

Caracterização Térmica e Mecânica de Compósitos de Poliuretano com Fibras de Curauá

Cheila G. Mothé, Carla R. de Araujo
Escola de Química, UFRJ

Resumo: O presente trabalho tem por objetivo estudar o comportamento térmico e o mecanismo de decomposição térmica de compósitos de poliuretano nas proporções de: 5, 10 e 20%(p/p) de fibra de curauá. As amostras foram caracterizadas por técnicas de análise térmica (TG, DTG, DTA e DSC) e propriedades mecânicas (resistência à tração, deformação na ruptura e módulo de Young). Os compósitos de poliuretano se decompõem em dois estágios e mostram três temperaturas de transição vítrea, uma vez que o material apresenta segmentos rígidos e flexíveis. A incorporação de fibra nos compósitos de PU com curauá provocou um aumento no módulo de Young e uma diminuição na deformação na ruptura.

Palavras-chave: *Compósitos, poliuretano, fibra, análise térmica.*

Thermal and Mechanical Characterization of Polyurethane Composites with Curaua Fibers

Abstract: This work is aimed at investigating the thermal properties, the mechanism of thermal degradation and the reaction mechanisms of polyurethane composites with different proportions of curaua fiber (5, 10 and 15%w/w). The samples were characterized by thermal analysis techniques such as: TG, DTG, DTA and DSC and mechanical properties (tensile strength, elongation at break and Young's modulus). Polyurethane composites were degraded in two stages and showed three temperatures of glass transition, since the material exhibits flexible and rigid segments. The addition of curaua fiber into PU composites yields an increase in the Young's modulus and a decrease in the elongation at break.

Keywords: *Composite, polyurethane, thermal analysis, fiber.*

Introdução

O desenvolvimento de materiais corretos de maneira ecológica e a melhor adequação dos processos tem sido uma necessidade para minimizar os problemas ambientais no mundo. O uso de matérias-primas de fontes renováveis vem sendo objeto de diversos estudos e pesquisas, devido ao seu potencial na substituição de derivados petroquímicos. As fibras naturais apresentam um grande potencial de aplicação na indústria automobilística, na área de revestimento interno de automóveis, ônibus e caminhões, e construção civil. As perspectivas futuras para as fibras naturais são muito boas também em outras áreas como, por exemplo, a indústria têxtil, atualmente com o seu mercado em expansão. Nos últimos anos, o uso de fibras naturais como curauá, coco, sisal, rami, bagaço de cana-de-açúcar, juta e abacaxi como reforço em materiais poliméricos teve um acelerado crescimento^[1,2]. Por serem fonte de recurso natural renovável, as fibras naturais apresentam baixo custo, são biodegradáveis, recicláveis, não tóxicas e podem ser incineradas. Estão sendo utilizadas como reforço em polímeros e substituindo parcialmente as fibras sintéticas como amianto, Kevlar, boro, carbono, nylon e vidro que, apesar de possuírem boas características mecânicas, apresentam um custo elevado, são

abrasivas aos equipamentos de processamento, possuem alta densidade, não são biodegradáveis, geram produtos com um custo muito alto de reciclagem, além de algumas dessas fibras comprometerem a saúde humana^[3].

Dentre as fibras naturais com potencial de aplicação, destaca-se o curauá (*Ananas erectifolius*), cultivado às margens dos rios da Amazônia, que produz uma fibra de alta resistência, que quando misturada a polímeros, pode dar origem a produtos com menor densidade, podendo apresentar grandes aplicações^[4,5].

A Análise Térmica, uma importante técnica analítica, vem sendo usada para um melhor entendimento da relação estrutura/propriedade, além de avaliar a estabilidade térmica dos compósitos. Fornecendo neste campo, dados como o limite máximo de temperatura que o compósito apresenta para sua aplicação, além de possibilitar a realização de um estudo cinético para determinação de parâmetros cinéticos como energia de ativação e fator pré-exponencial^[6-10]. Este trabalho teve como objetivos: preparo de compósitos de poliuretano reforçados com fibras de curauá, em diferentes proporções de fibra e a avaliação dos compósitos quanto às suas propriedades térmicas e mecânicas, além do desenvolvimento de capacetes para ciclistas, com aplicação tecnológica e baixo custo.

