



José Paulo Cardoso Valadares Salvador Pereira

POLÍMEROS REACTIVOS – PROJECTO E SÍNTESE DE POLÍMEROS COM FUNCIONALIDADE ISOCIANATO

TESE SUBMETIDA PARA PROVAS
DE DOUTORAMENTO EM QUÍMICA

Sob orientação de

Prof. Dr. Peter Joseph Michael Carrott

e co-orientação de

Prof. Dr. João Carlos Moura Bordado

Universidade de Évora

2006

POLÍMEROS REACTIVOS – PROJECTO E SÍNTESE DE POLÍMEROS COM FUNCIONALIDADE ISOCIANATO

Documento de Tese realizada no âmbito de cooperação entre o Centro de Engenharia Biológica e Química do Instituto Superior Técnico e a Universidade de Évora e apresentada a provas de Doutoramento na Universidade de Évora.

José Paulo Cardoso Valadares Salvador Pereira



166 357

Supervisores:

Prof. Dr. Peter Joseph Michael Carrott, pela Universidade de Évora,
Prof. Dr. João Carlos Moura Bordado, pelo Instituto Superior Técnico.

Universidade de Évora
Departamento de Química

2006

À João
e à minha filha Teresa

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

AGRADECIMENTOS

Ao Professor João Carlos Moura Bordado, tendo tantas razões para lhe agradecer pela orientação, amizade e incentivo dispensado durante todo o desenvolvimento deste trabalho, resumo todas elas num obrigado pelo privilégio que me concedeu ao ser meu orientador.

Ao Professor Peter Joseph Michael Carrott, por aceitar ser meu orientador pela Universidade de Évora, pela oportunidade de fazer o Doutoramento, apoio e discussões científicas, determinantes na execução desta Tese.

À Empresa STAP, na pessoa do seu presidente Engenheiro Vítor Córias e Silva, pela colaboração e apoio técnico prestado, o meu muito obrigado.

Às Empresas CPB – Companhia Petroquímica do Barreiro, Resibras, Dow Estarreja, os meus agradecimentos por me facultarem grande parte das matérias-primas.

Agradeço às pessoas que se cruzaram comigo no decorrer deste trabalho, em especial à Ana Paula, Rosa Maria, Ana Luísa, Patrícia Oliveira, Isabel, Sónia, Rodrigo, Cristina, Nuno, Vanessa, e tantos outros, pela amizade e força que me deram nos momentos mais difíceis.

À minha Mulher, Maria João, à minha Filhota Tété, aos meus Pais e Irmãos, o meu maior agradecimento. Sem vocês nunca teria conseguido. Obrigado pela vossa infinita paciência e por estarem sempre presentes. Desculpem a minha ausência contínua.

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

POLÍMEROS REACTIVOS – PROJECTO E SÍNTESE DE POLÍMEROS COM FUNCIONALIDADE ISOCIANATO

RESUMO

Neste trabalho estudam-se em detalhe os prepolímeros de isocianato e o processo de polimerização que está na base da respectiva síntese e produção. É analisada a cinética, na reacção de polimerização para formação da espuma, a incidência das matérias-primas e da relação estequiométrica de processo no grau de polimerização, bem como as características gerais do prepolímero obtido e da respectiva espuma.

Foram projectadas estruturas macromoleculares, com diversas massas moleculares médias e funcionalidades planeadas para duas aplicações concretas na Engenharia Civil, para fundações por agregação do solo e de sistemas expansivos vedantes de perda de água em reservatórios ou barragens.

Foram realizados diversos ensaios de caracterização física e química dos prepolímeros e das espumas, de forma a utilizar os prepolímeros desenvolvidos em aplicações na construção civil, nomeadamente na consolidação de solos e na vedação de fendas no betão quando se verifica passagem de água.

É ainda apresentado um conjunto de ensaios de aplicação em obra, em diferentes situações, que confirmam o bom desempenho dos prepolímeros desenvolvidos.

Palavras-chave: Prepolímeros, polimerização, espumas, poliuretanos, síntese.

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

REACTIVE POLYMERS – PROJECT AND SYNTHESIS OF POLYMERS WITH ISOCYANATE FUNCTIONALITY

ABSTRACT

Isocyanate prepolymers are studied together with polymerization process used for their synthesis and production.

The kinetics is studied in the polymerization reaction for the foam formation, as well as the influence of the raw materials, stoichiometric balance and process conditions on the polymerization reaction and on the characteristics of the obtained prepolymer and foam.

Different macromolecular structures were projected, with several average molecular weights and defined functionalities, in order to be used in two different applications in Civil Engineering, namely foundations by soil aggregation and Water leakage sealant expansion systems to use in Dams and reservatoires.

A set of physical and chemical characterization tests were performed on the developed prepolymers and foams, in order to test the synthesized prepolymers in different applications in civil engineering, mainly in soil consolidation and in concrete sealing of the water passage.

A set of application tests were performed, in different conditions, in order to confirm the good performance of the developed prepolymers.

Key words: Prepolymers, polymerization, foams, polyurethanes, synthesis.

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS* E ABREVIATURAS

α	Conversão dos grupos funcionais limitantes da mistura reaccional
$\delta[X]/\delta[\tau]$	Varição da concentração do componente X ao longo do tempo
ΔH	Varição da entalpia
ΔT	Varição entre a temperatura inicial e a temperatura em cada instante t
$H_{esp.}$	Viscosidade específica
η_0	Viscosidade do solvente
η	Viscosidade da solução
ρ	Massa específica
ρ_w	Densidade da água
ω	Velocidade de agitação
[NCO]	Concentração de grupo funcional isocianato
[OH]	Concentração de grupo funcional hidroxilo
ABS	Terpolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno
ADMA 16	Designação comercial de N,N-dimetilhexadecilamina
AEA	Agente de expansão auxiliar
BDMAEE	2,2'-bis-(dimetilaminoetiléter)
C	Binário (N.mm)
CFC	Compostos cloro-fluoro-carbonados
cP	Centipoise
CPB	Companhia Petroquímica do Barreiro
CUT	Produto de benchmarking 1
d	Diâmetro da amostra, em milímetros
DABCO	1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano
DBTL	Dilaurato de dibutilestanho
DBTO	Óxido de dibutilestanho

* Nota: O significado de alguns símbolos é indicado explicitamente no texto, normalmente quando os mesmos surgem pela primeira vez, para permitir uma melhor fluência de leitura.

DIBP	Ftalato di-isobutílico
DINP	Ftalato di-isononílico
DMDEE	2,2'-dimorfolinadietiléter
DOP	Ftalato de (2-etil-hexílico)
D_{RA}	Densidade real da amostra
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
DTA	Análise térmica dinâmica
$\Delta T_{v\grave{e}p}$	Variação entre a temperatura inicial (lida no termopar no instante $t = 0$) e a temperatura máxima (temperatura máxima registada no termopar)
E_f	Razão de expansão final
EMOG	Ester metílico de ácidos gordos (biodiesel)
EO	Óxido de etileno
E_t	Expansão no tempo t
e_x	Excesso de componente X
F	Carga máxima aplicada, em newton
f	Tensão de ruptura, em newton por milímetro quadrado
FTIR	Espectrómetro de infravermelho com transformadas de fourier
f_x	Funcionalidade do componente X
g	Constante gravítica
HDI	Hexametileno diisocianato
H_f	Altura final
H_i	Altura inicial da mistura reaccional líquida
H_m	Altura máxima do produto expandido
HMDI	Difenilmetano diisocianato hidrogenado (diisocianato díciclohexilmetano)
HR	Sistemas de poliuretano de alta resiliência
H_t	Altura do produto no tempo t
IPDI	Isoforona diisocianato
ISSR	Abreviatura de "Internal Skin Semi-Rigid"
IV	Infravermelho
κ	Constante cinética
L	Altura da amostra

L	Altura do provete
MDI	Difenilmetano diisocianato
m-TMXDI	Diisocianato de m-tetrametilxileno
m_x	Massa de componente X
M_x	Massa molar do componente X
NCO	Grupo isocianato
NV	Teor de matéria não-volátil
OH	Grupo hidroxilo
One shot	Processo de preparação de poliuretanos de uma só etapa
P	Pressão
p.h.r	Partes por cem partes de resina (número adimensional muito corrente em produtos formulados)
PDMS	Poli(dimetilsiloxanos)
PE	Polietileno
PEG	Polietileno glicol
P_{eq}	Peso equivalente
PHD	Polióis poliéteres convencionais contendo partículas de poliureia formadas pela reação entre tdi e uma diamina
\overline{PM}	Peso molecular
PO	Óxido de propileno
Poliisocianato	Isocianato com funcionalidade maior ou igual a 2
Poliol	Álcool com funcionalidade maior ou igual a 2
PP	Polipropileno
PPG	Polipropileno glicol
ppm	Parte por milhão
PS	Poliestireno
PTMEG	Politetrametilenoeter glicol
PU	Poliuretano
PUH100	Produto de benchmarking 2
PVC	Policloreto de vinílo
$R_{crítico}$	Relação crítica de grupos funcionais
$r_{esteq.}$	Relação estequiométrica
r	Razão das concentrações de grupos funcionais reactivos

r	Raio do provete
RPM	Rotações por minuto
SBR	Styrene-butadiene rubber
T _{ad}	Temperatura máxima
TCPP	Tris(beta-cloropropil)fosfato
TDI	Tolueno diisocianato
T _g	Temperatura de transição vítrea
UP	Poliéster insaturado
UV	Radiação ultravioleta
V	Caudal
V _{AA}	Volume externo da amostra (ou volume do invólucro)
V _{CO2}	Volume CO ₂ formado
V _M	Volume da matriz – parte sólida da amostra
VOC	Compostos orgânicos voláteis
V _{RA}	Volume real da amostra
V _t	Volume do picnómetro
V _{TA}	Volume total aparente
V _{TT}	Volume total teórico
w _x	Fracção mássica do componente X
x _x	Fracção molar do componente X
Z	Altura

