas de reforço são adicionadas em quantidades em torno de 20 % em peso com o objetivo de aumentar o desempenho mecânico, especificamente a dureza e a resistência ao rasgamento. As cargas são adicionadas as formulações dispersas homogeneamente em um dos componentes.^[28] Portanto, pela a análise por FTIR do componente polioliol concluímos que a carga foi adicionada neste componente. A Tabela 3 mostra as atribuições das bandas FTIR do espectro da Figura 11 referente a mistura polioliol + extensor de cadeia + carga.

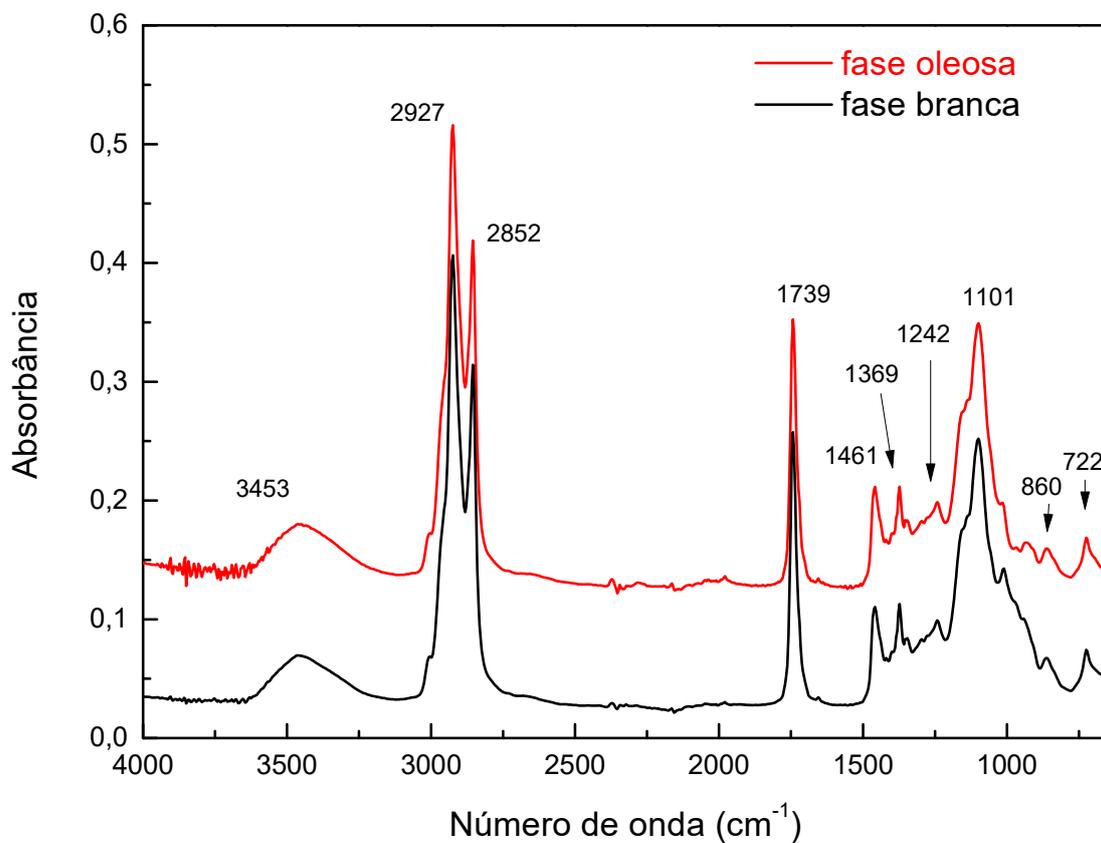


Figura 11 - Espectro FTIR do polioli e extensor de cadeia.

Tabela 3 - Assinalamento das bandas de vibração FTIR do polioli poliéster + extensor de cadeia + carga.

Banda (cm ⁻¹)	Atribuição [2]	
3453	v OH (estiramento)	<p>Poliol</p> <p>extensor</p> <p>SiO₂</p>
2927, 2852	vCH ₂ (estiramento)	
1739	vC=O (estiramento)	
1461	vCH ₃ (estiramento)	
1369	vCH ₃ (estiramento)	
1242	v O-C(=O)-C (estiramento)	
1101	C-O-C (estiramento) Si-O-Si (estiramento)	

Na região de 3450 cm^{-1} corresponde a deformação axial da ligação O-H da hidroxila, uma banda característica do óleo de mamona. Entre 2925 e 2850 cm^{-1} corresponde a deformação axial da ligação H-C saturado. No pico de 1741 cm^{-1} corresponde a deformação axial da ligação dupla C=O. No pico 1458 cm^{-1} , corresponde a deformação angular do grupo CH_2 . No pico de 1102 cm^{-1} corresponde deformação angular do grupo C-C(=O)-O e no pico 726 cm^{-1} corresponde a deformação fora do plano do grupo CH_2 .

A banda de carbonila observada em 1739 cm^{-1} é característica de carbonila de grupo éster. Este resultado sugere que o poliol utilizado na formulação refere-se a um poliol poliéster. Segundo a literatura os poliésteres são os poliois mais utilizados na indústria ($\sim 90\%$). Em formulações elastômericas de PU o poliol poliéster comumente mais utilizado é preparado a partir da reação de ácido adípico, etileno glicol, 1,4 butanodiol. [20]

A fase oleosa e branca do poliol, usado na formulação, também foi caracterizada por análise termogravimétrica (TGA). Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 12 e 13. O perfil de degradação de ambas as fases é semelhante, iniciando-se a degradação em torno de 200°C e com velocidade máxima de perda de massa em torno de 400°C , o que sugere que a composição química de ambas as fases é semelhante. Porém, a fase branca tem um resíduo de $32,6\%$ a 800°C . Este resultado confirma o sugerido na caracterização FTIR, sendo a fase branca de maior densidade devendo conter uma carga inorgânica, com estabilidade térmica a 800°C .

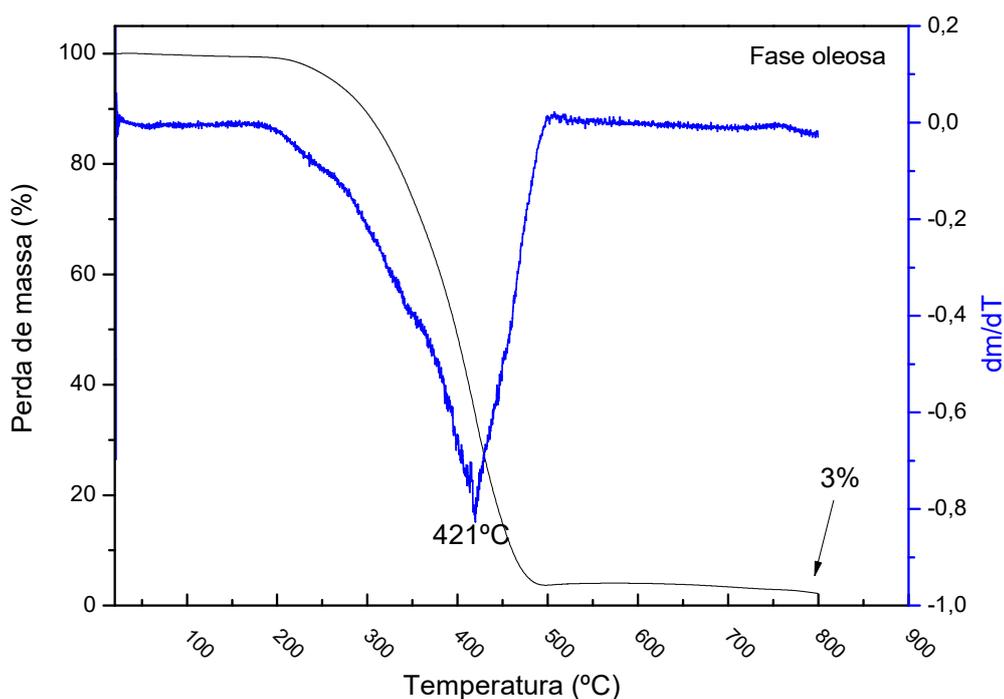


Figura 12 - TGA da fase oleosa do componente poliol da formulação

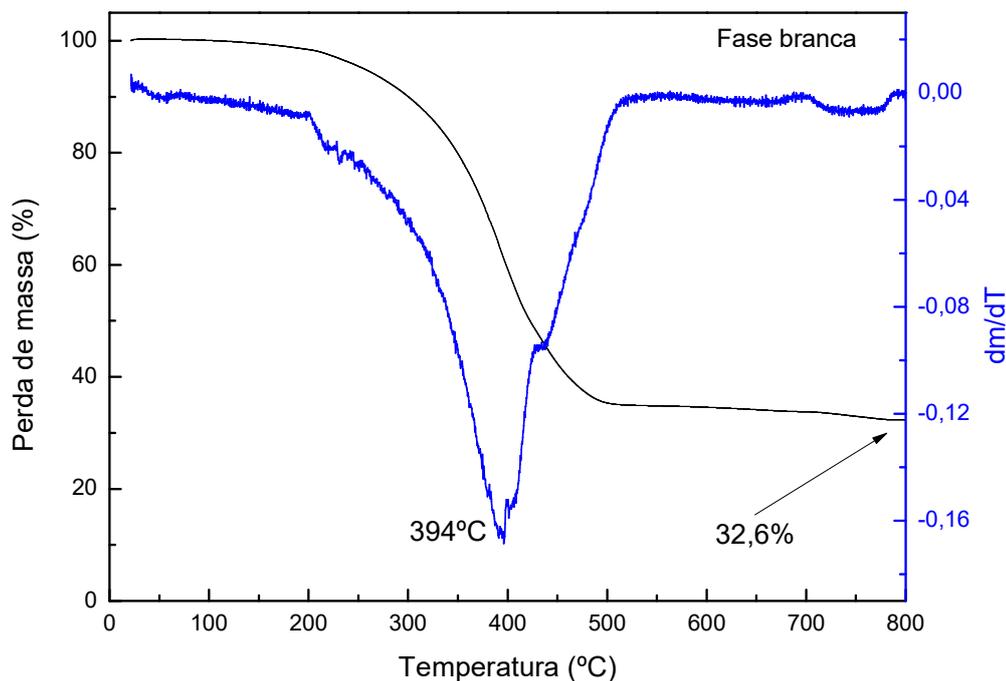


Figura 13 - TGA da fase branca do componente polioli da formulação

5.2 Análise da reação de polimerização

A reação de polimerização entre os componentes da formulação foi estudada por FTIR. Os componentes foram misturados nas seguintes proporções: 15, 20, 35, 60 e 70 % de MDI (em peso). A reação foi conduzida a temperatura ambiente (25°C). A Figura 14 mostra comparativamente o espectro do MDI, polioli poliéster e o poliuretano formado na composição 35 % MDI. Na Tabela 4 aparecem as bandas assinaladas para o poliuretano formado. As bandas que confirmam a reação de polimerização são: aparecimento da banda de estiramento da ligação **N-H** em 3338 cm^{-1} , o desaparecimento da banda de isocianato em 2267 cm^{-1} (a presença desta banda no polímero sugere que ele está presente como grupo terminal), as bandas de estiramento em 1739 cm^{-1} (amida I) e 1533 cm^{-1} (amida II), A banda de dobramento da ligação **N-H** em 1310 cm^{-1} , e a banda de estiramento da ligação **O-C(=O)-NH** em 1221 cm^{-1} .