Experimental

Materiais

Elastômero de poliuretano termoplástico (Elastollan® 1185A 10) à base de polioli-poliéter, doado pela COFADE - Sociedade Fabricadora de Elastômeros Ltda; óleo de mamona da Aboisa, M.D.I da Huntsmam e fibras de curauá, provenientes do Departamento de Recursos Naturais FCA - UNESP - SP.

Métodos

Moagem da Fibra de Curauá

Antes de proceder a moagem, as fibras de curauá foram secas em estufa a 60 °C por 24 h. As fibras de curauá foram moídas em um moinho de facas da marca SEIBT – modelo MGHS 7.5-270, abrangendo uma faixa de comprimento de 6 a 20 mm.

Preparo dos Compósitos de Poliuretano Comercial/Fibras de Curauá

Os compósitos de elastômeros de poliuretano com as fibras de curauá foram obtidos pela técnica de mistura por fusão, utilizando-se um misturador Haake tipo Rheomix 600. O rotor utilizado foi do tipo Cam Blades. As misturas foram preparadas utilizando-se tempo de mistura de 15 minutos, velocidade do rotor de 60 rpm e temperatura da câmara de mistura de 100 °C. Foram preparados compósitos de PU/curauá nas proporções de: 5, 10 e 20% de fibra.

Preparo dos Compósitos de Poliuretano de Óleo de Mamona/Fibra de Curauá

Os compósitos de poliuretano derivado do óleo de mamona foram preparados misturando-se óleo de mamona com (4,4'-diisocianato de difenilmetano) MDI, 20 % (p/p) de fibra de curauá e água, para expandir, à temperatura ambiente.

Termogravimetria (TG)/Termogravimetria Derivada (DTG) e Análise Térmica Diferencial (DTA)

As técnicas de TG/DTG e DTA foram utilizadas para avaliar a estabilidade e a decomposição térmica dos compósitos obtidos e das fibras de curauá puras, em função da perda de massa, quando submetidas a uma variação de temperatura. Foi utilizado um analisador termogravimétrico TA Instruments, modelo SDT, 2960, com razões de aquecimento de 5, 8, 10, 12, 15 e 20 °C/min, atmosfera inerte (nitrogênio) e faixa de temperatura de 30 a 800 °C.

Calorimetria Exploratória Diferencial Alternativa (ADSC)

A técnica de ADSC (DSC com modulação) foi utilizada para determinação das transições térmicas existentes nos compósitos de PU com 20% de curauá. Foi utilizado um equipamento da marca Mettler-Toledo Star System, modelo DSC 822 com razão de aquecimento de 10 °C/min, atmosfera inerte e faixa de temperatura de -40 a 200 °C.

Ensaio Mecânicos

Os ensaios de tração, para o PU comercial e compósitos de PU/curauá, foram realizados em dinamômetro INSTRON, modelo 4204, segundo a norma ASTM D 1708-93. Foi usada velocidade de separação de garras (pneumáticas) de 100 mm/min, com separação entre garras de 22,9 mm (ASTM D 1708-93). Para cada amostra foram utilizados cinco corpos-de-prova.

Obtenção de Capacete para Ciclista de Poliuretano de Óleo de Mamona/Curauá

O capacete para ciclista, desenvolvido neste trabalho, foi obtido em reator de vidro após a mistura de óleo de mamona, MDI e fibra de curauá (20% p/p) a temperatura ambiente^[1]. A mistura obtida foi imediatamente vazada em um molde feito de resina poliéster revestido com alumínio fundido em duas partes e fechado por um dispositivo que manteve fixo. Foi usado silicone como desmoldante e a cura foi a temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra a sobreposição das curvas TG para o PU comercial e compósitos com 5, 10 e 20% de curauá. As amostras apresentaram dois estágios de decomposição similares. Para o PU comercial, o primeiro estágio foi atribuído à decomposição do segmento rígido e para os compósitos, à presença de segmentos rígidos e celulose na fibra. O PU comercial apresentou maior estabilidade térmica que os compósitos de PU/curauá. A estabilidade térmica dos compósitos com 5, 10 e 20 % de curauá foi semelhante, com pequenas diferenças, seguindo a ordem: PU80CU20 < PU90CU10 < PU95CU05.

As curvas DTG sobrepostas, para o PU comercial e compósitos, apresentaram estágios de decomposição semelhantes (Figura 2). Os compósitos com 10 e 20 % de curauá apresentaram um pico discreto em torno de 60 °C, referente à presença de água na fibra. Os demais estágios foram relativos às decomposições observadas na TG. Não foi observado nenhum estágio na DTG por volta de 200 °C, referente à presença de lignina.