ÍNDICE

Agradecimentos	I
Resumo	III
Abstract	V
Glossário de símbolos e abreviaturas.....	VII
Índice.....	XI
Índice de figuras	XV
Índice de tabelas	XXV
1. Introdução teórica	3
1.1. Poliuretanos	3
1.1.1. Breve história dos poliuretanos.....	3
1.1.2. A Química dos poliuretanos.....	4
1.1.3. As matérias-primas dos poliuretanos.....	9
1.1.3.1. Isocianatos.....	11
1.1.3.1.1. Diisocianato de tolueno (TDI).....	13
1.1.3.1.2. 4,4' Difenilmetano diisocianato (MDI).....	15
1.1.3.1.3. Reactividade dos isocianatos	19
1.1.3.1.4. Reacções principais do grupo funcional isocianato.....	19
1.1.3.2. Polióis.....	20
1.1.3.3. Extensores de cadeia e agentes reticulantes	23
1.1.3.4. Catalisadores.....	23
1.1.3.4.1. Aminas terciárias	24
1.1.3.4.2. Compostos organometálicos	26
1.1.3.4.3. Sinergismo.....	28
1.1.3.5. Plastificantes.....	28
1.1.4. Tecnologia dos poliuretanos.....	28
1.2. Prepolímeros de poliuretano	31
1.2.1. Estrutura molecular e designações.....	31
1.2.2. Aplicações dos prepolímeros de poliuretano	31
1.2.3. Aspectos particulares da produção de prepolímeros de isocianato terminal ..	
.....	33
1.2.4. Estabilidade dos prepolímeros.....	35
1.2.5. Processo de reticulação dos prepolímeros	37

1.2.6.	Relação estrutura-propriedade dos prepolímeros de poliuretano	38
1.2.6.1.	Estrutura e viscosidade	39
1.2.6.2.	Efeitos da estrutura na reactividade	39
1.2.6.3.	Estrutura e propriedades adesivas	39
1.2.7.	Sistemas de produção	40
1.2.8.	Aditivos	41
1.2.8.1.	Estabilizadores e inibidores	41
1.2.8.2.	Agentes de expansão	42
1.2.8.3.	Tensioactivos.....	42
1.2.8.4.	Abridores de célula	47
1.2.8.5.	Outros aditivos.....	47
1.2.9.	Espumas rígidas	47
1.3.	Engenharia de produto.....	53
1.3.1.	Utilização dos prepolímeros de poliuretano desenvolvidos em fundações e consolidação de solos.....	54
1.3.2.	Utilização de prepolímeros de poliuretano desenvolvidos em impermeabilização e vedação de infiltrações e fugas de água em estruturas de betão e alvenaria	55
2.	Síntese de quasi-prepolímeros	60
2.1.	Estrutura dos oligómeros	61
2.2.	Matérias-primas	69
2.2.1.	Isocianatos.....	69
2.2.2.	Polióis	70
2.2.3.	Plastificantes.....	71
2.2.4.	Catalisador.....	72
2.2.4.1.	Amina terciária.....	73
2.2.4.2.	Solvente.....	75
2.2.4.3.	Tensioactivo.....	75
2.2.5.	Estabilizador	78
2.3.	Método de síntese dos quasi-prepolímeros	79
2.3.1.	Cálculos estequiométricos	79
2.3.2.	Dispositivo experimental	80
2.4.	Desenvolvimento dos quasi-prepolímeros	81
2.4.1.	Ensaio preliminares.....	81

2.4.1.1.	Condições estequiométricas de formação de prepolímeros e quasi-prepolímeros	82
2.4.1.2.	Viscosidade após reacção, em função da razão molar dos grupos NCO/OH.....	88
2.4.1.3.	Estudo da influência de excesso de isocianato na viscosidade do prepolímero sintetizado.....	93
2.4.1.4.	Síntese de poliuretanos – reacção entre grupos isocianato e grupos hidroxilo.....	96
2.4.1.5.	Correlação entre o peso molecular e a viscosidade.....	110
2.4.2.	Síntese de prepolímeros.....	117
2.4.2.1.	Escolha do polioliol de base.....	117
2.4.2.2.	Ensaio para a escolha do plastificante.....	121
2.4.2.3.	Influência de diferentes teores de plastificante em prepolímeros com diferentes razões NCO/OH	125
2.4.2.4.	Estudo da influência de diferentes teores de plastificante na espuma obtida de prepolímeros com diferentes razões NCO/OH.....	127
2.4.2.5.	Influência de diferentes teores de catalisador nas propriedades das espumas formadas.....	132
2.5.	Discussão	134
3.	Ensaio de caracterização de prepolímeros	137
3.1.	Objectivos	137
3.2.	Caracterização dos prepolímeros	137
3.2.1.	Determinação do teor de isocianato livre.....	137
3.2.2.	Determinação da viscosidade.....	139
3.2.3.	Espectroscopia de infravermelho.....	142
3.2.4.	Determinação do teor de matéria não-volátil.....	144
3.2.5.	Determinação da massa volúmica pelo método do picnómetro.....	145
3.2.6.	Determinação do tempo de vida útil.....	147
3.3.	Caracterização da espuma obtida a partir do polímero reactivo.....	156
3.3.1.	Propriedades físicas da espuma.....	156
3.3.2.	Reacção de polimerização. Obtenção de dados cinéticos.....	162
3.3.3.	Estudo das reacções que ocorrem durante a formação da espuma.....	163
3.3.4.	Determinação da razão de expansão e evolução da expansão da espuma	168

3.3.5.	Determinação da temperatura de transição vítrea (Tg)	176
3.4.	Discussão	179
4.	Ensaio de aplicação	182
4.1.	Ensaio de aplicação à escala laboratorial	183
4.1.1.	Consolidação de solos	184
4.1.1.1.	Ensaio de consolidação em meio seco	184
4.1.1.2.	Ensaio de consolidação em meio húmido	188
4.1.2.	Injectabilidade em coluna de areia	191
4.1.2.1.	Injectabilidade em meio seco	193
4.1.2.2.	Injectabilidade em meio húmido	194
4.1.2.3.	Tensão de ruptura em compressão das amostras cilíndricas resultantes do ensaio em coluna de areia	196
4.1.3.	Vedação de fendas sob passagem de água	198
4.1.4.	Estudo das propriedades físicas de espumas obtidas em expansão livre	207
4.1.4.1.	Estudo do teor de células abertas e da densidade das espumas de poliuretano sintetizadas em expansão livre	207
4.1.4.2.	Estudo da estabilidade dimensional das espumas de poliuretano sintetizadas em expansão livre	210
4.1.4.3.	Estudo do comportamento sob tracção das espumas formadas em expansão livre	212
4.1.4.4.	Estudo da resistência à compressão das espumas de poliuretano sintetizadas em expansão livre	217
4.1.5.	Estudo comparativo da evolução da viscosidade durante a reacção de formação de espuma	219
4.2.	Ensaio de aplicação em obra	222
4.2.1.	Aplicação em túnel de descarga de uma barragem	222
4.2.2.	Aplicação em pavimento com infiltrações de parque de estacionamento subterrâneo	224
4.2.3.	Aplicação em reservatório de água	226
4.3.	Discussão	228
5.	Conclusões	233
6.	Anexos	237
7.	Referências bibliográficas	333

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 1

.Figura 1.1 – Produção mundial de materiais poliméricos.....	3
.Figura 1.2 – Distribuição esquemática das principais aplicações dos poliuretanos.....	4
.Figura 1.3 – Reacção de formação de um poliuretano linear.....	5
.Figura 1.4 – Estruturas de ressonância que descrevem o grupo Isocianato.....	5
.Figura 1.5 – Esquema reaccional da reacção de um grupo isocianato com nucleófilo, com hidrogénio móvel.....	6
.Figura 1.6 – Principais tipos de isocianatos e polióis usados na produção de poliuretanos.....	6
.Figura 1.7 – Esquema representativo da estrutura de polímeros com estrutura de domínios segmentados.....	8
.Figura 1.8 – Estrutura de poliuretano segmentado.....	8
.Figura 1.9 – Distribuição das cadeias no segmento rígido.....	8
.Figura 1.10 – Esquema geral de produção Industrial dos diferentes tipos de TDI.....	13
.Figura 1.11 – Isómeros de TDI.....	14
.Figura 1.12 – Representação esquemática dos passos de produção de MDI.....	15
.Figura 1.13 – Estruturas químicas dos isocianatos da família do MDI.....	17
.Figura 1.14 – Quantidades relativas dos diferentes tipos de produtos da família do MDI.....	17
.Figura 1.15 – Reacção bimolecular do MDI Puro, formando dímeros insolúveis.....	18
.Figura 1.16 – Grupos funcionais e estruturas mais relevantes na química dos isocianatos.....	20
.Figura 1.17 – Polimerização do óxido de etileno e óxido de propileno.....	21
.Figura 1.18 – Estrutura molecular dos catalisadores DABCO e BDMAEE.....	25
.Figura 1.19 – Esquema do mecanismo de Baker para a catálise por aminas terciárias..	25
.Figura 1.20 – Esquema do mecanismo de Farkas para a catálise por aminas terciárias	26
.Figura 1.21 – Estrutura molecular dos catalisadores organometálicos DBTDL e DBTO..	27
.Figura 1.22 – Reacção catalisada por organometal.....	27
.Figura 1.23 – Esquema simplificado do processo de produção de um polímero reactivo.....	29
.Figura 1.24 – Sistema de produção designado por “2 componentes”.....	29

Figura 1.25 – Reacção de formação de um prepolímero terminado em grupos funcionais isocianato	31
Figura 1.26 – Evolução do número de patentes publicadas entre 1980 e Fevereiro de 2006, sobre prepolímeros de isocianato	33
Figura 1.27 – Reacções de formação de alofanato e biureto.....	36
Figura 1.28 – Reacções de formação de uretediona, isocianurato, carbodiimida e uretanimina	36
Figura 1.29 – Formação de ureia	38
Figura 1.30 – Representação do sistema de prepolímero.....	40
Figura 1.31 – Representação do sistema “quasi-prepolímero”.....	41
Figura 1.32 – Exemplo de uma estrutura de tensoactivos de silicone com segmentos..	43
Figura 1.33 – Tensoactivo de silicone hidrolisável	46
Figura 1.34 – Tensoactivo de silicone não hidrolisável (ligação Si-C).....	46
Figura 1.35 – Representação esquemática das etapas de nucleação e crescimento.....	48
Figura 1.36 – Diminuição da espessura da janela da célula que induz coalescência	50
Figura 1.37 – Perfil da expansão de uma espuma rígida	52
Figura 1.38 – Etapas de formação de espuma de poliuretano.....	53
Figura 1.39 – Processo de “tube à manchette”	55
Figura 1.40 – Aspecto de um packer.....	57
Figura 1.41 – Aplicação de um packer num furo de injecção.....	57

Capítulo 2

Figura 2.1 – Representação da estrutura química do composto principal ($\geq 95\%$) do ADMA 16.....	74
Figura 2.2 – Espumas obtidas com diferentes tensoactivos e diferentes teores, com o prepolímero de referência 8D1000(30)	76
Figura 2.3 – Teor de células abertas das espumas obtidas com os 4 e 6% de tensoactivos BF2370 e B8123.....	77
Figura 2.4 – Representação esquemática do dispositivo experimental utilizado para a síntese do prepolímero.....	80
Figura 2.5 – Esquema de reactor usado industrialmente na síntese.....	81
Figura 2.6 – Viscosidade a 25°C dos prepolímeros sintetizados com triol 6000.....	90
Figura 2.7 – Viscosidade a 25°C dos prepolímeros sintetizados com diol 1000.....	92