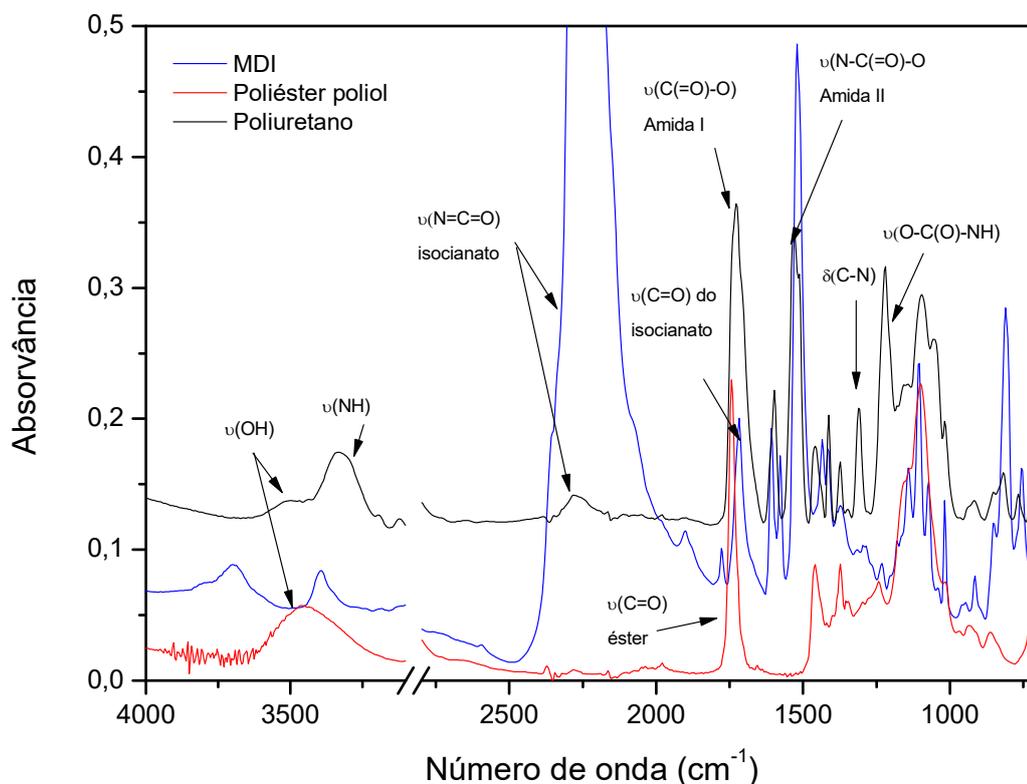


Figura 14 - Espectro FTIR comparativo do MDI, poliéster polioli e poliuretano com composição polioli/MDI sugerido pelo fornecedor..

Tabela 4 - Assinalamento das bandas de vibração FTIR do poliuretano.

Banda (cm^{-1})	Atribuição [2]
3453	ν OH (estiramento)
3338	ν NH (estiramento) Amina secundária
2927, 2852	ν CH ₂ (estiramento)
2267	ν N=C=O (estiramento)
1739 (Amida I)	ν O-C=O (estiramento)
1533 (Amida II)	ν NH-C(=O)-O (estiramento)
1593	ν C=C (estiramento)

1310	δ NH (dobramento)	
1221	ν O-C(=O)-NH (estiramento)	
1096	C-O-C (estiramento)	
811	δ =C-H (dobramento)	

A Figura 15 mostra a análise FTIR para as diferentes composições de MDI na formulação. Observa-se que para baixas concentrações de MDI na formulação este é completamente consumido na reação de polimerização devido ao desaparecimento da banda de isocianato. Porém a partir de 35% de MDI se observa a banda de isocianato, esta banda sugere que existe isocianato como grupo terminal ou que este reagente está em excesso em respeito ao poliálcool poliéster. Observou-se também que há aumento de intensidade nas bandas de amida I e amida II quando o isocianato é adicionado a partir de 35%. Para conferir a estequiometria correta da polimerização foi realizado o estudo do calor da reação nas diferentes composições estudadas.

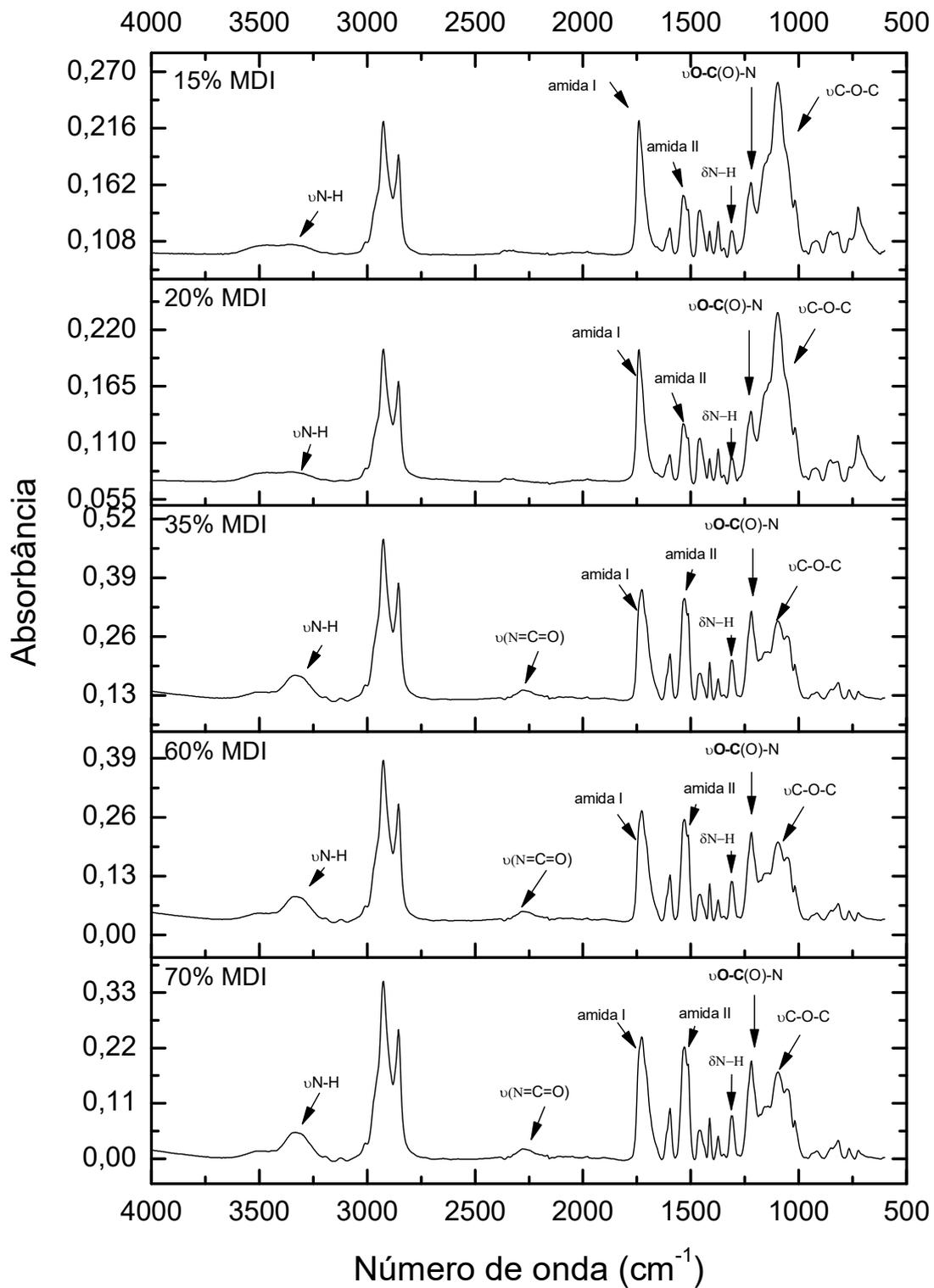


Figura 15 - Espectro FTIR comparativo do poliuretano com diferentes composições de MDI.

5.3 Estudo da Estequiometria da reação de cura por Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

No item 4.3.2 é explicado o procedimento experimental seguido para determinação da estequiometria da reação de polimerização. A Figura 16 mostra a curva isotérmica (25°C) da formulação (MDI + polioli poliéster + extensor) contendo diferentes concentrações de MDI para cada 100 partes da formulação (15, 20, 35, 60, 70% de MDI).

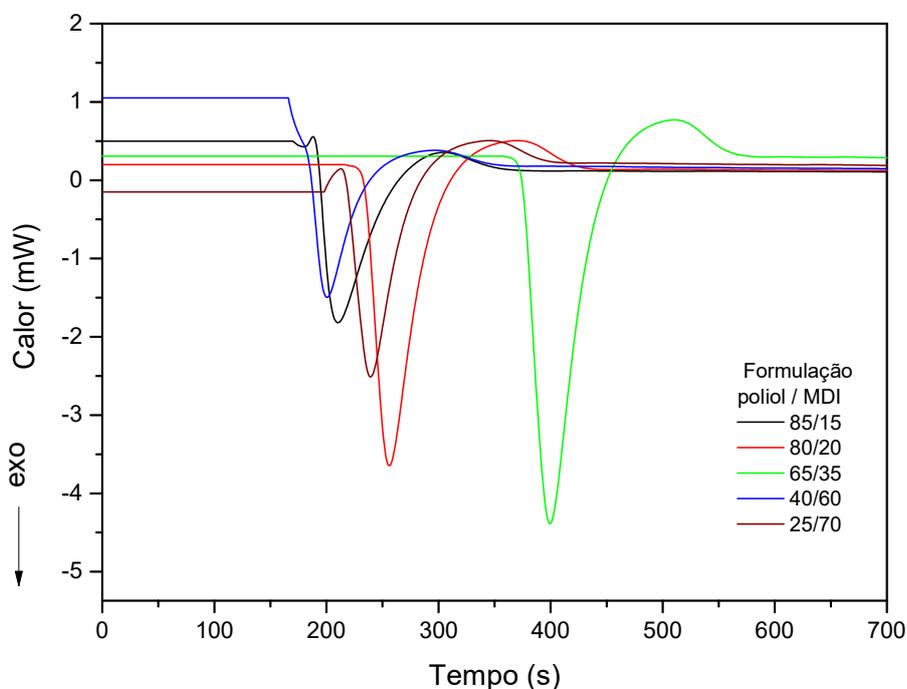


Figura 16 - Curva de DSC de isoterma a 25 °C da reação de polimerização utilizando diferente composição da formulação polioli poliéster / MDI.