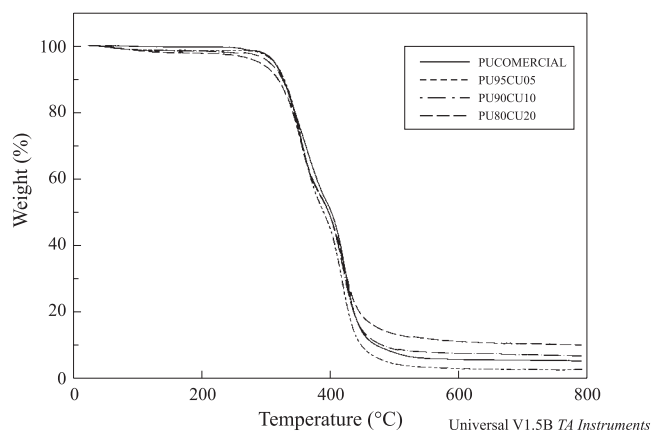


Figura 1. Curvas TG para PU comercial e compósitos com 5, 10 e 20 % de curauá.

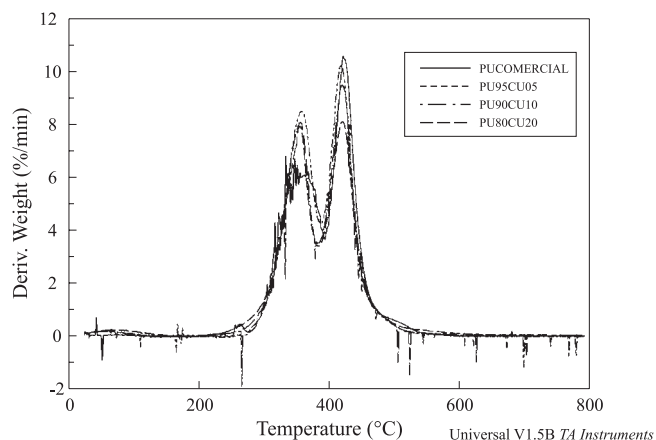


Figura 2. Curvas DTG para PU comercial e compósitos com 5, 10 e 20 % de curauá

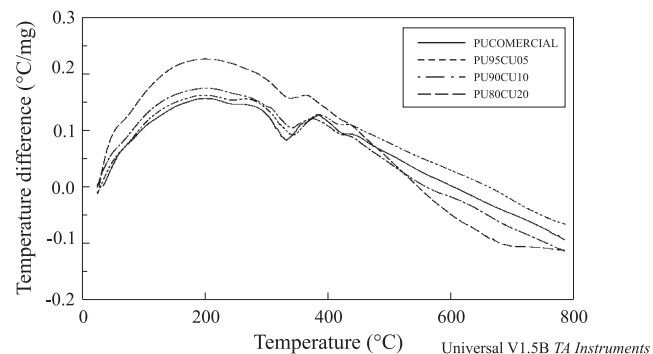


Figura 3. Curvas DTA para PU comercial e compósitos com 5, 10 e 20 % de curauá

A Figura 3 mostra as curvas DTA sobrepostas. As amostras de PU comercial e compósito PU95CU05 apresentaram um evento endotérmico em torno de 230 °C, referente à presença de aditivos no PU. Tal evento não foi observado para os compósitos com 10 e 20 % de curauá, provavelmente devido à maior concentração de fibra. Os demais eventos encontrados, corroboraram com os dados encontrados na DTG.

A Figura 4 mostra as curvas TG, DTG e DTA para o PU de óleo de mamona puro. A termogravimetria mostrou três estágios de decomposição distintos. O primeiro próximo a 230 °C, com perda mássica de 23 %. O segundo ocorre por volta de 330 °C, referente à decomposição dos segmentos rígidos do PU de mamona, com perda de massa de 20% e o terceiro em torno de 380 °C com 57% de perda mássica, atribuído à degradação dos segmentos flexíveis. Um resíduo de 5 % foi observado a 800 °C. A curva DTG mostrou três estágios de decomposição em 330, 380 e 460 °C. A curva DTA mostrou eventos endotérmicos discretos em 310 °C e 470 °C.