Figura 2.8 – Viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados com diol 400 e diferentes excessos de MDI polimérico.....	94
Figura 2.9 – Viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados com diol 1000 e diferentes excessos de MDI polimérico.....	95
Figura 2.10 – Viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados com triol 6000 e diferentes excessos de MDI polimérico.....	96
Figura 2.11 – Esquema da montagem utilizada na síntese.....	97
Figura 2.12 – Evolução ao longo do tempo do valor de binário (funcionamento em vazio).	98
Figura 2.13 – Representação esquemática das diferentes posições da pá do agitador para determinação da influência da posição da mesma.....	99
Figura 2.14 – Evolução no tempo do valor de binário para diferentes posições da pá de agitação na mistura reaccional.....	100
Figura 2.15 – Curva de calibração do motor de agitação, viscosidade Brookfield vs binário motor de agitação.....	101
Figura 2.16 – Representação esquemática do efeito de Weissenberg.....	102
Figura 2.17 – Evolução do binário e da viscosidade para diol 400 a 80°C.....	106
Figura 2.18 – Evolução do binário e da viscosidade para reacção com triol 3000 a 80°C	107
Figura 2.19 – Evolução do binário e da viscosidade para reacção de MDI polimérico com diol 1000 a 80°C.....	107
Figura 2.20 – Evolução do binário e da viscosidade para triol 4800 a 80°C.....	108
Figura 2.21 – Esquema da montagem utilizada nos testes comparativos de permeabilidade ao ar.....	109
Figura 2.22 – Correlação PM vs viscosidade a 25°C.....	117
Figura 2.23 – Valores de $TU_{\text{viscosidade}}^{\text{UT}}$ a 25°C dos prepolímeros sintetizados com diol 400	118
Figura 2.24 – Valores de viscosidade a 25°C dos prepolímeros sintetizados com diol 1000.....	119
Figura 2.25 – Valores de viscosidade a 25°C dos prepolímeros sintetizados com diol 2000.....	119
Figura 2.26 – Valores de viscosidade a 25°C dos prepolímeros sintetizados com triol 3000.....	119

Figura 2.27 – Viscosidade do prepolímero vs % em peso de plastificante.....	122
Figura 2.28 – Valores de viscosidade dos prepolímeros sintetizados.....	126
Figura 2.29 – Valores do teor de NCO livre dos prepolímeros sintetizados.....	126
Figura 2.30 – Crescimento das espumas com 10 % de plastificante e 2 p.h.r. catalisador.	127
Figura 2.31 – Crescimento das espumas com 20% de plastificante e 2 p.h.r. catalisador.	128
Figura 2.32 – Crescimento das espumas com 30% de plastificante e 2 p.h.r. catalisador.	128
Figura 2.33 – Crescimento das espumas com 40% de plastificante e 2 p.h.r. catalisador.	128
Figura 2.34 – Crescimento das espumas com 50% de plastificante e 2 p.h.r. catalisador.	128
Figura 2.35 – Crescimento das espumas com 10% de plastificante e 10 p.h.r. catalisador.	129
Figura 2.36 – Crescimento das espumas com 20% de plastificante e 10 p.h.r. catalisador.	129
Figura 2.37 – Crescimento das espumas com 30% de plastificante e 10 p.h.r. catalisador.	129
Figura 2.38 – Crescimento das espumas com 40% de plastificante e 10 p.h.r. catalisador.	130
Figura 2.39 – Crescimento das espumas com 50% de plastificante e 10 p.h.r. catalisador.	130
Figura 2.40 – Evolução da densidade da espuma formada em função do teor de catalisador.....	133
Figura 2.41 – Razão de expansão, tempo de indução e tempo de crescimento das espumas formadas em função da quantidade de catalisador.....	133

Capítulo 3

Figura 3.1 – Evolução do teor de NCO livre após início da reacção a uma temperatura média de 25°C.....	138
Figura 3.2 – Viscosímetro Haake Viscotester 2.....	139
Figura 3.3 – Evolução da viscosidade ao longo do tempo após início da reacção.....	141
Figura 3.4 – Espectro de IV do prepolímero 8D1000(30).....	143

Figura 3.5 – Lata metálica para ensaios de estabilidade de prepolímeros.....	149
Figura 3.6 (a) e (b). – Estufa de termostatização a 40°C.....	149
Figura 3.7 – Copos de polipropileno utilizados para o ensaio de tempo de uso ou vida após abertura, onde são introduzidas as misturas.....	150
Figura 3.8 – Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 10°C, com 2 p.h.r. catalisador.....	152
Figura 3.9 – Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 21°C, com 2 p.h.r. catalisador.....	152
Figura 3.10 – Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 40°C, com 2 p.h.r. catalisador.....	153
Figura 3.11– Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 10°C, com 5 p.h.r. catalisador.....	153
Figura 3.12 – Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 21°C, com 5 p.h.r. catalisador.....	154
Figura 3.13 – Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 40°C, com 5 p.h.r. catalisador.....	154
Figura 3.14 – Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 10°C, com 10 p.h.r. catalisador.....	155
Figura 3.15 – Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 21°C, com 10 p.h.r. catalisador.....	155
Figura 3.16 – Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 40°C, com 10 p.h.r. catalisador.....	155
Figura 3.17 – Evolução do peso da amostra cilíndrica de espuma para diferentes quantidades de catalisador.....	159
Figura 3.18 – Evolução do volume real da amostra para diferentes quantidades de catalisador.....	160
Figura 3.19 – Evolução da densidade aparente da amostra para diferentes quantidades de catalisador.....	160
Figura 3.20 – Evolução da densidade real da amostra para diferentes quantidades de catalisador.....	160
Figura 3.21 – Evolução do teor de células abertas para diferentes quantidades de catalisador.....	161
Figura 3.22 – Volume total aparente vs volume total teórico para diferentes quantidades de catalisador.....	161

.Figura 3.23 – Percentagem de conversão da espuma ao longo do tempo	163
.Figura 3.24 – Comparação da estrutura do prepolímero com a do respectivo composto modelo.	164
.Figura 3.25 – Representação esquemática do equipamento utilizado para a preparação do composto modelo	165
.Figura 3.26 – Evolução do tempo de creme.....	167
.Figura 3.27 – Evolução do tempo de crescimento.	167
.Figura 3.28 – Evolução do tempo que decorre até ao desaparecimento da pegajosidade (<i>Tack Free Time</i>).....	167
.Figura 3.29 (a) e (b) – Aspecto do tubo de medição da expansão.....	168
.Figura 3.30 (a) e (b) – Régua fixa ao tubo com precisão de ± 1 mm.	169
.Figura 3.31 – Cronómetro utilizado	169
.Figura 3.32 – Motor de agitação.....	170
.Figura 3.33 – Balança de precisão.....	170
.Figura 3.34 – Higrómetro	171
.Figura 3.35 – Evolução da expansão com 2 p.h.r. de catalisador.....	173
.Figura 3.36 – Evolução da expansão com 5 p.h.r. de catalisador.....	174
.Figura 3.37 – Evolução da expansão com 10 p.h.r. de catalisador.....	175
.Figura 3.38 – Gráfico-resumo da evolução da expansão para as diferentes p.h.r. de Catalisador.....	175
.Figura 3.39 – Esquema de uma célula de medida de um aparelho de DTA.....	176
.Figura 3.40 – Gráfico para a determinação das temperaturas de transição vítrea por DTA para a espuma obtida com 2 p.h.r. catalisador.....	177
.Figura 3.41 – Gráfico para a determinação das temperaturas de transição vítrea por DTA para a espuma obtida com 5 p.h.r. catalisador.....	177
.Figura 3.42 – Gráfico para a determinação das temperaturas de transição vítrea por DTA para a espuma obtida com 10 p.h.r. catalisador.....	178
.Figura 3.43 – Perda de massa em função da temperatura das espumas formadas com 2, 5 e 10 p.h.r. de catalisador 1.....	178

Capítulo 4

.Figura 4.1 – Esquema do tubo de injeção que é introduzido na areia.....	184
.Figura 4.2 – Bomba de injeção manual utilizada	185
.Figura 4.3 – Procedimento de injeção em balde de areia.	185

Figura 4.4 – Aspecto dos baldes com areia seca após injeção.....	186
Figura 4.5 – Aspecto dos bolbos agregados (meio seco).	186
Figura 4.6 – Consolidação de solo em meio seco para os diferentes prepolímeros	187
Figura 4.7 – Massa de bolbo agregado por unidade de massa de prepolímero injectado (meio seco)	187
Figura 4.8 – Esquema de injeção das misturas em baldes com água e areia peneirada	188
Figura 4.9 – Aspecto dos baldes com areia húmida após injeção.....	189
Figura 4.10 – Aspecto dos bolbos agregados (meio húmido)	189
Figura 4.11 – Consolidação de solo em meio húmido para os diferentes prepolímeros.	190
Figura 4.12 – Massa de bolbo agregado por unidade de prepolímero injectado.....	190
Figura 4.13 – Representação esquemática da montagem para realização de ensaios de injectabilidade.....	192
Figura 4.14 – Montagem utilizada para ensaio de injectabilidade em coluna de areia..	192
Figura 4.15 – Injectabilidade em coluna de areia em meio seco.....	193
Figura 4.16 – Injectabilidade em coluna de areia em meio húmido.....	195
Figura 4.17 – Altura máxima atingida na coluna no ensaio em meio húmido	195
Figura 4.18 – Tensão de ruptura obtida para os prepolímeros ensaiados.....	198
Figura 4.19 – Compressão do tubo de borracha pelos vidros.....	199
Figura 4.20 – Fenda para a passagem de água.....	200
Figura 4.21 – Aspecto geral da montagem	201
Figura 4.22 – Nível da água a 70 cm da fenda.....	201
Figura 4.23 – Aplicação do prepolímero CUT em vedação de fenda	202
Figura 4.24 (a), (b), (c), (d) – PUH100 – o prepolímero escapa-se pela fenda	203
Figura 4.25 (a), (b) – PUH100 – Nova injeção conseguiu selar a fenda.....	204
Figura 4.26 (a), (b), (c) – PUH100 – o prepolímero atinge a fenda e escapa-se pela mesma sob o fluxo de água	204
Figura 4.27 (a), (b), (c) – Aplicação do prepolímero Prep.IST Cat3 em vedação de fenda	205
Figura 4.28 (a), (b), (c) – Aplicação do prepolímero Prep.IST Cat5 em vedação de fenda	206
Figura 4.29 – Teor de células abertas das espumas obtidas utilizando um teor de catalisador de 10 p.h.r.....	208