A Figura 16 mostra o calor da reação de polimerização para as diferentes formulações PU contendo diferente composição. O pico mostra que os calores são exotérmicos, portanto correspondem ao calor liberado durante a reação de cura. Analisando o tempo de reação se observa que as composições contendo maior teor de MDI parecem ter menor calor, não ocasionando uma reação de maior velocidade. A formulação polioli poliéster /MDI 65/35

acontece aproximadamente após 400 segundos da mistura dos componentes, sendo esta formulação com menor velocidade e aparentemente maior calor de reação. A Tabela 5 mostra os calores de reação de polimerização a 25°C obtidos das curvas isotermas mostradas na Figura 16.

Tabela 5 - Calor de reação de polimerização determinado a partir da área do pico da curva de DSC isotérmica mostrada na Figura 16.

Formulação Poliéster/MDI	Entalpia de reação (J/g) a 25°C
85/15	102,27
80/20	156,19
65/35	204,85
40/60	104,29
25/75	70,86

Qualitativamente, a partir das curvas da Figura 16, podemos sugerir que a formulação 65/35 corresponde a composição estequiométrica poliálcool poliéster/MDI. Porém, para uma avaliação quantitativa os dados da Tabela 5 foram processados segundo a fundamentação teórica (item 3.5). Os gráficos obtidos são mostrados nas Figuras 17 e 18.

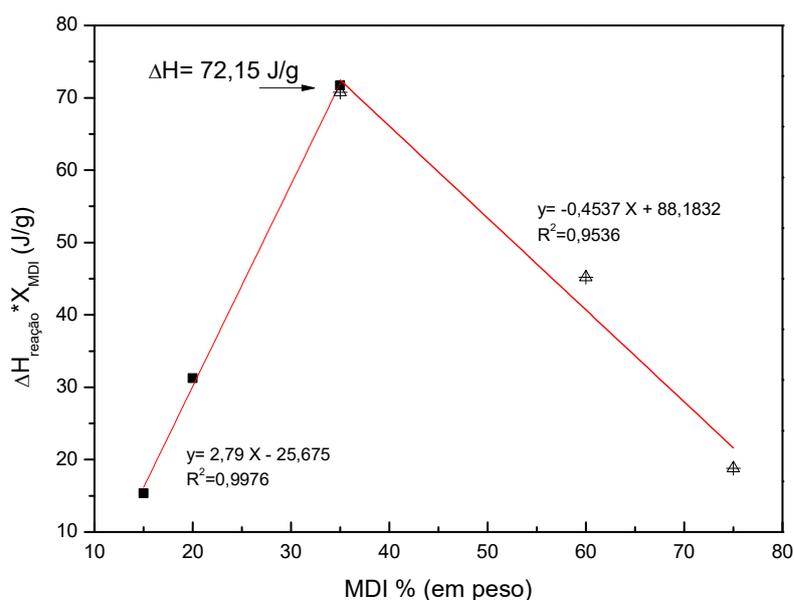


Figura 17 - Determinação da estequiometria da formulação de PU a partir da relação entre o calor da reação e a concentração de MDI.

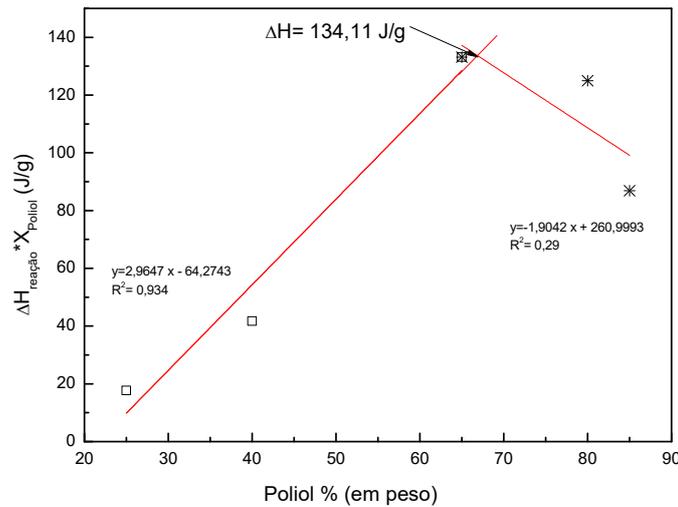


Figura 18 - Determinação da estequiometria da formulação de PU a partir da relação entre o calor da reação e a concentração de polioliol.

As Figura 17 e 18 mostram os gráficos do calor de reação em relação ao teor de MDI e polioliol respectivamente. O calor é determinado para formulação com baixo teor de MDI ou polioliol (à esquerda) e com excesso de MDI ou polioliol (à direita). Os pontos plotados à esquerda e a direita são ajustados a uma linha reta, o ponto onde essas linhas se cortam corresponde a entalpia da reação estequiométrica. Portanto, a estequiometria para ambos os componentes da formulação é calculada usando a equação 1. Os cálculos são mostrados a seguir:

$$\text{Estequiometria (MDI)} = \frac{72,15 \frac{J}{g}}{\frac{72,15J}{g} + \frac{134,11J}{g}} * 100 = 34,98 \%$$

$$\text{Estequiometria (polioliol)} = \frac{134,11 \frac{J}{g}}{\frac{72,15J}{g} + \frac{134,11J}{g}} * 100 = 65,02 \%$$

Dos resultados obtidos se conclui que a composição estequiométrica da formulação estudada polioliol/MDI é 65/35, como recomendado pelo fornecedor da formulação. As amostras anteriormente analisadas, curadas a 25°C foram novamente estudadas por meio da análise térmica. O estudo, mostrado na Figura 19, confirma que a reação de polimerização não é completa e, portanto, as condições de cura utilizadas (25°C) não são suficientes, precisando as amostras de um programa de cura que inclua uma cura a temperatura mais elevada ou uma pós-cura.

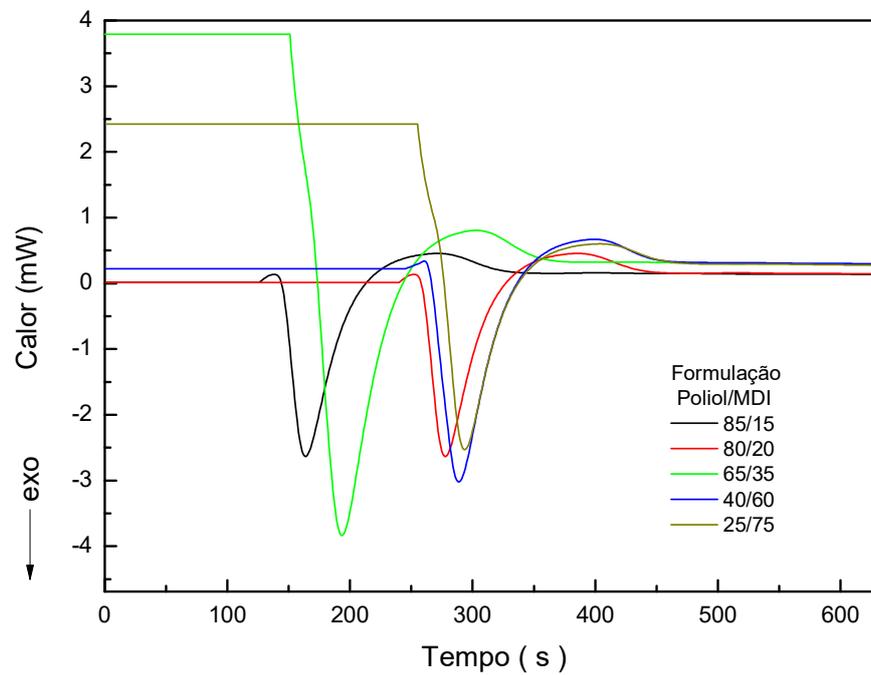


Figura 19 - Curva de DSC da segunda varredura da reação de polimerização, isoterma 25°C, utilizando diferente composição da formulação polioli / MDI.

Conhecendo a formulação estequiométrica (polioli/MDI 65/35) e confirmando que o programa de cura deve ser a temperaturas mais altas ou com pós-cura estudamos a cinética da polimerização por FTIR.

5.4 Estudo cinética da reação de polimerização por FTIR

Para o estudo do avanço da reação de polimerização por FTIR estudamos a relação entre as bandas de estiramento HN-C(O)-O em 1221 cm^{-1} , da ligação uretano, que se forma durante a polimerização, e a banda de estiramento da banda de isocianato (O=C=N) em 2245 cm^{-1} do MDI que é consumida durante a polimerização. De maneira que o avanço da polimerização é seguido a partir do consumo do diisocianato (MDI) pelo aumento da banda em 1221 cm^{-1} .

As Figuras 20 e 22 mostram os espectros FTIR tomados da mistura da reação de polimerização conduzida às temperaturas de 25°C e 60°C , respectivamente. Em ambas as figuras de observa que a medida que a reação avança a banda de diisocianato em 2245 cm^{-1} diminui de intensidade. Consideramos a intensidade desta banda proporcional a concentração de diisocianato. Portanto, a razão entre esta banda e a de uretano em 1221 cm^{-1} mostra quantitativamente o avanço da polimerização como mostrado nas Figuras 21 e 23.

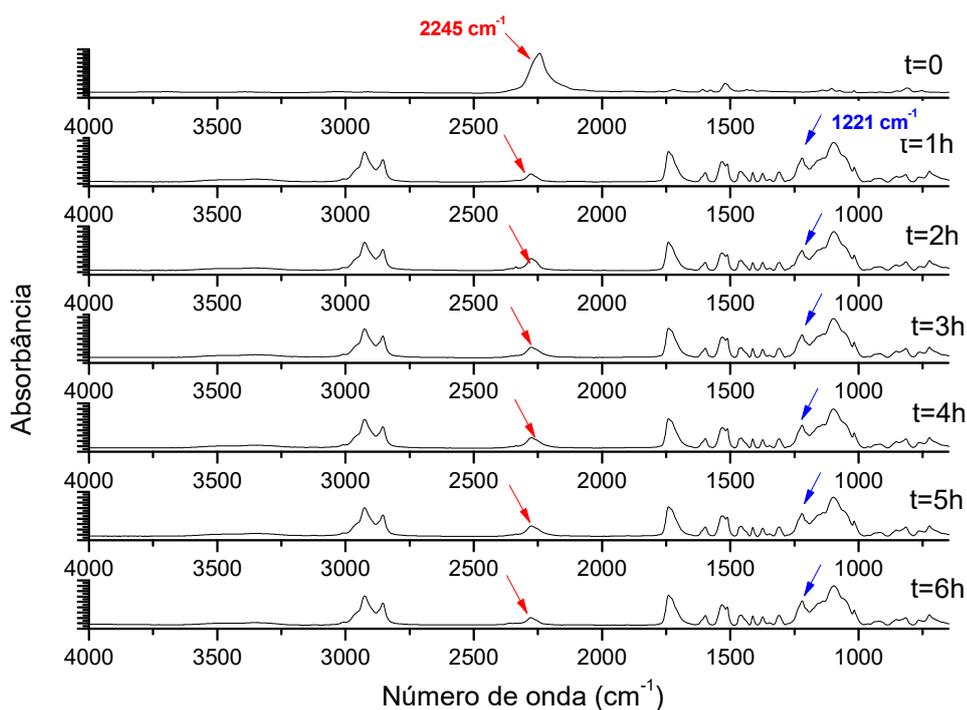


Figura 20 - Avanço da reação de polimerização a 25°C seguida por FTIR.