As técnicas TG, DTG e DTA podem ser observadas para o compósito de PU de óleo de mamona 80% com curauá 20% na Figura 5. Para um melhor entendimento da degradação térmica da amostra, foram usadas, para avaliação inicial, as técnicas TG e DTG em conjunto. Foram observados cinco estágios de decomposição. O primeiro ocorrendo a 60 °C, referente à umidade da fibra de curauá. O segundo estágio ocorre por volta de 250 °C, atribuído à presença de lignina na

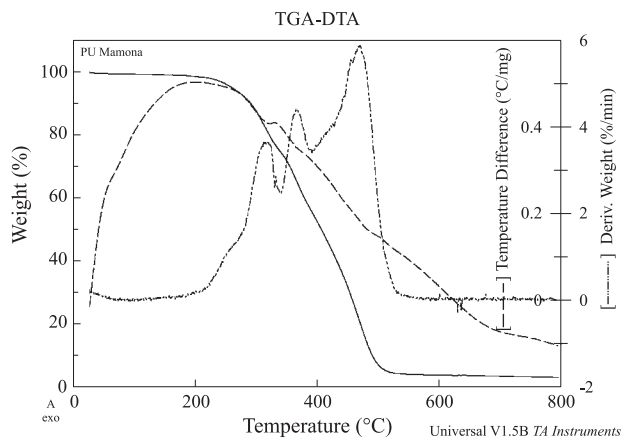


Figura 4. Curvas TG, DTG e DTA para o PU de óleo de mamona puro

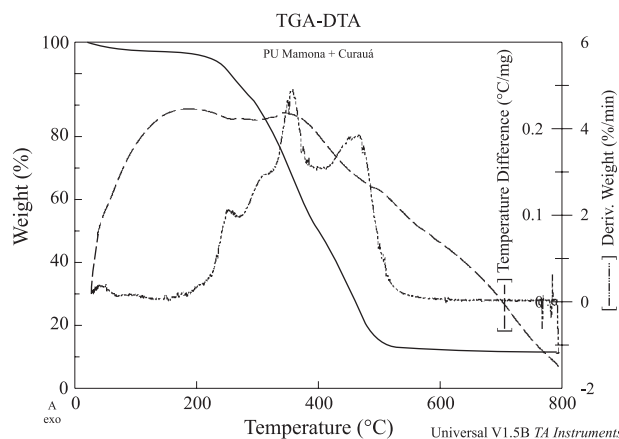


Figura 5. Curvas TG, DTG e DTA para o PU de óleo de mamona com 20 % de curauá

fibra. Em aproximadamente 300 °C, observa-se a decomposição da celulose. Em 360 °C, ocorre o quarto estágio de decomposição, onde se observa a degradação dos segmentos rígidos do PU e celulose do curauá. Em 460 °C, ocorre o último estágio da decomposição, referente à degradação do segmento flexível do PU. A curva DTA não apresentou todos os eventos mostrados na DTG.

A Figura 6 ilustra as curvas TG, DTG e DTA para a fibra de curauá pura. A curva TG apresentou dois estágios de decomposição. O primeiro estágio a 60 °C, referente a uma perda mássica de 5%, atribuído à água presente na fibra. O segundo, a 280 °C, referente à decomposição principal. Foi observado um resíduo de 11 % a 800 °C. A curva DTG apresentou três estágios de decomposição. O primeiro em 60 °C, correspondente ao calor de vaporização da água. O segundo estágio, discreto, por volta de 290 °C, atribuído à lignina presente no curauá. O terceiro estágio ocorreu a 360 °C, onde a velocidade de decomposição foi máxima. Refere-se à despolimerização da hemicelulose e clivagem das ligações glicosídicas da celulose. A curva DTA mostrou dois eventos endotérmicos. O primeiro por volta de 60 °C e o segundo em aproximadamente 360 °C, não apresentou o evento referente a decomposição da lignina.

As transições térmicas do compósito de poliuretano comer-

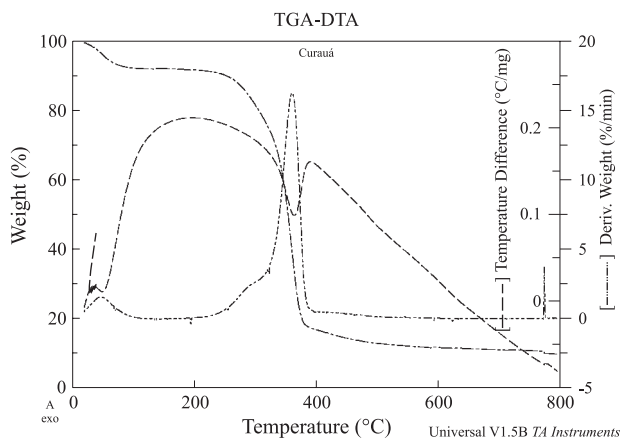


Figura 6. Curvas TG, DTG e DTA para a fibra de curauá pura.