Figura 4.30 – Densidade aparente das espumas obtidas utilizando um teor de catalisador de 10 p.h.r.....	208
Figura 4.31 – Teor de células abertas das espumas obtidas utilizando um teor de catalisador de 2 p.h.r.....	209
Figura 4.32 – Densidade aparente das espumas obtidas utilizando um teor de catalisador de 2 p.h.r.....	209
Figura 4.33 – Evolução da retracção da espuma do prepolímero PUH100, ao longo do tempo.....	211
Figura 4.34 – Evolução da retracção, ao longo do tempo, dos prepolímeros ensaiados.....	211
Figura 4.35 – Propriedades dos provetes cortados.....	213
Figura 4.36 – Ensaio de comportamento sob tracção das espumas formadas.....	213
Figura 4.37 – Resistência à tracção das espumas obtidas com 2 p.h.r. de catalisador.....	214
Figura 4.38 – Alongamento das espumas obtidas com 2 p.h.r. de catalisador.....	214
Figura 4.39 – Modulo de Young das espumas obtidas com 2 p.h.r. de catalisador.....	214
Figura 4.40 – Resistência à tracção das espumas obtidas com 10 p.h.r. de catalisador.....	215
Figura 4.41 – Alongamento das espumas obtidas com 10 p.h.r. de catalisador.....	215
Figura 4.42 – Modulo de Young das espumas obtidas com 10 p.h.r. de catalisador.....	215
Figura 4.43 – Ruptura dos provetes obtidos com o prepolímero CUT, devido a elevada friabilidade.....	216
Figura 4.44 – Equipamento usado para medição da resistência à compressão.....	217
Figura 4.45 – Proвете usado para ensaio de resistência à compressão.....	217
Figura 4.46 – Resistência à compressão das espumas formadas com 2 p.h.r. de catalisador.....	218
Figura 4.47 – Resistência à compressão das espumas formadas com 10 p.h.r. de catalisador.....	218
Figura 4.48 – Esquema da montagem experimental utilizada no ensaio comparativo de progressão da espuma.....	219
Figura 4.49 – Ensaio de progressão da espuma dos diferentes prepolímeros testados.....	220
Figura 4.50 – Medida da capacidade de progressão da espuma dos diferentes prepolímeros ensaiados.....	221
Figura 4.51 – Túnel de descarga.....	222
Figura 4.52 (a), (b) – Aplicação do prepolímero sintetizado em juntas e fissuras.....	223

Figura 4.53 (a), (b) – Aplicação do prepolímero sintetizado em vedação de juntas	223
Figura 4.54 (a), (b) – Aplicação do prepolímero sintetizado em vedação de fissuras	224
Figura 4.55 – Aspecto do pavimento do parque de estacionamento subterrâneo.....	225
Figura 4.56 – Perfuração do buraco de injeção.....	225
Figura 4.57 (a), (b) – Aplicação do prepolímero sintetizado no pavimento.	225
Figura 4.58 – Aparecimento da espuma ao longo da fissura	226
Figura 4.59 – Reservatório de água	226
Figura 4.60 (a), (b) – Problemas a resolver no reservatório de água	227
Figura 4.61– Aplicação do prepolímero sintetizado em vedação de juntas.....	227
Figura 4.62 (a), (b) – Antes e depois da aplicação do prepolímero no reservatório de água	228

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 1

Tabela 1.1 – Tipos de TDI mais utilizado na indústria.....	14
Tabela 1.2 – Tipos de MDI usados na indústria	16
Tabela 1.3 – Principais propriedades e aplicações do MDI puro (monomérico), modificado e polimérico	19
Tabela 1.4 – Estrutura geral dos poliésteres usados na indústria dos poliuretanos.....	21
Tabela 1.5 – Características gerais dos tensoactivos de silicone.....	44
Tabela 1.6 – Fenómenos que ocorrem durante as etapas de formação de espuma de poliuretano.....	53

Capítulo 2

Tabela 2.1 – Características dos Isocianatos testados na síntese dos quasi-prepolímeros	70
Tabela 2.2 – Propriedades dos diferentes polióis.....	71
Tabela 2.3 – Polióis análogos aos da CPB (contratipos)	71
Tabela 2.4 – Plastificantes ensaiados	72
Tabela 2.5 – Especificação técnica do catalisador ADMA 16	74
Tabela 2.6 – Propriedades do catalisador ADMA 16.....	74
Tabela 2.7 – Volume real das espumas obtidas com diferentes tensoactivos e diferentes teores.....	76
Tabela 2.8 – Volume externo e teor de células abertas das espumas obtidas com os 4 e 6% de tensoactivos BF2370 e B8123	77
Tabela 2.9 – Principais propriedades do Tegostab B 8123	78
Tabela 2.10 – Principais propriedades do cloreto de benzoílo	79
Tabela 2.11 – Prepolímeros sintetizados com excesso de triol 6000.....	89
Tabela 2.12 – Prepolímeros sintetizados com excesso de MDI polimérico.....	89
Tabela 2.13 – Viscosidade dos prepolímeros sintetizados com excesso de triol 6000..	90
Tabela 2.14 – Viscosidade dos prepolímeros sintetizados com excesso de MDI polimérico	90
Tabela 2.15 – Prepolímeros sintetizados com excesso de diol 1000.....	91
Tabela 2.16 – Prepolímeros sintetizados com excesso de MDI polimérico.....	91

Tabela 2.17 – Viscosidade dos prepolímeros sintetizados com excesso molar de diol 1000.....	92
Tabela 2.18 – Viscosidade dos prepolímeros sintetizados com excesso de MDI polimérico.....	92
Tabela 2.19 – Viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados com diol 400 e diferentes excessos de MDI polimérico.....	94
Tabela 2.20 – Viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados com diol 1000 e diferentes excessos de MDI polimérico.....	95
Tabela 2.21 – Viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados com triol 6000 e diferentes excessos de MDI polimérico.....	96
Tabela 2.22 – Calibração do motor de agitação.....	101
Tabela 2.23 – Quadro-resumo das quantidades de reagentes utilizadas.....	105
Tabela 2.24 – Resultados obtidos nos testes de permeabilidade ao ar.....	109
Tabela 2.25 – Correlação peso molecular vs viscosidade para dióis de diferentes pesos moleculares.....	117
Tabela 2.26 – Quadro-resumo das características imediatas das espumas obtidas a partir dos prepolímeros sintetizados.....	120
Tabela 2.27 – Viscosidades específicas obtidas para as diferentes soluções analisadas.....	123
Tabela 2.28 – Estudo da estabilidade das misturas prepolímero-plastificante.....	124
Tabela 2.29 – Valores de viscosidade obtidos para os prepolímeros sintetizados.....	125
Tabela 2.30 – Estudo das propriedades das espumas sintetizadas com diferentes razões [NCO]/[OH] e diferentes teores de plastificante.....	131
Tabela 2.31 – Densidades das espumas obtidas com diferentes teores de catalisador.....	132

Capítulo 3

Tabela 3.1 – Evolução do teor de NCO livre ao longo do tempo após início da reacção.....	138
Tabela 3.2 – Teores de NCO livre de prepolímeros obtidos com MDI polimérico obtidos de diferentes fornecedores.....	139
Tabela 3.3 – Gamas de medição do viscosímetro.....	140
Tabela 3.4 – Evolução da viscosidade ao longo do tempo após produção.....	141
Tabela 3.5 – Viscosidade dos prepolímeros obtidos com MDI polimérico de diferentes origens.....	142

.Tabela 3.6 – Interpretação do espectro de IV do prepolímero 8D1000(30)	144
.Tabela 3.7 – Valores das massas, obtidos experimentalmente, para o calculo do teor de matéria não volátil do prepolímero com a referência 8D1000(30).....	145
.Tabela 3.8 – Tempo de uso ou vida após abertura do prepolímero com 2 p.h.r. de catalisador, a 10, 21 e 40°C.....	153
.Tabela 3.9 – Tempo de uso ou vida após abertura do prepolímero com 5 p.h.r. de catalisador, a 10, 21 e 40°C.....	154
.Tabela 3.10 – Tempo de uso ou vida após abertura do prepolímero com 10 p.h.r. de catalisador, a 10, 21 e 40°C.....	156
.Tabela 3.11 – Tempo de uso ou vida após abertura do prepolímero com diferentes teores de catalisador e a temperaturas diferentes	156
.Tabela 3.12 – Quadro-resumo das características físicas da espuma sintetizada.....	159
.Tabela 3.13 – Resultados obtidos no ensaio cinético	166
.Tabela 3.14 – Características físico-químicas do prepolímero de referência.....	179

Capítulo 4

.Tabela 4.1 – Actividade dos catalisadores formulados	183
.Tabela 4.2 – Comparação da eficácia de agregação dos diferentes prepolímeros em meio seco.....	186
.Tabela 4.3 – Comparação da eficácia de agregação dos diferentes prepolímeros em meio húmido.....	189
.Tabela 4.4 – Injectabilidade em coluna de areia em meio seco.....	193
.Tabela 4.5 – Injectabilidade em coluna de areia em meio húmido.....	194
.Tabela 4.6 – Propriedades das espumas obtidas com 10 p.h.r. de catalisador	207
.Tabela 4.7 – Propriedades das espumas obtidas com 2 p.h.r. catalisador	209
.Tabela 4.8 – Peso da espuma nos copos de recolha para os prepolímeros testados ..	221

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

CAPITULO 1 – Introdução Teórica

PÁGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

1 Introdução Teórica

1.1 Poliuretanos

1.1.1 Breve história dos poliuretanos

A reacção de formação do grupo uretano foi descoberta por Wurtz em 1849 [1], quando fez reagir um isocianato com um álcool. A primeira síntese descrita, de um poliuretano foi realizada por Otto Bayer e pelos seus colaboradores em 1937 na Alemanha [2-4], quando se tentava fazer frente ao descobrimento recente da síntese do nylon por Carothers para a DuPont de Nemours & Co [5-8]. Nos anos seguintes, os sistemas de poliuretano receberam uma particular atenção da comunidade científica, e foi possível produzi-los em diferentes formas (espumas, revestimentos, adesivos,...).