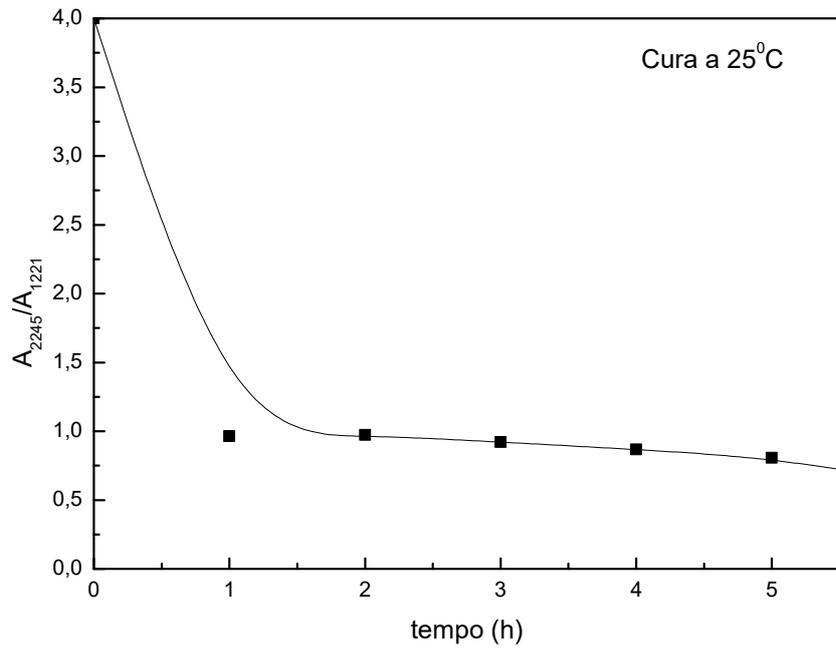


Figura 21 - Consumo do reagente MDI durante a polimerização a 25°C.

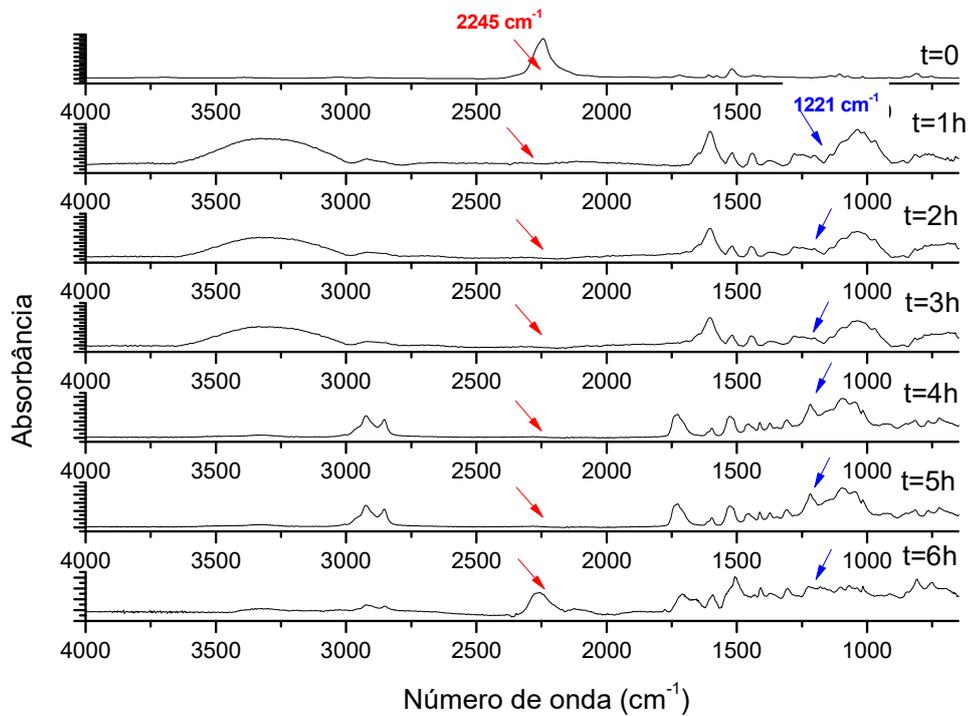


Figura 22 - Avanço da reação de polimerização a 60°C seguida por FTIR.

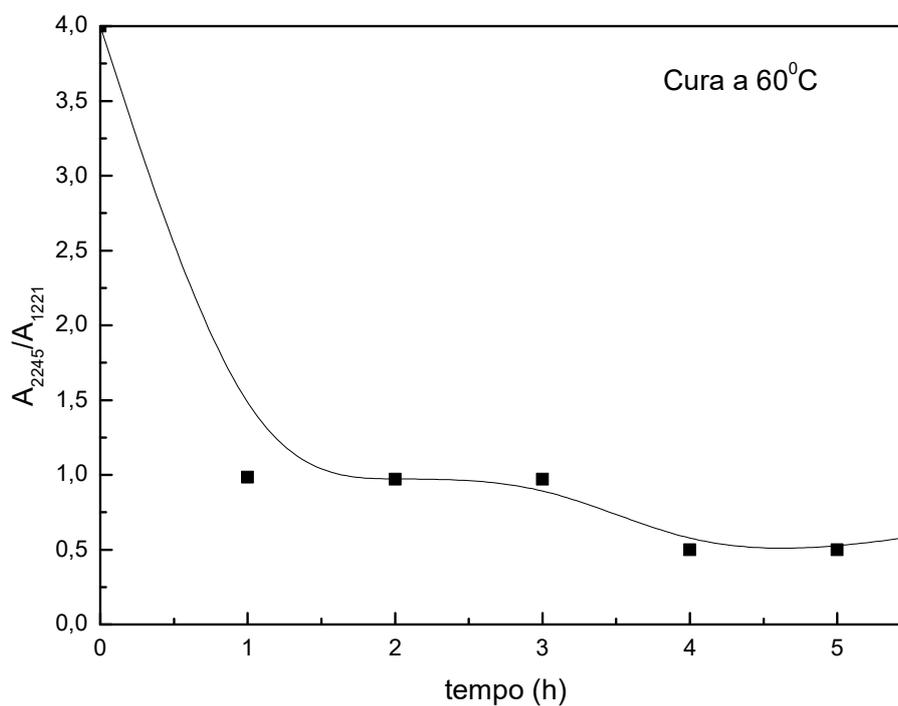


Figura 23 - Avanço da reação de polimerização a 60°C seguida por FTIR.

Os dados obtidos no avanço da polimerização a 25°C (Figura 21) se ajustaram a uma cinética de primeira ordem, como mostrado na Figura 24. Portanto, podemos dizer que a 25°C a velocidade da polimerização é de primeira ordem respeito à concentração do MDI. A constante de velocidade obtida para esta reação foi de $0,0615 \text{ h}^{-1}$.

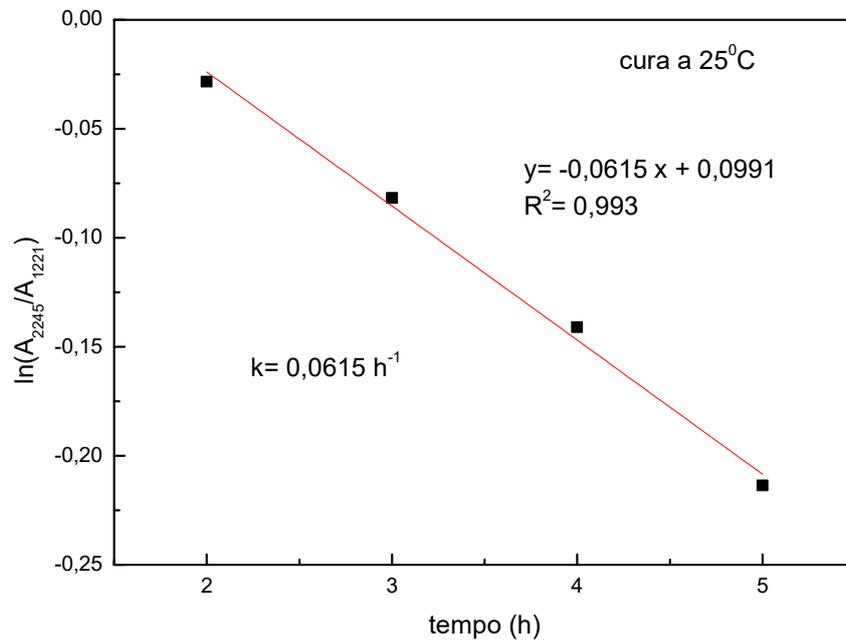


Figura 24 - Ajuste da cinética de polimerização a 25°C, a uma reação de primeira ordem respeito ao reagente MDI.

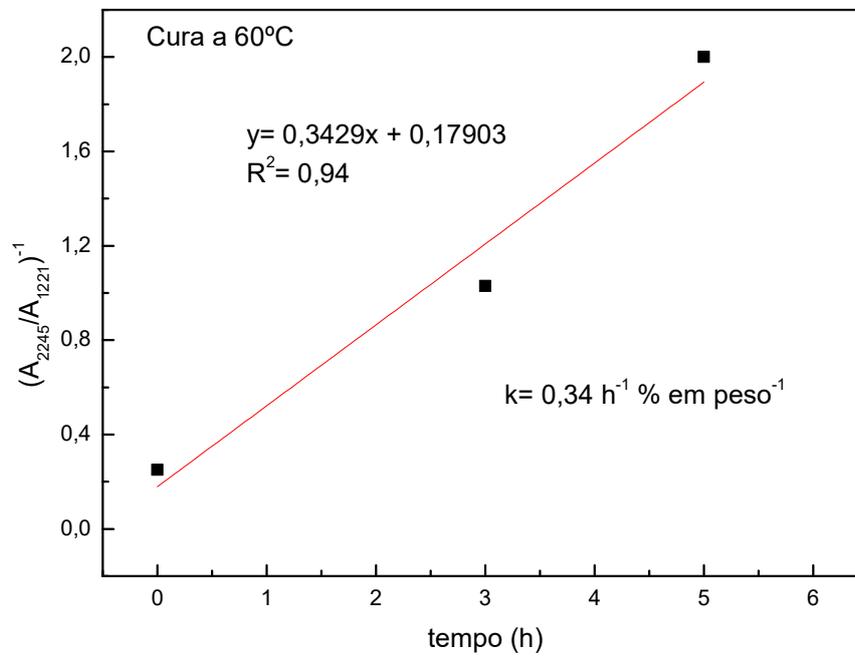


Figura 25 - Ajuste da cinética de polimerização a 60°C, a uma reação de segunda ordem respeito ao reagente MDI.