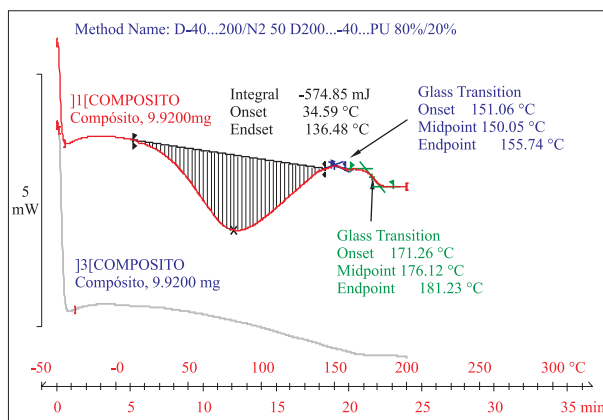


Figura 7. Curvas de ADSC para o compósito de PU80CU20.

cial com 20 % de curauá foram estudadas por ADSC (Alternativo). A Figura 7 mostra as curvas de primeira e segunda corrida para a amostra. A curva de primeira corrida, com área sombreada, ilustra um largo evento endotérmico em torno de 80° C, referente à possível gelificação da fibra e três mudanças de linha base em - 30 °C; 150,05 °C e 176,10 °C referentes às temperaturas de transição vítrea da região amorfa do compósito. A primeira em - 3030 °C, refere-se à presença de domínios flexíveis e as outras duas em 150,05 e 176,1030 °C, aos segmentos rígidos. A curva abaixo, referente à segunda corrida, não mostrou com clareza os eventos ilustrados na primeira corrida, mas sugere as mudanças de linha base. A amostra não apresentou temperatura de fusão (Tm), indicando o caráter predominantemente amorfo do compósito.

A Figura 8 apresenta as propriedades mecânicas para os compósitos com 5, 10 e 20 % de curauá. Os compósitos apresentaram resistência à tração inferior ao PU comercial puro. Dentre os compósitos, o que apresentou melhor resistência à tração foi o compósito com 5% de fibra com 14,7 MPa. A deformação na ruptura decresce de 362 % (compósito com 5% de fibra) para 28,1 % (compósito com 20 % de fibra), conforme esperado. O Módulo de Young mostrou um progressivo aumento, chegando a um máximo de 98,3 MPa, para o compósito PU80CU20 também esperado, visto que o módulo é dependente da concentração de fibra.

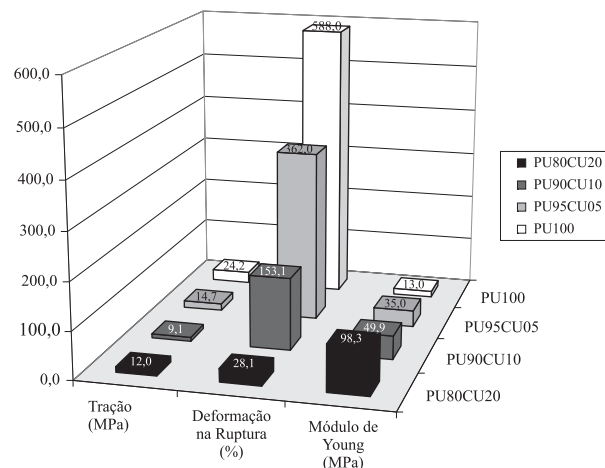


Figura 8. Propriedades Mecânicas de poliuretano comercial e compósitos com 5, 10 e 20 % fibra de curauá