A produção mundial de plásticos ronda os 180×10^6 ton/ano (fonte: ICIS LOR [9]). A distribuição por tipo de material polimérico produzido é apresentada na figura 1.1.. Podemos ver que a produção de poliuretanos representa cerca de 6% da produção total de polímeros, o que significa cerca de $10,8 \times 10^6$ ton/ano. A procura mundial aumentou cerca de 10% entre 1999 e 2002 e prevê-se que continue a crescer nos próximos anos [10, 11]. As principais aplicações dos poliuretanos produzidos são apresentadas na figura 1.2. [12]

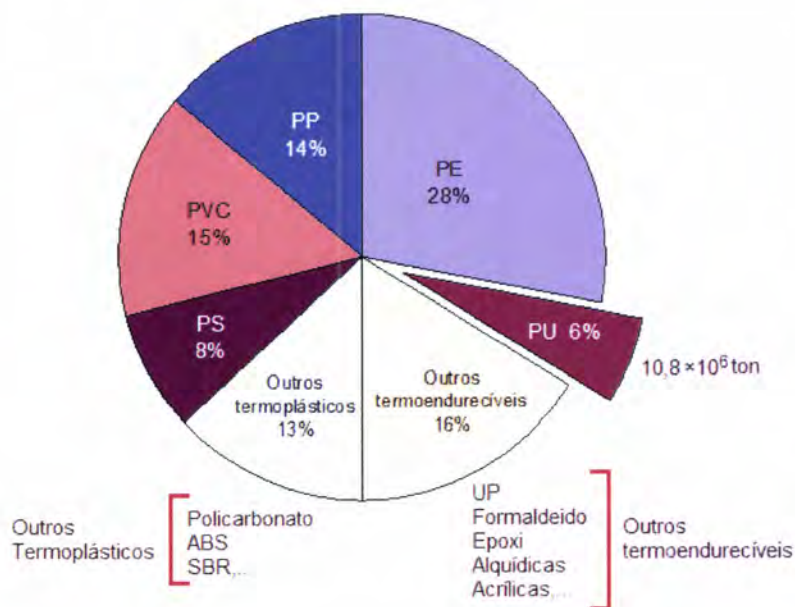


Figura 1.1 – Produção mundial de materiais poliméricos com um total da ordem de 180×10^6 Ton/Ano [fonte: ICIS LOR [9]]

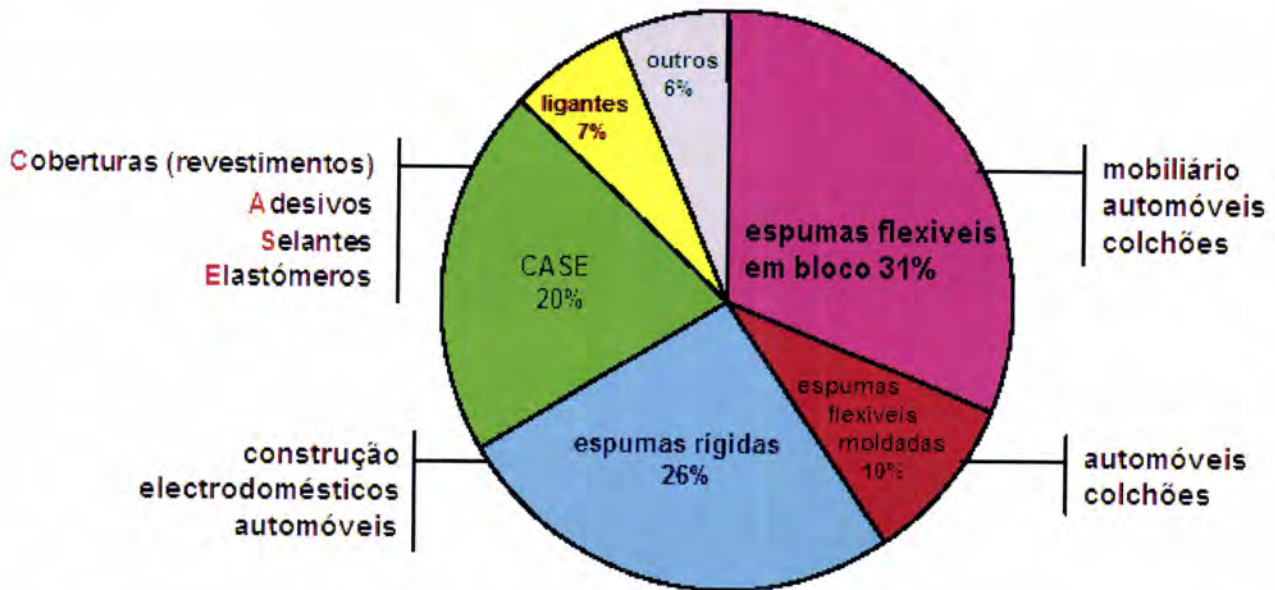


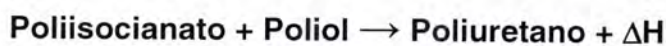
Figura 1.2 – Distribuição esquemática das principais aplicações dos poliuretanos (Estados Unidos de América, 2000) [10, 11]

1.1.2 A Química dos poliuretanos

Na distribuição da produção por tipos de poliuretanos, que consta da figura 1.2, pode observar-se que mais de 70% de todos os poliuretanos produzidos, são aplicados em materiais celulares (espumas) ou microcelulares (elastómeros).

As espumas de poliuretano são normalmente preparadas “in situ” em sistema fechado, sendo misturadas as seguintes matérias-primas; polióis, aminas (normalmente aminas terciárias que actuam como catalisadores) plastificantes, agentes expansores e isocianato, frequentemente diisocianato de difenilmetano (MDI) [13-16], podendo-se produzir espumas cuja gama de densidade pode ir de $1,5 \text{ kg/m}^3$ a cerca de 1000 kg/m^3 [17-19].

Na produção de poliuretanos usam-se inúmeros componentes, no entanto a reacção básica entre o diisocianato e o polioliol produz a estrutura macromolecular de poliuretano (figura 1.3), sendo a reacção exotérmica. [20]



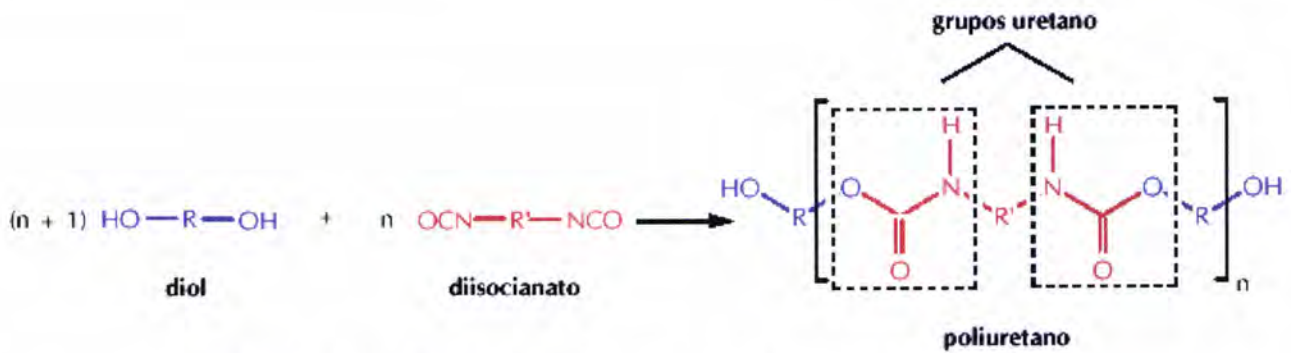


Figura 1.3 – Reacção de formação de um poliuretano linear

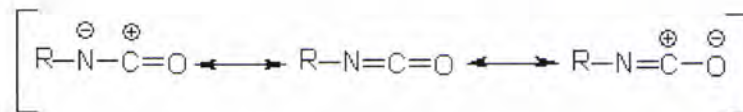


Figura 1.4 - Estruturas de ressonância que descrevem o grupo isocianato [21]

As reacções do grupo isocianato ocorrem sobretudo nas ligações duplas C=N (figura 1.4).

A reacção do grupo isocianato ocorre geralmente por ataque nucleófilo inicial ao grupo carbonílo. O hidrogénio móvel da molécula atacante é fixado pelo par de electrões do átomo do azoto.

Se o grupo funcional ligado ao azoto for aceitador de electrões induz maior separação de cargas e aumenta a reactividade do grupo NCO. Se, por outro lado, o grupo ligado ao NCO for um grupo dador de electrões, induz menor reactividade no grupo NCO (figura 1.5) [21]

O esquema reaccional apresentado na figura 1.4. trata-se de uma representação esquemática já que, regra geral, não ocorre como mecanismo de quatro centros, que nas condições habituais de reacção é entropicamente desfavorável.

Actualmente estão disponíveis uma extensa variedade de isocianatos e de polióis de que os principais tipos se apresentam na figura 1.6., o que proporciona a possibilidade de produzir uma grande variedade de estruturas de poliuretanos.

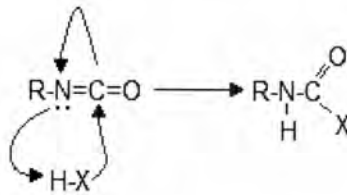


Figura 1.5 - Esquema reaccional da reacção de um grupo isocianato com nucleófilo com hidrogénio móvel

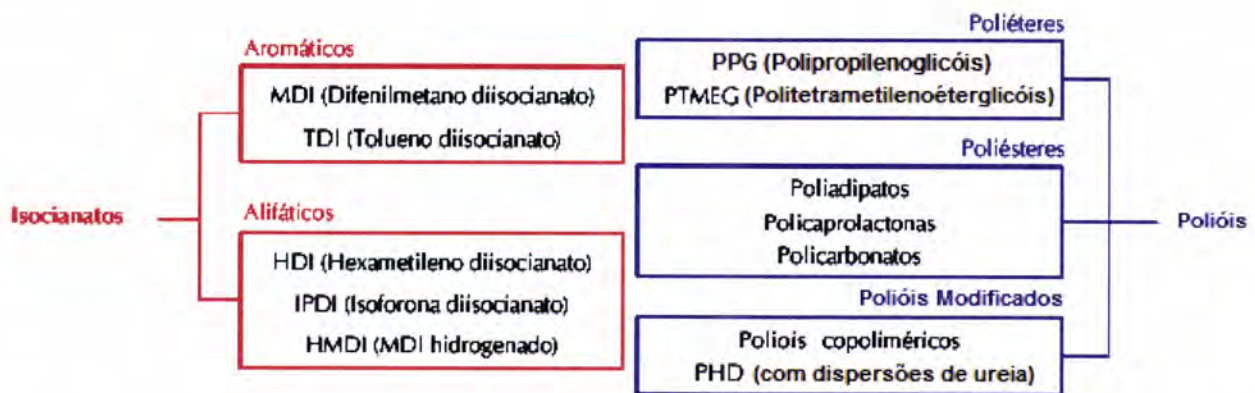


Figura 1.6 – Principais tipos de isocianatos e polióis usados na produção de poliuretanos

Na tabela 1.1 são listadas as matérias-primas mais frequentes utilizadas na produção de poliuretanos. Na mesma tabela são indicados como “reactivos” os componentes que reagem com os diisocianatos. [13]

A estrutura molecular dos poliuretanos pode variar desde polímeros rígidos reticulados a elastómeros com cadeias lineares e flexíveis, dependendo das condições da reacção e das matérias-primas utilizadas. As espumas flexíveis e os elastómeros têm estruturas segmentadas, como se pode ver nas figura 1.7., figura 1.8 e figura 1.9, constituídas por segmentos flexíveis (poliol) unidas por segmentos rígidos (isocianatos e extensores de cadeia). A diferença de polaridade entre os segmentos flexíveis e rígidos leva à segregação e à formação de domínios com propriedades diferentes. A estrutura segmentada é, em larga medida, responsável pelas excelentes propriedades destes polímeros [22].