Os dados obtidos para o avanço da polimerização a 60 °C (Figura 23) não se ajustaram a uma cinética de primeira ordem, como mostrado na Figura 25, os dados se ajustaram a uma cinética de segunda ordem. Portanto, podemos dizer que a 60°C a velocidade da polimerização é de segunda ordem em respeito à concentração do MDI. A constante de velocidade obtida para esta reação a 60°C foi de 0,34 h⁻¹ % em peso⁻¹.

Os resultados obtidos no estudo da cinética da reação de cura da formulação de PU mostram que quando a temperatura da reação de cura é baixa a constante de velocidade da reação é menor e a velocidade depende linearmente da concentração de MDI (primeira ordem). Observamos também que quando a temperatura da reação de cura aumenta de 25°C para 60°C a constante de velocidade aumenta 6 vezes. Também a altas temperaturas o efeito da concentração de MDI na velocidade é potencializado e a velocidade começa a depender numa potência de 2 em respeito a concentração de MDI (segunda ordem). Esta mudança na lei de velocidade da cinética de polimerização evidencia uma mudança no mecanismo da reação quando a temperatura da reação aumenta.

5.5 Estudo da transição vítrea-borrachosa das formulações curadas

A formulação polioli poliéster /MDI 65/35 foi curada em três condições diferentes de temperatura, descritas na parte experimental (item 4.2). A Figura 26 mostra as curvas de DSC das amostras. As curvas de desenvolvimento de calor com a temperatura mostram uma mudança pendente ou declínio, característico de uma transição de segunda ordem. Esta transição térmica está relacionada com a mudança do material de um estado vítreo (rígido) a um estado borrachoso (mobilidade segmental de curto alcance), transição vítrea - borrachosa (Tg). Esta transição envolve consumo de calor, sendo endotérmica como mostra a Figura 26. Os valores de Tg para as amostras curadas a diferentes condições foram determinadas a partir do *onset* das curvas de DSC e são resumidas da Tabela 6.

Os valores negativos da Tg mostram que a formulação tem características elastoméricas. Portanto, a temperatura ambiente o material é flexível. Nos sistemas poliméricos entrecruzados o valor de Tg está associado com densidade da rede. Sistemas elastoméricos são constituídos de regiões flexíveis e baixa densidade de pontos de entrecruzamento. É evidente que os sistemas analisados se referem a elastômeros e, os valores de Tg obtidos indicam a extensão da reação de cura.

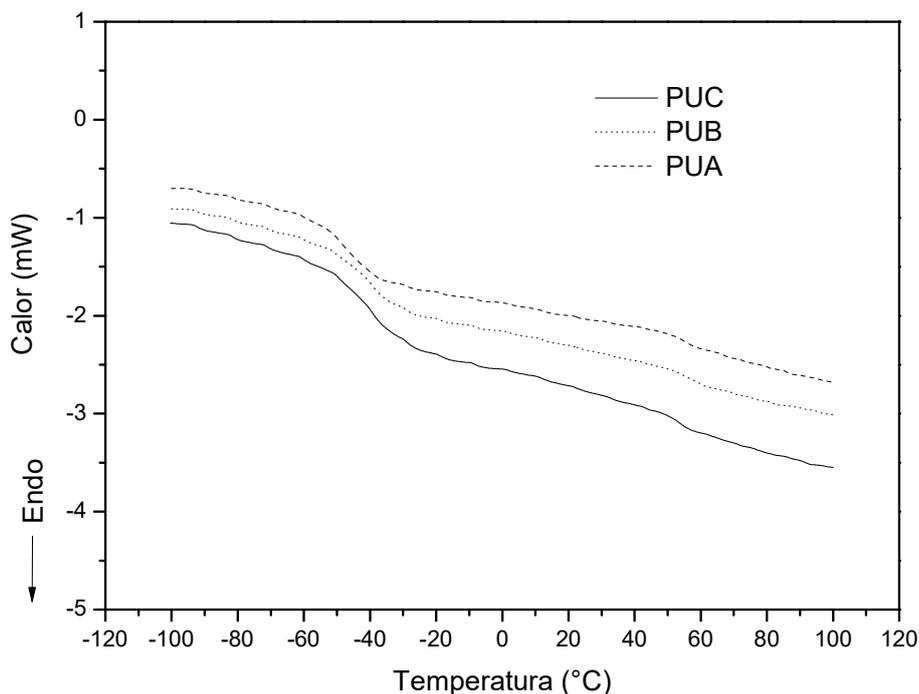


Figura 26 - Curva de DSC das amostras de PU curadas sob diferentes condições.

Tabela 6 - Valores de Tg das formulações de PU obtidos pelo DSC.

Formulação de poliuretano	Condições de cura Temperatura/tempo	Tg (onset)
PUA	25°C / 14h	-56,35°C
PUB	60°C / 6h	-57,1°C
PUC	25°C / 14h com pós-cura a 60°C / 6h	-52,38°C

Observamos na Tabela 6 que não existem diferenças significativas entre a rede PU formada a 25°C/14h e 60°C/6h. Porém, a formulação que foi curada a partir do programa: (1) 25°C/14h e (2) 60°C/6h mostrou um valor de Tg (Temperatura de transição vítrea – borrachosa) maior e, portanto, uma densidade de rede maior o que sugere melhores propriedades mecânicas.

Os resultados obtidos no estudo cinético mostraram que a reação de polimerização é rápida e tem elevada constante de velocidade dependente da temperatura, sendo a constante de velocidade 6 vezes maior quando a temperatura aumenta de 25°C para 60°C. Isto significa que

o ponto gel é atingido logo no início da reação (em torno de 400s), como mostrou a curva da isoterma de reação (Figura 16). O ponto gel é caracterizado por uma elevada viscosidade do sistema. Portanto, se for a temperatura ambiente (25 °C) a reação de cura acontece, porém, a uma velocidade muito baixa (sistema PUA) e se a reação acontece a maior temperatura, o menor tempo de reação (6h) não permite que ela se complete (sistema PUB).

5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As Figuras 27, 28 e 29 mostram a curva termogravimétrica TGA e a primeira derivada DTA dos sistemas PUA, PUB e PUC respectivamente. A Figura 30 mostra comparativamente a curva TGA das amostras curadas sob diferentes condições. A Tabela 7 resume o comportamento térmico durante a degradação das diferentes amostras estudadas.

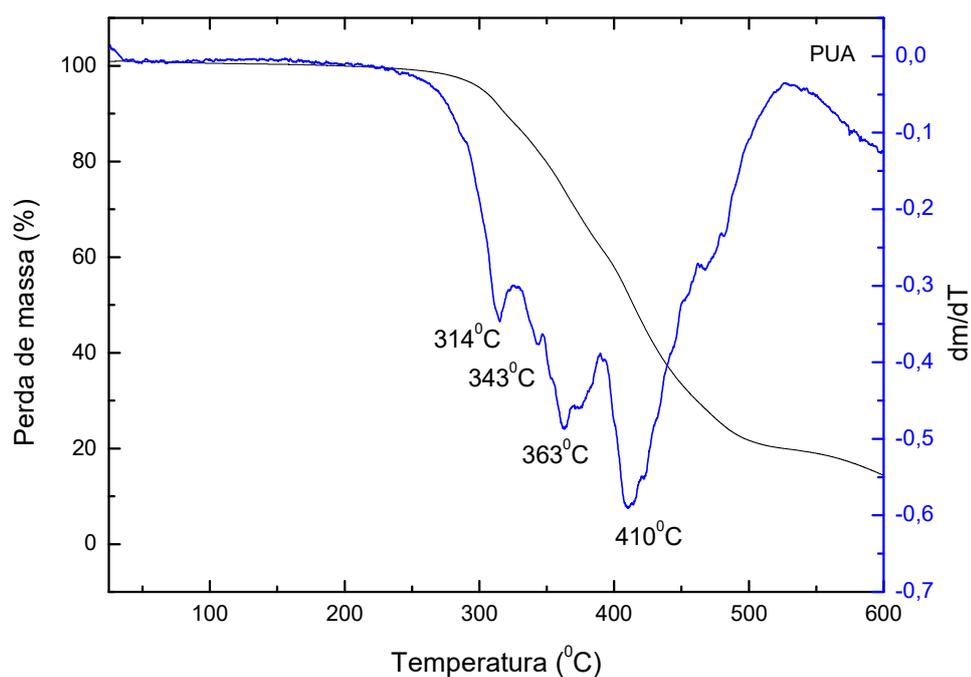


Figura 27 - TGA da formulação de PU (PUA) curada a temperatura de 25° C durante 14 horas.

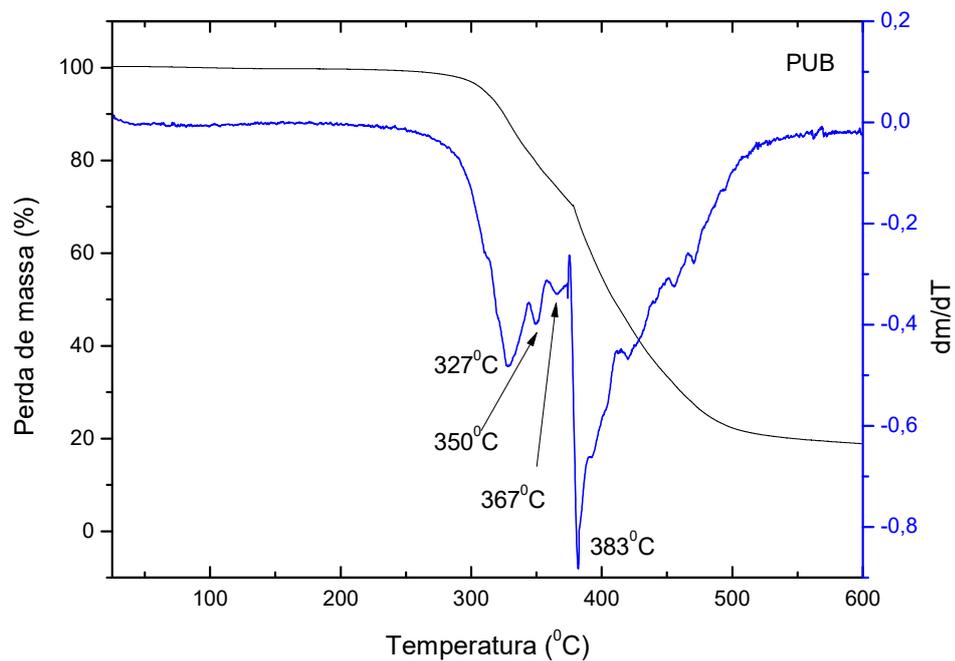


Figura 28 - TGA da formulação de PU (PUB) curada a temperatura de 60° C durante 6 horas.