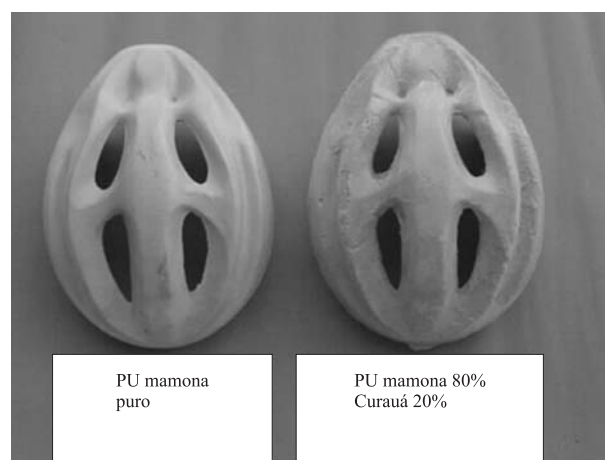


Figura 9. - Capacete para ciclista de PU puro e PU com 20 % (p/p) de curauá

O capacete, para ciclista, tem por finalidade oferecer proteção total à cabeça, resistir a impactos, penetrações, ser leve, apresentar isolamento térmico, boa visibilidade, estabilidade térmica e baixa absorção de água. Assim, foram obtidos capacetes, para ciclista, utilizando como matéria-prima o poliuretano derivado de óleo de mamona puro e poliuretano de mamona com 20 % de curauá como mostra a Figura 9. Vale ressaltar que o desenvolvimento do capacete comprovou a possibilidade de moldagens desse compósito, mas os testes específicos tais como: impacto, isolamento térmico e outros ainda serão realizados

O uso de 20 % de curauá promoveu uma diminuição em 20 % do custo referente à matéria-prima, além da vantagem de estar empregando uma matéria-prima de fonte renovável.

Conclusões

As técnicas de Análise Térmica serviram para avaliar o comportamento térmico das amostras. O poliuretano apresentou, em sua decomposição, dois estágios principais, caracterizados pela decomposição dos segmentos rígidos (primeiro estágio), onde a reação de decomposição envolvida,

por volta de 330 °C, apresentou uma energia relativamente baixa, e segmentos flexíveis (segundo estágio). Os compósitos de PU comercial com curauá apresentaram dois estágios de decomposição, sendo o primeiro relativo à decomposição de segmentos rígidos e celulose e o segundo atribuído à degradação dos segmentos flexíveis. A estabilidade térmica das amostras de PU de óleo de mamona e compósito com 20% de curauá foi menor que a apresentada pelo PU comercial e seus compósitos. Foi possível observar a presença de lignina no compósito, provavelmente devido a uma maior concentração da fibra incorporada e a uma baixa dispersão da fibra na matriz polimérica. A análise de DSC da primeira corrida do PU80CU20 mostrou o processo de gelificação da fibra e três temperaturas de transição vítrea, uma vez que o material apresenta segmentos rígidos e flexíveis. A incorporação de fibra nos compósitos de PU com curauá provocou um aumento no módulo de Young e uma diminuição na deformação na ruptura.

Agradecimentos

As autoras agradecem à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro e em especial a professora Eloisa Mano pelos seus ensinamentos e exemplo de dedicação.

Referências Bibliográficas

1. Araújo, C. R. - “*Cinética de Decomposição Térmica de Compósitos Poliméricos com Fibras de Curauá*”, Tese de Doutorado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (2003).
2. Araújo, C. R. - “*Compósitos Elastoméricos de Poliuretanos com Fibras Naturais*”, Tese de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1998).
3. Araújo, C. R.; Mothé, C. G. - “*Characterization of Natural Fiber Reinforced Polyurethane Composites*”, in: Second International Symposium on Natural Polymers and Composites, p.123-126, São Paulo - SP (1998).
4. Araújo, C. R.; Mothé, C. G. - *Revista Analytica*, 4, p.37-43 (2003).
5. Araújo, C. R.; Perlaza, L. C.; Mothé, C. G. - “*Thermal Properties of Commercial and Castor Oil Polyurethane Composites with Curaua Fiber*”. in Fourth International Symposium on Natural Polymers and Composites, São Paulo - SP (2002).
6. Mothé, C. G.; Azevedo, A. D. - “*Análise Térmica de Materiais*”, IEditora, São Paulo, 300p (2002).
7. Mothé, C. G. - *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) aplicada a polímeros*. Conferência no CBRATEC (2002).
8. Mothé, C. G.; Araújo, C. R. - “*Thermal Properties of Natural Fiber-Reinforced Polyurethane Composites*”, in: Twenty-Sixth Conference of the North American Thermal Analysis Society, p. 260-265, Ohio - USA (1998).
9. Mothé, C. G.; Araújo, C. R. de; Oliveira, M. A. de & Yoshida, M. I. - *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 67, p.305-312 (2002).
10. Mothé, C. G.; Araújo, C. R. - *Thermochemica Acta*, 358, 321-325 (2000).

Enviado: 22/06/04
Aprovado: 27/08/04