Tabela 1 Componentes típicos numa formulação de poliuretano com indicação de quais reagem com o grupo funcional isocianato [13, 23]

Tipo de Matérias-primas	Reactividade com o grupo Isocianato	Exemplo
<i>Polióis</i>	<i>Reactivo</i>	<i>Produtos da reacção de óxido de etileno e óxido de propileno com terminação hidroxilo, produzidos a partir de uma molécula inicial como por exemplo o glicerol</i>
<i>Extensores de cadeia</i>	<i>Reactivo</i>	<i>Moléculas reactivas de cadeia curta bifuncionais como por exemplo 1,4 butanediol</i>
<i>Formadores de ligações cruzadas</i>	<i>Reactivo</i>	<i>Aminas polifuncionais de baixo peso molecular como por exemplo trietanolamina</i>
<i>Agentes expansores</i>	<i>Reactivo</i>	<i>Água (produzindo dióxido de carbono através da reacção isocianato-água)</i>
	<i>Não reactivo</i>	<i>Dióxido de carbono (como gás ou líquido)</i>
	<i>Não reactivo</i>	<i>Pentano</i>
	<i>Não reactivo</i>	<i>Cloreto de metileno</i>
<i>Catalisadores</i>	<i>Reactivo</i>	<i>Aminas terciárias alifáticas com terminação hidroxilo como por exemplo trietanolamina</i>
	<i>Não reactivo</i>	<i>Aminas alifáticas terciárias como por exemplo dimetilciclohexilamina, diazabicycloctano, N-etilmorfolina</i>
	<i>Não reactivo</i>	<i>Octoato estanoso</i>
	<i>Não reactivo</i>	<i>Dibutil estanho dilaurato</i>
<i>Tensioactivos</i>	<i>Não reactivo</i>	<i>Líquidos com grupos poldimetilsiloxano</i>
<i>Retardantes de chama</i>	<i>Não reactivo</i>	<i>Tris(beta-cloropropil)fosfato (TCPP)</i>
	<i>Reactivo</i>	<i>Bisfenol A polibromado e dipropoxilado</i>
<i>cargas</i>	<i>Normalmente não reactivo</i>	<i>Fibra de vidro</i>
	<i>Não reactivo</i>	<i>Carbonato de cálcio</i>
	<i>Reactivo mas insolúvel</i>	<i>Melamina</i>

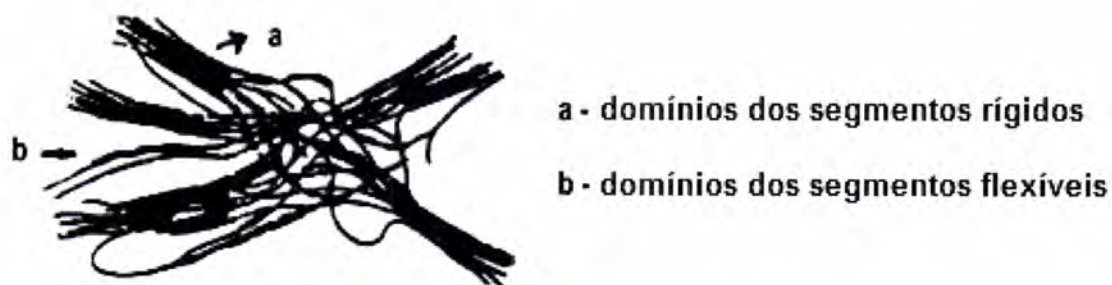


Figura 1.7 – Esquema representativo da textura de polímeros com estrutura de domínios segmentados

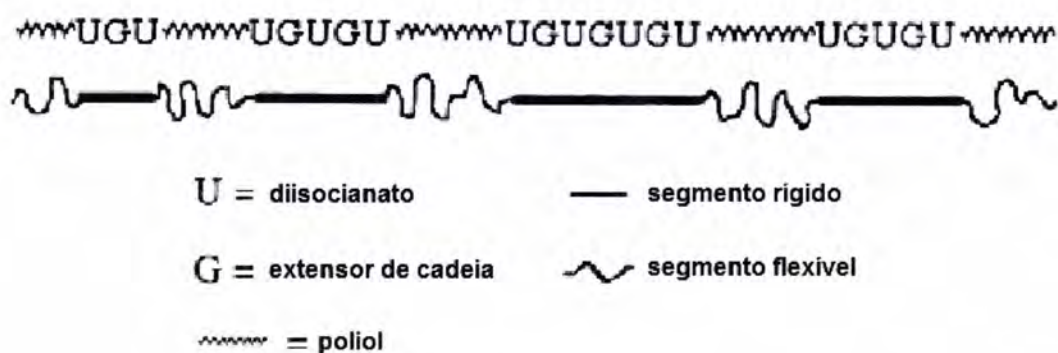


Figura 1.8 – Estrutura de poliuretano segmentado

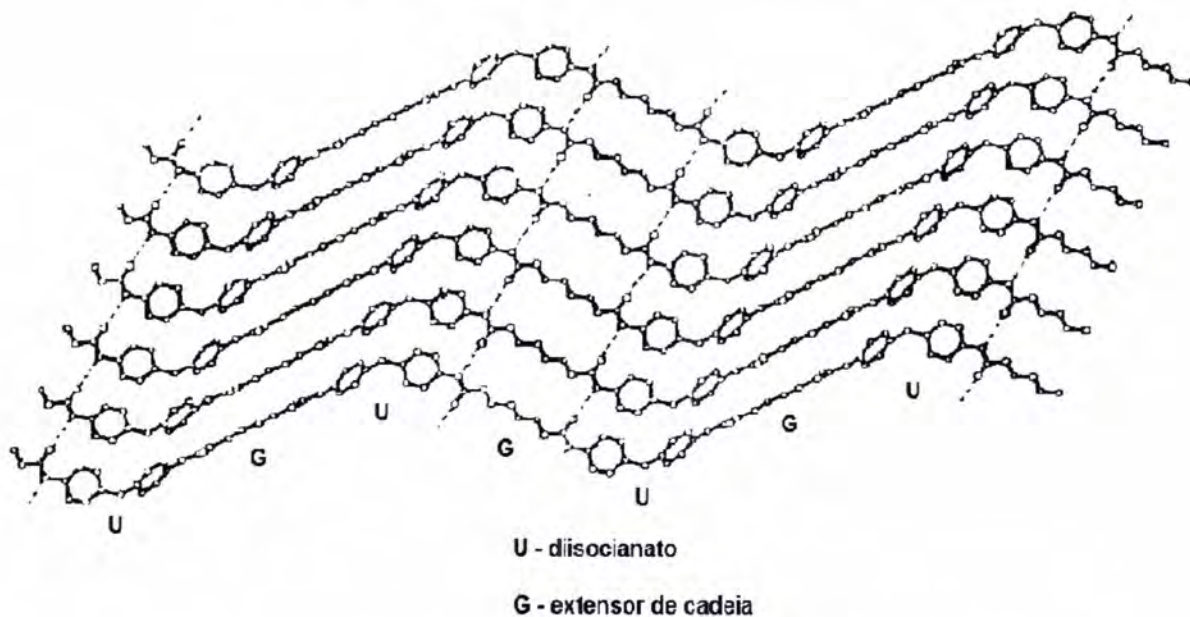


Figura 1.9 – Distribuição das cadeias no segmento rígido [24]

1.1.3 As Matérias-primas dos poliuretanos

1.1.3.1 Isocianatos

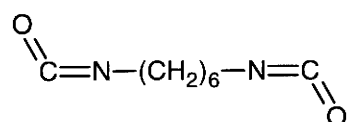
Na produção dos poliuretanos, utilizam-se diisocianatos alifáticos e aromáticos. Os isocianatos alifáticos são consideravelmente menos reactivos e mais caros que os aromáticos, mas os produtos resultantes, são mais resistentes à oxidação por exposição à radiação ultravioleta (UV). Por essa razão, são usados em aplicações onde a conservação da cor é imprescindível. Além disso, a biocompatibilidade dos isocianatos alifáticos é superior, pelo que se utilizam também na produção de poliuretanos para aplicações biomédicas [25].

Dos isocianatos aromáticos utilizados na produção de prepolímeros, os mais frequentes são o 2,4-tolueno diisocianato (TDI) e o 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI). Na realidade, o MDI é usado em cerca de 62% dos poliuretanos actualmente produzidos [26].

Apresenta-se uma listagem dos principais tipos de isocianatos, habitualmente classificados em alifáticos e aromáticos, de acordo com a respectiva estrutura [23].