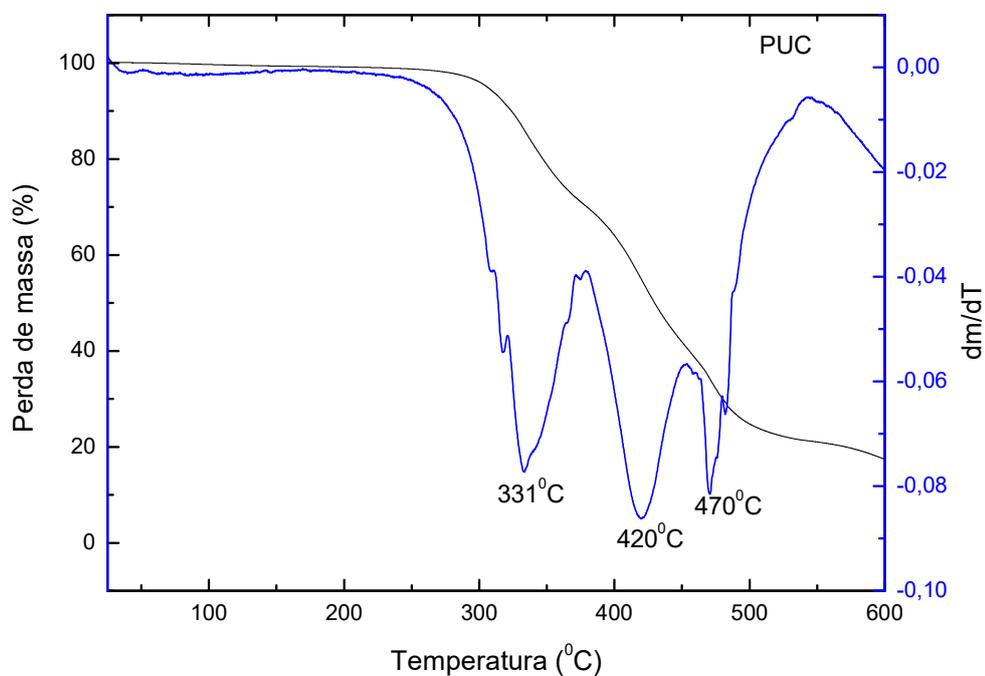


Figura 29 - TGA da formulação de PU (PUC) curada a temperatura de 25° C durante 14 horas com pós cura por 6 horas.

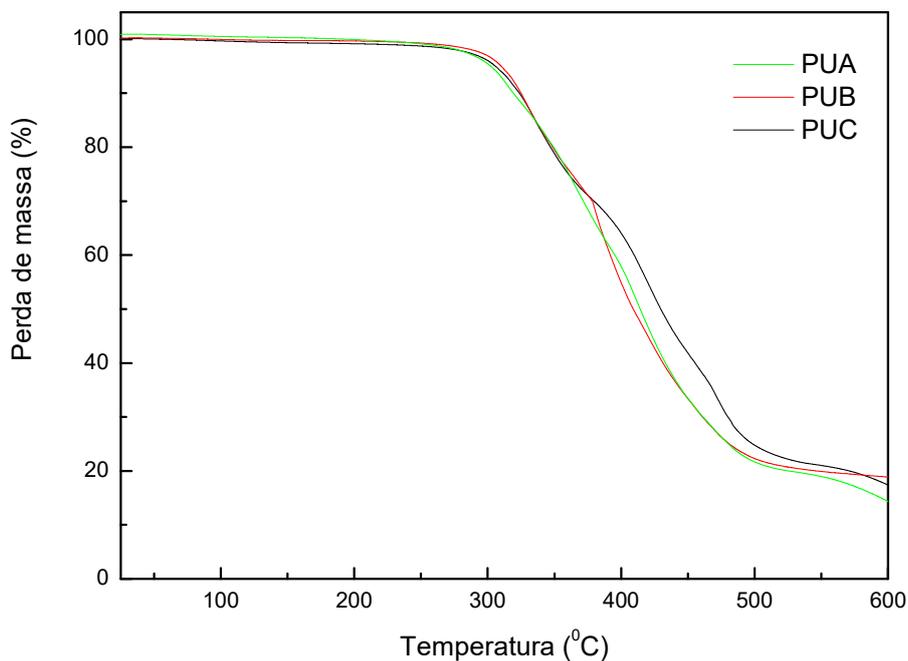


Figura 30 - TGA comparativo das formulações de PU.

Tabela 7 - Temperatura de máxima perda de massa durante a degradação das formulações de PU obtidos pelo TGA.

Parâmetros analisados na curva TGA		Formulações de poliuretano		
		PUA (10)	PUB (09)	PUC (06)
Temperatura de início da degradação		307°C	312°C	306°C
Estágios de degradação (Temperatura de máxima perda)	1	314°C	327°C	331°C
	2	343°C	350°C	420°C
		363°C	366°C	
3	410°C	383°C	470°C	
Resíduo a 600°C		15%	19%	18%

Observamos que a temperatura de início da degradação não tem diferenças significativas entre as amostras. Apresentando as formulações alta estabilidade térmica, condição requerida para a aplicação. A degradação das amostras transcorre por estágios, o que fica evidenciado nas curvas de DTA. Se observam três estágios de degradação, entre 300°C – 500 °C para todas as amostras.

A amostra PUC curada a 25°C/14h e pós-curada a 60°C/6h mostrou uma maior estabilidade térmica entre 400°C – 600°C, como mostra a Figura 30 e os valores da temperatura da máxima perda da curva DTA, resumidos na Tabela 7. Este resultado confirma que esta rede apresentou uma maior densidade de entrecruzamento e, portanto, maior estabilidade térmica.

5.7 Estudo do intumescimento. Determinação de densidade de ligações cruzadas.

As Figuras 31, 32 e 33 mostram o grau de intumescimento das amostras em tolueno a temperatura ambiente (25°C). Todas as amostras intumescem no tolueno atingindo o equilíbrio após 400 min. A elevada dispersão encontrada na amostra PUB (60°C/6h) mostra que o sistema quando curado a alta temperatura não é homogêneo. O sistema com maior homogeneidade nas redes e por tanto no intumescimento foi aquele curado a temperatura ambiente. Evidenciando um controle da polimerização e, portanto, uma rede mais homogênea, quando a cura é realizada a menor temperatura.

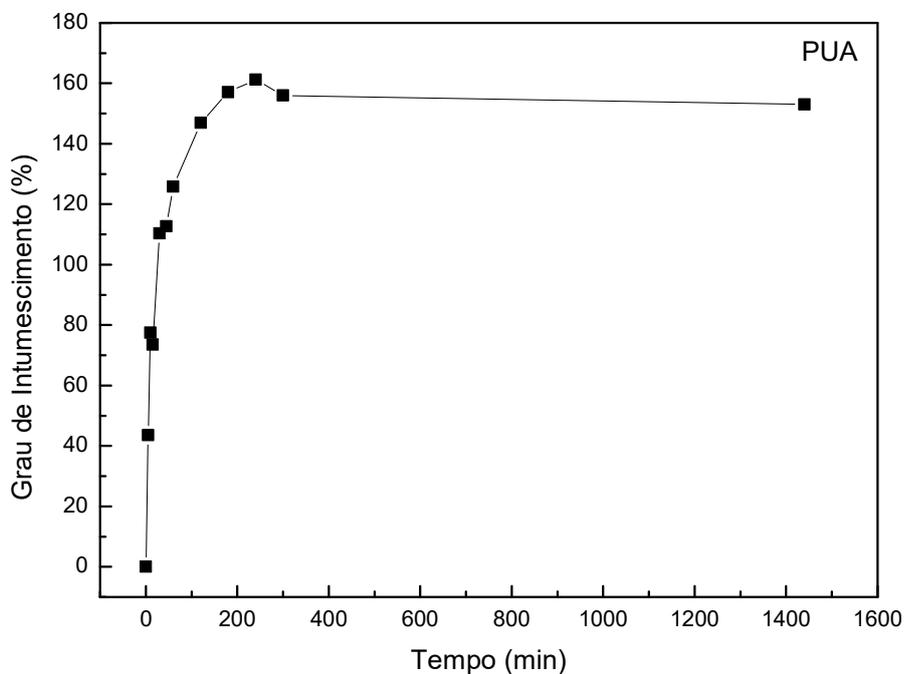


Figura 31 - Grau de intumescimento amostra PUA (25° C/14h).

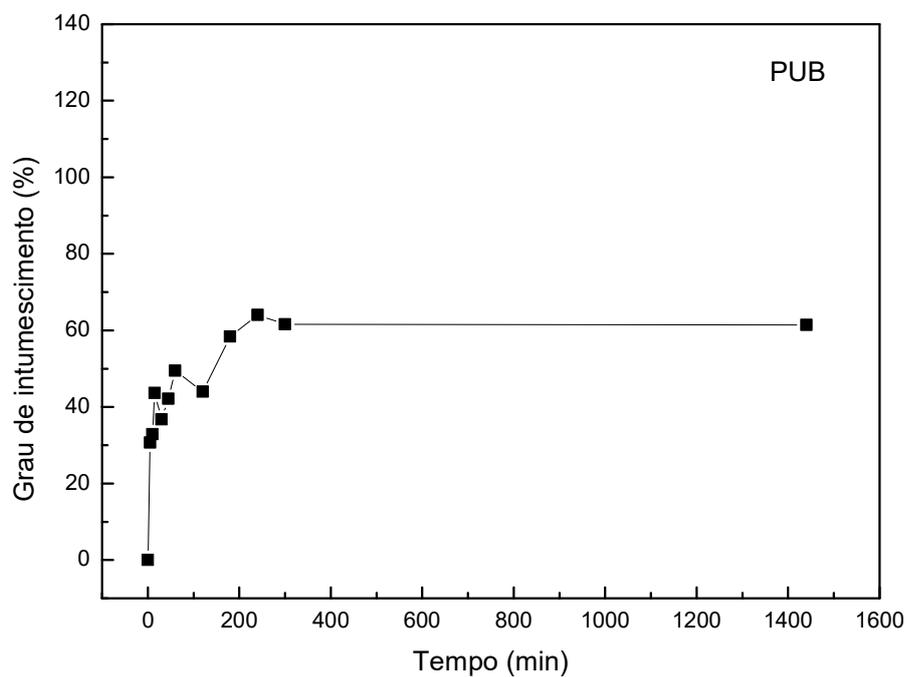


Figura 32 - Grau de intumescimento amostra PUB (60°C/6h).

Um sistema com maior grau de intumescimento caracteriza uma rede mais aberta com menor densidade de reticulação. O maior grau de intumescimento foi observado na amostra PUA (25°C/14h) o que demonstra que esta amostra apresenta uma menor densidade de reticulação.