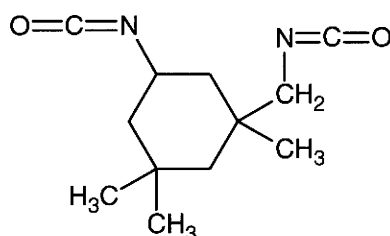
Poliisocianatos alifáticos:

1) Hexametileno diisocianato (HDI):



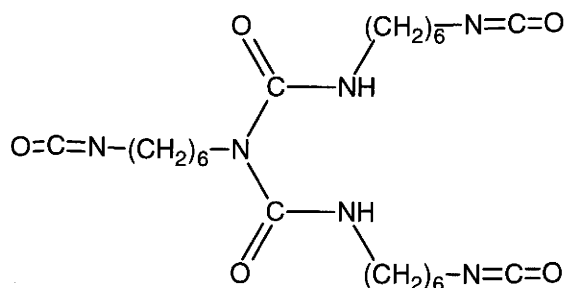
Temperatura de ebulição: 127°C

2) Isoforona diisocianato (IPDI):

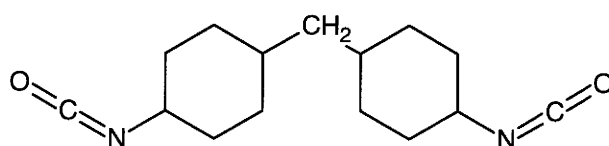


Temperatura de ebulição: 158°C

3) Biureto triisocianato (derivado de HDI):



4) 4,4'-diisocianato diciclohexilmetano (HMDI):

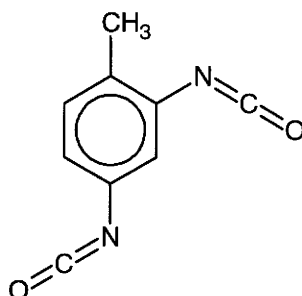


Temperatura de ebulição: 179°C;

Ponto de fusão: 15°C

Poliisocianatos aromáticos:

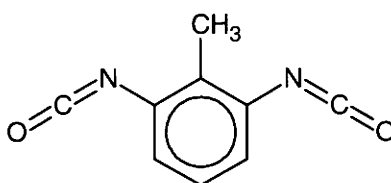
1) 2,4-tolueno diisocianato (TDI):



Temperatura de ebulição: 121°C

Ponto de fusão: 21,8°C

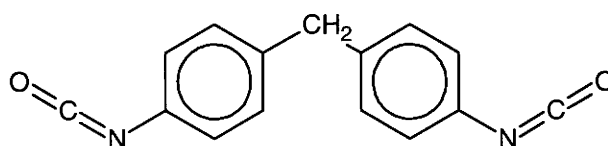
2) 2,6-tolueno diisocianato (TDI):



Temperatura de ebulição: 121°C

Ponto de fusão: 18,2°C

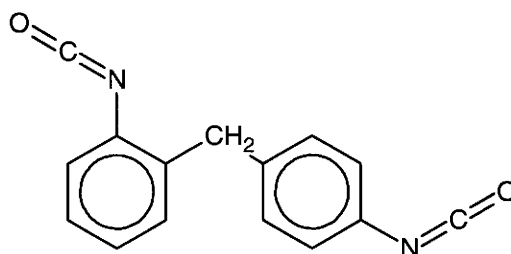
3) 4,4'- difenilmetano diisocianato (MDI):



Temperatura de ebulição: 208°C

Ponto de fusão: 39,5°C

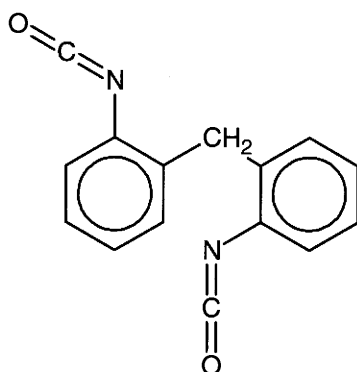
4) 2,4'-difenilmetano diisocianato (MDI):



Temperatura de ebulição: 154°C

Ponto de fusão: 34,5°C

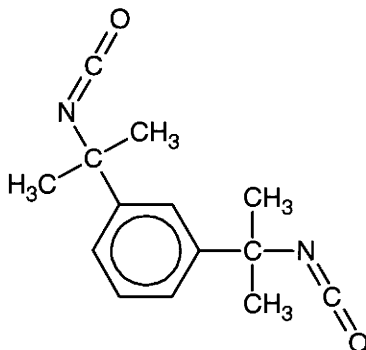
5) 2,2'-difenilmetano diisocianato (MDI):



Temperatura de ebulição: 145°C

Ponto de fusão: 46,5°C

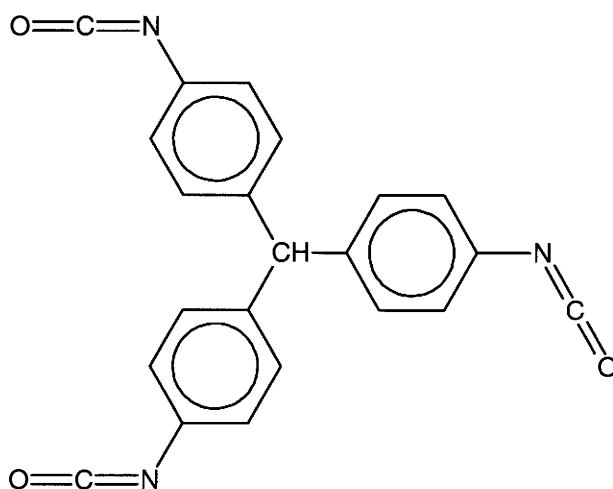
6) Diisocianato de m-tetrametilxileno (m-TMXDI):



Temperatura de ebulição: 179°C

Ponto de fusão: 21°C

7) Trifenilmetano-4,4',4''-triiisocianato



Ponto de fusão: 91°C

1.1.3.1.1 Diisocianato de tolueno (TDI)

Um dos isocianatos mais utilizados é o TDI cuja abreviatura resulta da designação inglesa Toluene Di-Isocyanate (tolueno diisocianato), sendo o isocianato mais utilizado na produção de espumas de poliuretanos flexíveis [17-19, 21, 27]. Na tabela 1.1. são exemplificados os tipos de TDI mais utilizados à escala industrial. Na figura 1.10. é apresentado um esquema geral da produção do TDI.

O isómero puro 2,4-TDI é usado em quantidades industriais para a produção de poliuretanos lineares e elastómeros. O isómero puro 2,6-TDI é sintetizado unicamente como produto químico de uso laboratorial (figura 1.11.). [13, 28]

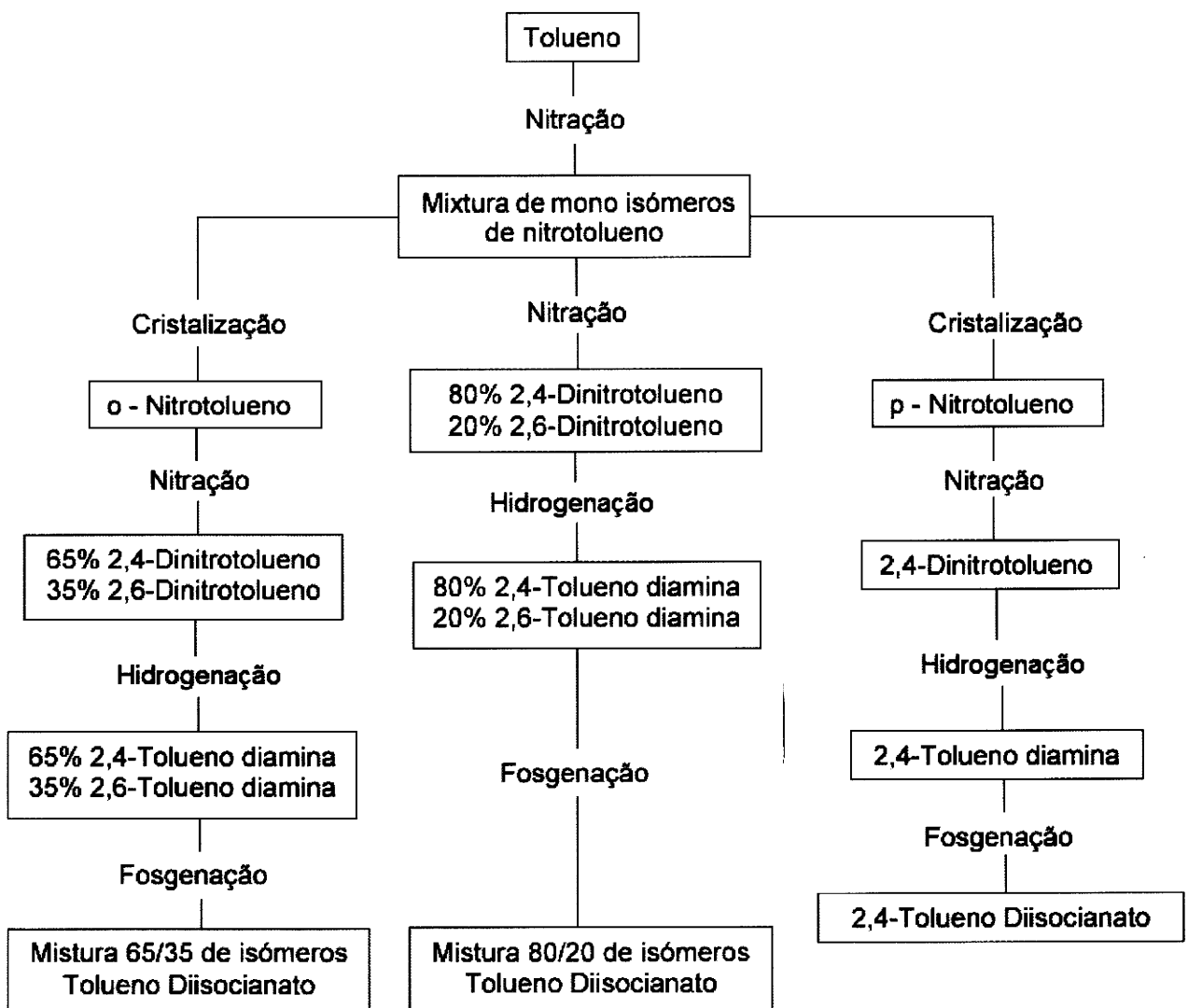


Figura 1.10 – Esquema geral de produção industrial dos diferentes tipos de TDI [17]

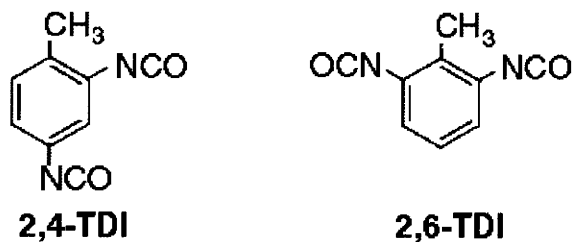


Figura 1.11 - Isómeros de TDI

Tabela 1.1 Tipos de TDI mais utilizado na indústria

Tipos de TDI	Descrição	Estado físico a 25°C
TDI	Termo genérico para todos os tipos de TDI não modificado	-----
2,4-TDI	Produzido a partir de mistura de isómeros de TDI	Líquido transparente
80/20 TDI	Mistura de 80% de 2,4-TDI com 20% de 2,6-TDI	Líquido transparente
65/35 TDI	Mistura de 65% de 2,4-TDI com 35% de 2,6-TDI	Líquido transparente
TDIs modificados	Isómeros de TDI que são parcialmente reagidos para conferir versatilidade no manuseamento ou nas propriedades finais do polímero	Líquido transparente

O TDI é assim normalmente utilizado como uma mistura dos isómeros 2,4- e 2,6- em razões 80/20 (TDI-80/20) e 65/35 (TDI-65/35), ou puro (TDI-100) [21, 28-30]. A sua funcionalidade é 2 ($f = 2.0$) sendo a reactividade do grupo isocianato maior, quando está na posição *para* do anel aromático devido ao menor impedimento estereoquímico [31, 32]. O TDI permite obter prepolímeros de menor viscosidade que os produzidos com MDI. No entanto, uma das vantagens do MDI em relação ao TDI é a sua menor pressão de vapor e consequentemente, menor toxicidade de exposição [13, 33].