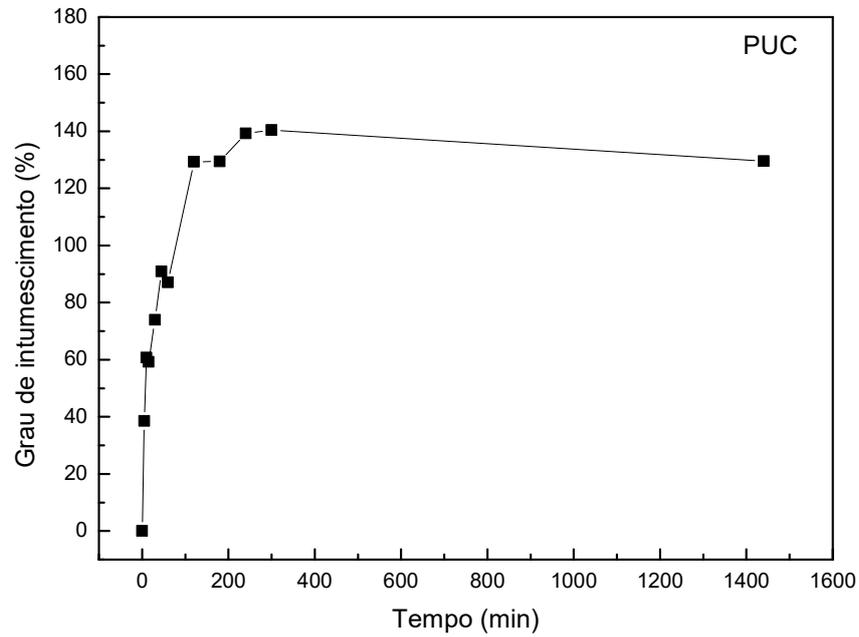


Figura 33 - Grau de intumescimento amostra PUC (25°C/14h e pós-cura a 60°C/6h).

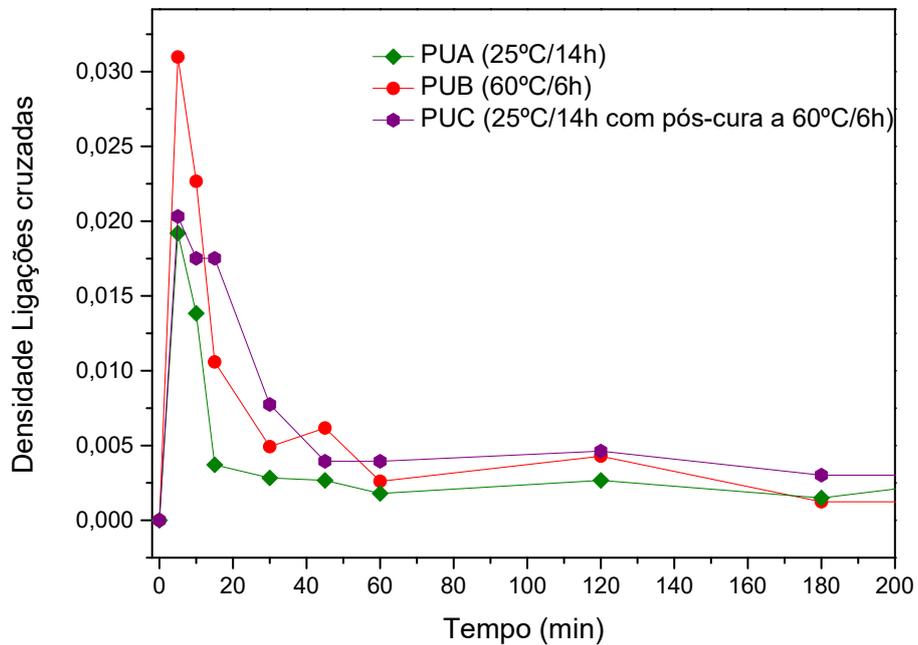


Figura 34 - Determinação de densidade de ligações cruzadas.

A densidade de ligações cruzadas foi determinada a partir dos dados obtidos no estudo do intumescimento segundo a metodologia explicada no item 4.3.4. A densidade de ligações

cruzadas é apresentada na Figura 34. Considerando valores obtidos no equilíbrio podemos confirmar o que já tinha sido observado na caracterização térmica das amostras. A amostra PUC curada a 25°C/14h e pós-cura a 60°C/6h, apresenta uma maior densidade de reticulação da rede polimérica o que sugere que esta amostra apresente melhor desempenho mecânico. Portanto, um programa de cura é o melhor procedimento no preparo de matrizes poliméricas que serão processadas sob condições de polimerização.

5.8 Estudo da adsorção de umidade das formulações

Considerando que as amostras serão utilizadas como recobrimento de sensores e estarão expostas a ambientes úmidos foi realizado o estudo de adsorção de água da atmosfera, em ambiente de alta umidade (96%). O estudo foi realizado em câmara fechada controlando a umidade e temperatura. A Figura 35 mostra o ganho de massa das amostras (teor de água adsorvida) no tempo.

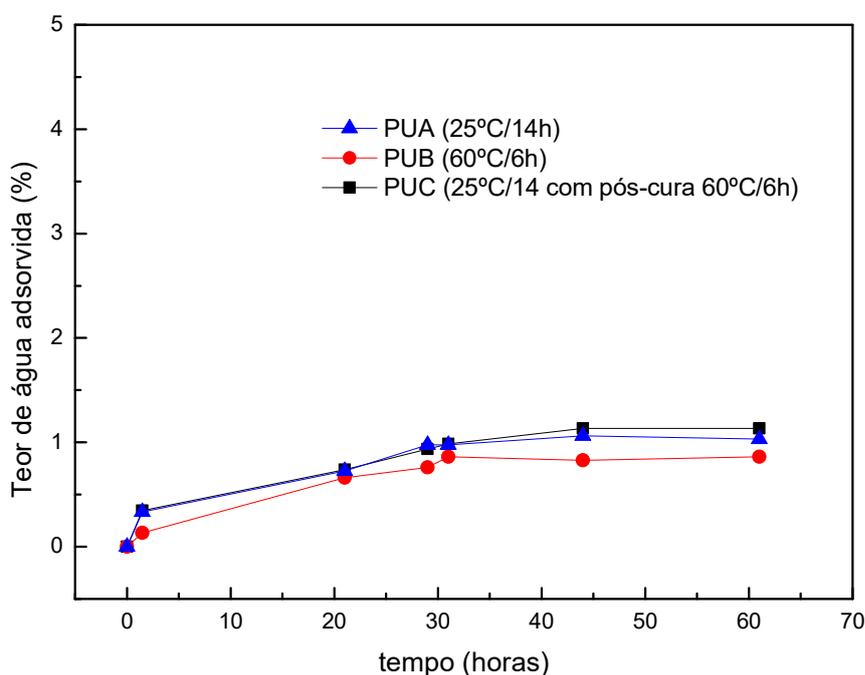


Figura 35 - Determinação do teor de água adsorvida no tempo a 96% de umidade e 21° C.

A Figura 35 mostra que as amostras absorvem baixo teor de água, atingindo um equilíbrio a 60h, com uma adsorção menor de 1,2 %.

5.9 Estudo da resistividade elétrica da formulação de PU polioli/MDI 65/35

A determinação das propriedades elétricas foi realizada em um sistema tipo sanduiche, as amostras foram colocadas entre dois eletrodos, e a resistência foi determinada a partir dos gráficos 36, 37 e 38 da corrente versus potencial. Os valores da resistividade são apresentados na Tabela 8. As amostras são resistivas confirmando que matrizes de PU podem ser utilizadas como encapsulastes de sistemas elétricos.

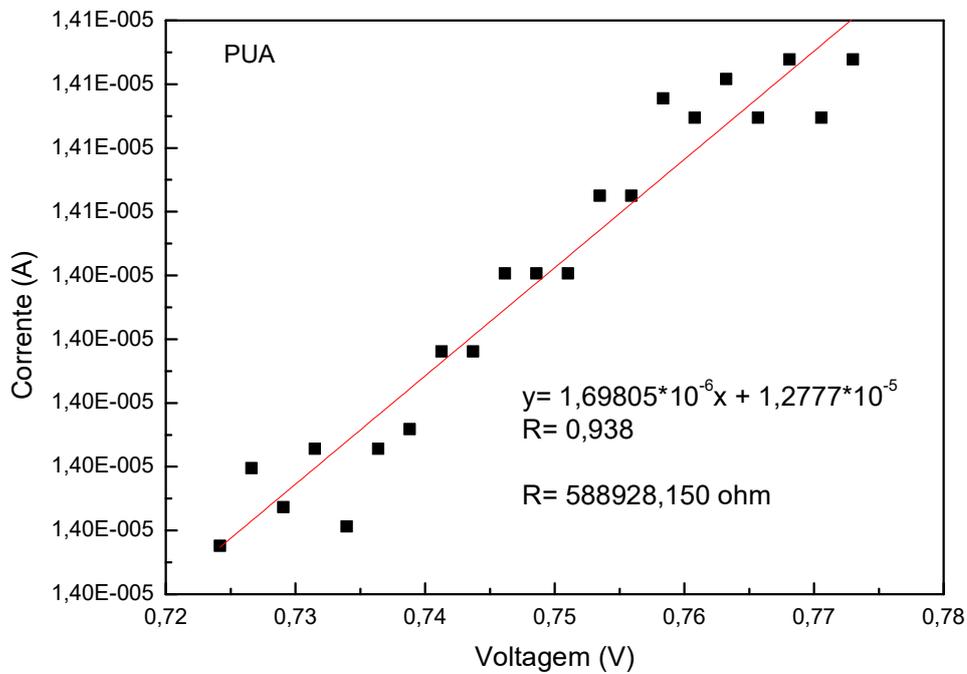


Figura 36 - Gráfico corrente x potencial da amostra PUA.

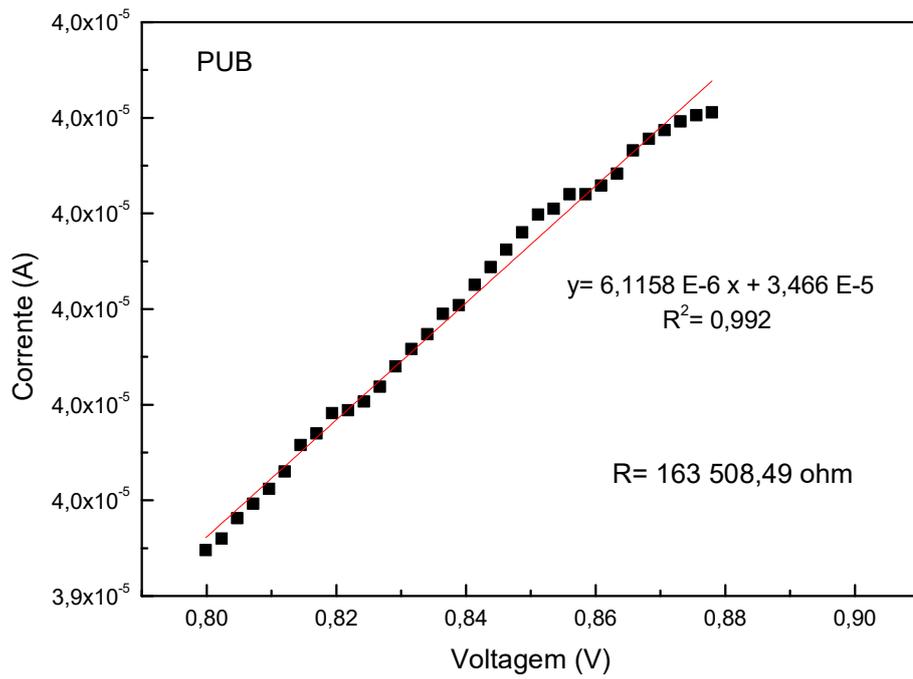


Figura 37 - Gráfico corrente x potencial da amostra PUB

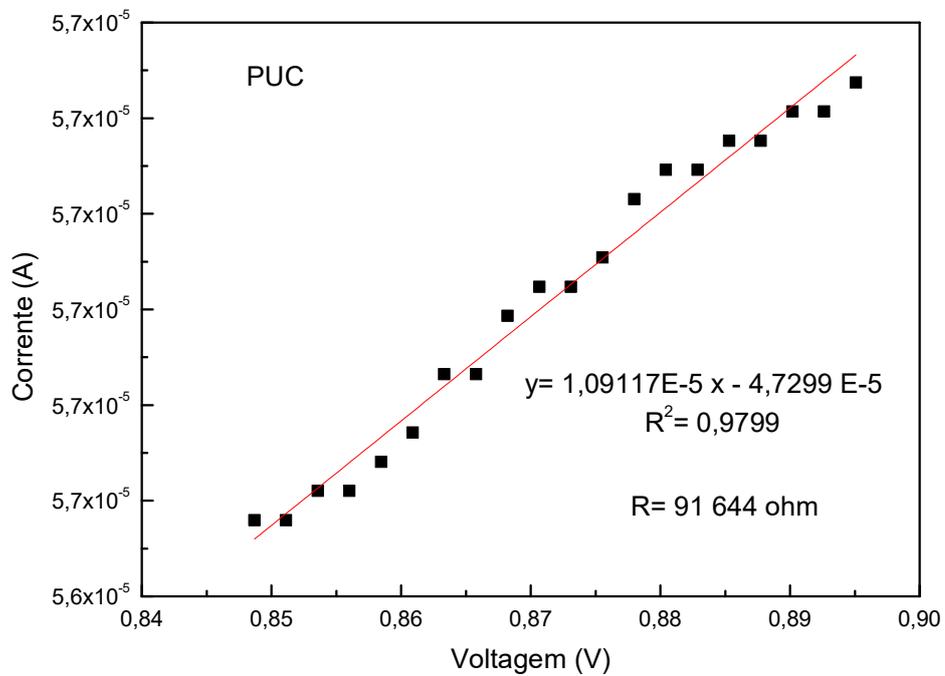


Figura 38- Gráfico corrente x potencial da amostra PUC

Tabela 8 - Resistividade das amostras de PU preparadas a diferentes condições.

Formulação de PU	Condições de cura Temperatura/tempo	Resistividade $\Omega \cdot \text{cm}$
PUA	25°C / 14h	$18,84 \cdot 10^4$
PUB	60°C / 6h	$5,23 \cdot 10^4$
PUC	25°C / 14h com pós-cura 60°C / 6h	$2,93 \cdot 10^4$

6.0 CONCLUSÕES

A partir da pesquisa desenvolvida na presente dissertação de Mestrado podemos concluir que a indústria utiliza uma formulação de PU, como encapsulante de dispositivos elétricos, com uma adequada razão estequiométrica dos componentes, com baixo teor de adsorção de umidade e boas propriedades elétricas. Porém, foi observado que o programa de cura utilizado na indústria não é completo e, maior grau de reticulação e propriedades mecânicas otimizadas podem ser alcançadas se o programa considerasse uma pós-cura do material a uma temperatura de 60°C durante 6 h. A seguir descrevemos de maneira detalhada as principais conclusões obtidas no trabalho:

- A caracterização por FTIR da formulação, bi componente, de PU confirmam que o diisocianato e polioliol presentes correspondem a um diisocianato aromático (difênil metano diisocianato, MDI) e um polioliol poliéster. Os resultados sugerem que a formulação contém sílica, como carga de reforço.

- O estudo por DSC da estequiometria mostra que a razão estequiométrica corresponde à composição polioliol/MDI igual a 65/35.

- O estudo cinético da cura, conduzido por FTIR, mostra que a 25°C a reação de polimerização segue uma cinética de primeira ordem respeito ao MDI, a constante de velocidade encontrada é de $k = 0,0615 \text{ h}^{-1}$. A 60°C a reação apresenta um mecanismo diferente, mostrando uma cinética de segunda ordem respeito ao MDI e, uma constante de velocidade maior, sendo $k = 0,34 \text{ h}^{-1}\%$ em peso⁻¹.

- A caracterização físico química das amostras por DSC e TGA sugerem que a formulação PUC, com processo de cura de 25°C/14h e pós-cura a 60°C/6h, apresenta maior grau de reticulação, mostrando uma maior transição vítrea T_g e, maior estabilidade termicamente entre 400 – 600°C. O resíduo a 600°C, no TGA, confirma a presença da carga inorgânica na formulação.

- O estudo do intumescimento em tolueno mostra que a amostra PUA, com processo de cura de 25°C/14h, apresenta um maior teor de intumescimento o que sugere maior flexibilidade da rede.

- A determinação de densidade de ligações cruzadas confirma que a amostra PUC apresenta maior grau de reticulação, mostrando uma maior densidade de ligações cruzadas.

- O estudo de adsorção de umidade e propriedades elétricas não mostra diferenças significativas entre as amostras estudadas, com processos de cura diferente, apresentando todas alta resistência elétrica e baixo teor de adsorção de umidade.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AMIN, S. et al. **Advanced materials for power electronics packaging and insulation**, Rev. Adv. Mater. Sci. v.44., p.33 – 55, 2016.
- [2] AMIN, S. et al. **Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and their use in outdoor electrical insulation**, Rev. Adv. Mater. Sci. v.29., p.15 – 30, 2011.
- [3] DE LOLLIS, N. J. **The use of adhesives and sealants in electronics**. IEEE Transactions on parts and packaging, v.1, n.3, p. 4-9, 1963
- [4] REUTER, D. et al. **Hermetic thin film encapsulation of mechanical transducers for smart label applications**. Transducers 2009, IEEE Conference Publications, 2009 International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference, p. 208 - 211, 2009.
- [5] IBRAHIM, S. et al. **Characterization of Novel Castor Oil-Based Polyurethane**. Polymer Electrolytes, Polymers v.7, p. 747-759, 2015
- [6] PRIME, R.B.; MICHALSKI, C.; NEAG, C.M. **Kinetic Analysis of a Fast Reacting Thermoset System** - Thermochemica Acta, v. 429, n 2, p. 213-217, 2005
- [7] YANG, X.F. et al. **Weathering degradation of a polyurethane coating**, Polymer Degradation and Stability 74, p. 341–351, 2001.
- [8] BILLMEYER, F. W. **Ciencia de los polímeros**. 1975. Ed Reverte.
- [9] CANEVAROLO, S. V. Jr. **Ciência de Polímeros**. 2006. Ed. Artliber
- [10] COSTA, H. M.; VISCONTE, L. L. Y.; NUNES, R. C. R.; FURTADO, C. R. G. **Aspectos Históricos da Vulcanização**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 13, n. 2, p. 125-129, 2003.
- [11] MACLEOD ROSS, W, **The Uses of Organic Polymers in Electronics Packaging with Particular References to Printed Circuit Modules**, Circuit World, 1976, Vol. 2 Iss 3 pp. 30 – 36
- [12] SMITH, B. M. ; SUSMAN, S. E. **Adhesives for cryogenic Applications**. National Aerospace engennier meeting, Los Angeles, CA, 1962
- [13] THOMAZINI, D.; ALBUQUERQUE, P.U. **Sensores industriais, Fundamentos e aplicações**. Ed. Erica , 4ª ed.
- [14] BAUMANN, M.; SANDER, C.; RUTHER, P. ;PAUL, O., **Impact of encapsulation materials on theperformance of silicon-based solid statehigh pressure sensors with surface trenches**, IEEE 2011, China, pp 2883 – 2886, 2011
- [15] WENBIN, YANG; LUNN, R. J.; TARANTINO, A.; EL MOUNTASSIR, G. **Laboratory Testing of a MEMS Sensor System for In-Situ Monitoring of the Engineered Barrier in a Geological Disposal Facility** *Geosciences* 2017, 7(2), 38
- [16] SAPSFORD, K. E.; BRADBURNE, C.; DELEHANTY, J. B.; MEDINTZ, I. L. **Sensors for detecting biological agents**, Materials today, 2008, 11(3) 38-49
- [17] <http://www.poolkemie.it/en/products/polyurethane-resins/electrical-insulator> acessado em 25/07/2017.

- [18] GHODSSI, R.; LIN, P. **MEMS Materials and processes Handbook**, Springer Science & Business Media, 2011, p 903-906
- [19] <http://www.electrolube.br.com/technical-articles/2013/09/27/resins-for-potting-and-encapsulation/> Acessado em 25/07/2017.
- [20] VILLAR, W., **Química e Tecnologia dos poliuretanos**, Ed. Rhodia Solvay Group, <http://www.poliuretanos.com.br/livro/livro.htm>, revisado em 2017. Acessado em 25/07/2017.
- [21] JOON-SOO KIM; SEUNG CHEOL YANG; BYEONG-SOO BAE, **Thermally Stable Transparent Sol-Gel Based Siloxane Hybrid Material with High Refractive Index for Light Emitting Diode (LED) Encapsulation**. Chem. Mater. 2010, 22, 3549–3555 3549
- [22] MANORAMA TRIPATHI; RAMAN DWIVEDI; DEVENDRA KUMAR; PRASUN KUMAR ROY. **Application of microencapsulated unsaturated polyester toward temperature-triggered healing in epoxy composites**. Journal of Intelligent Material Systems and Structures. Vol 27, Issue 12, 2016
- [23] MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Organic Chemistry**, 6th Edition, Ed. Prentice-Hall Inc , New Jersey, EU, 1992
- [24] LEE, S. **Thermoplastic Polyurethane, Markets in EU: Production, Technology, Applications and Trends**. Rapra Technology LTD, 1998.
- [25] GARCIA, F. G.; FERNANDEZ, N. **Estudio de la Reacción de Curado del Sistema Éter Diglicídico del Bisfenol-A (DGEBA) y la Dietilentriamina (DETA) por Calorimetría Diferencial de Barrido**. Polímeros, Ciência e Tecnologia (2000) vol.10, n.4, p. 218-223.
- [26] M.P. Sepe. **Thermal Analysis of Polymers**, Rapra Review Reports , 1997, vol 8. n°.11, p.3-109
- [27] NASTARAN NAZERAN, JAFARSADEGH MOGHADDAS, **Synthesis and characterization of silica aerogel reinforced rigid polyurethane foam for thermal insulation application**, Journal of Non-Crystalline Solids 461 (2017) 1–11.
- [28] TROVATI, G; SANCHES, E. A.; CLARO S. N.; MASCARENHAS, Y. P.; CHIERICE, G. O. **Characterization of Polyurethane Resins by FTIR, TGA, and XRD**, Journal of Applied Polymer Science 115 (2009) 263-268.