1.1.3.1.2 4,4' difenilmetano diisocianato (MDI)

Este isocianato foi inicialmente desenvolvido para substituir o TDI que, como referido, apresenta problemas de toxicidade. O número de estruturas derivadas de MDI é mais elevado e permite um maior grau de liberdade no que diz respeito a modificações para obter diferentes tipos de MDI que são utilizados na produção de espumas de poliuretano para diferentes aplicações. Na .figura 1.12. é apresentado um esquema de produção de MDI.

O processo de produção do MDI consiste em duas etapas principais [26, 33-36]. Na primeira dá-se a condensação da anilina com formaldeído em meio ácido, de onde resulta uma mistura de isómeros de difenilmetano dianilinas (MDA). A segunda etapa consiste na fosgenação do MDA, obtendo-se então o MDI crude.

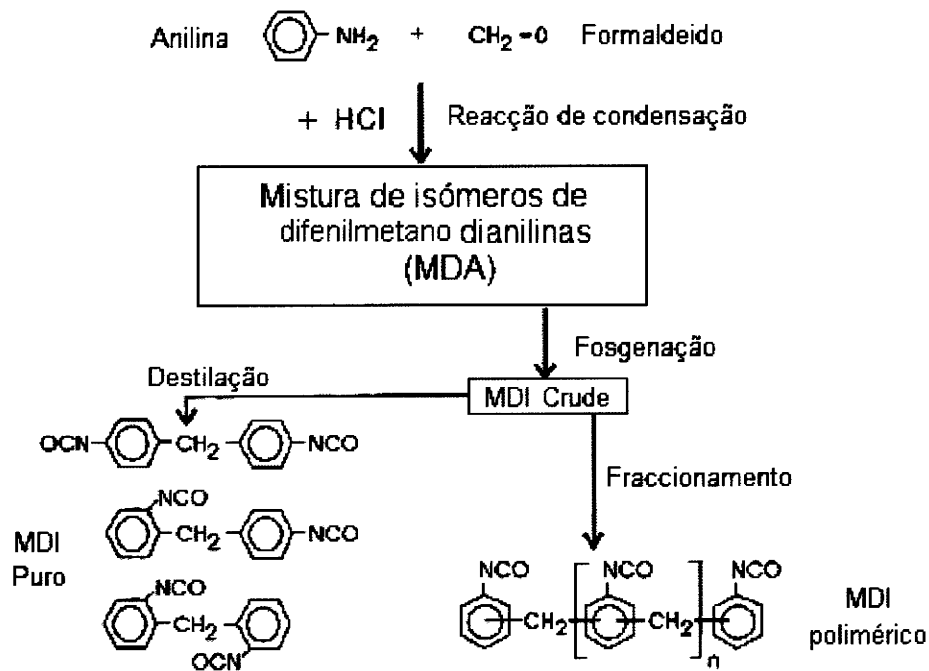


Figura 1.12 – Representação esquemática dos passos de produção de MDI [17]

Na .tabela 1.2. é resumida a informação básica sobre os principais tipos de MDI e de MDI modificado disponíveis industrialmente.

Tabela 1.2 Tipos de MDI usados na indústria [13]

Tipos de MDI	Descrição	Estado físico a 25°C
MDI	Termo genérico para todos os tipos de MDI não modificado	-----
MDI polimérico	Formado pela mistura de MDI monomérico e espécies de maior peso molecular	Líquido castanho-escuro
MDI crude	Utilizado sobretudo para a produção de MDI puro e polimérico	Líquido amarelo a castanho claro
MDI puro (também conhecido por MDI monomérico, 4,4'-MDI ou MMDI)	MDI monomérico comercial. É composto por cerca de 98% de 4,4'-MDI com 2,4'-MDI e 2,2'-MDI	Sólido branco cristalino
MDIs modificados (também conhecidos por derivados MDI , ou variantes de MDI)	Estes termos referem-se tanto a MDI puro como polimérico, modificado de forma a facilitar o manuseamento e a aumentar a diversidade das propriedades do polímero final.	Líquido ou sólido castanho dependendo da formulação

O termo MDI polimérico é utilizado para designar o produto comercial constituído pela mistura líquida contendo isómeros de MDI monomérico e oligoisocianatos [13, 17].

Na figura 1.13. é apresentada esquematicamente, a distribuição para aplicação dos principais tipos de MDI. O MDI puro é predominantemente constituído por monómero 4,4-MDI com uma pequena percentagem de isómeros 2,4-MDI e 2,2'-MDI [37, 38]. Tanto o MDI puro como MDI polimérico podem ser parcialmente reagidos para formar MDI's modificados também chamados derivados de MDI.

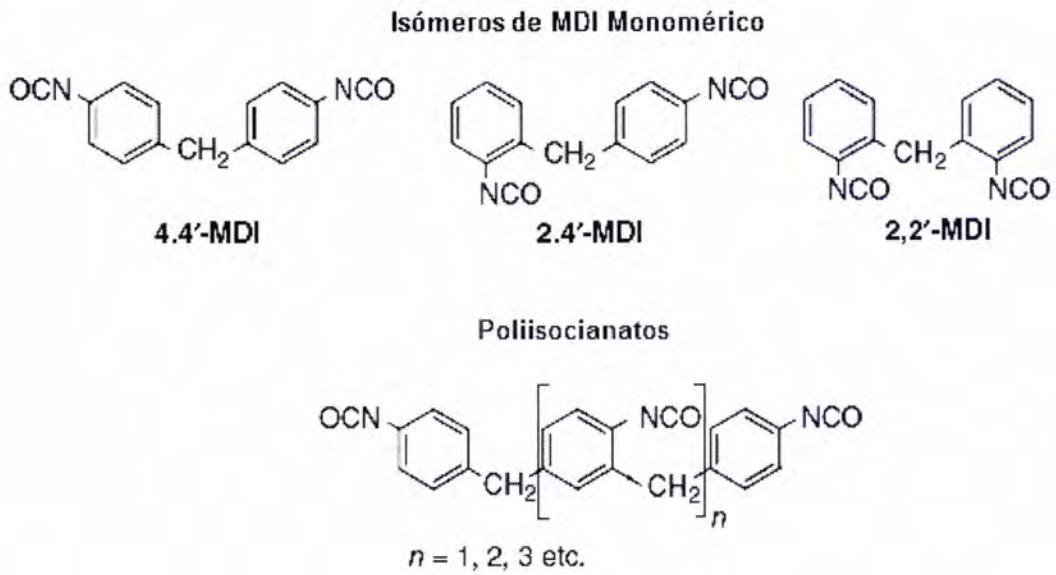


Figura 1.13 - Estruturas químicas dos isocianatos da família do MDI [21]

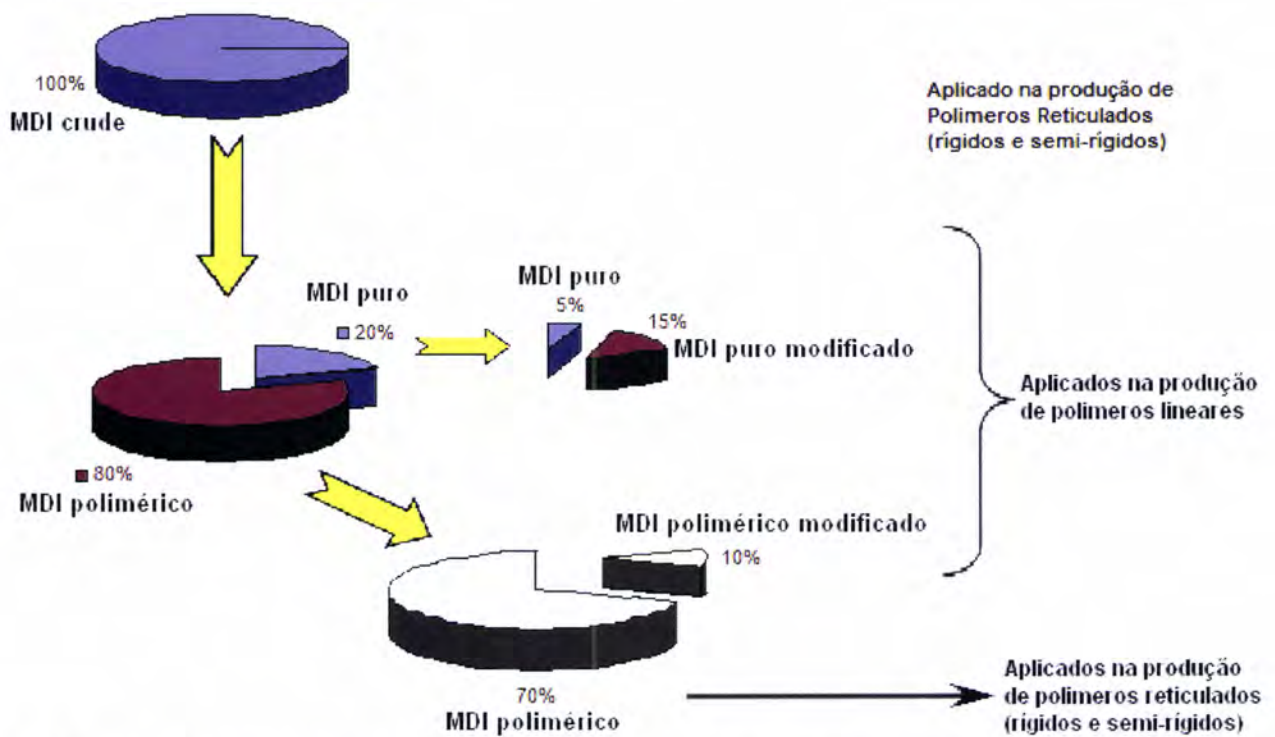


Figura 1.14 - Quantidades relativas dos diferentes tipos de produtos da família do MDI [13]

O MDI puro ou por vezes designado por monomérico (isómero 4,4') é um sólido branco ou ligeiramente amarelado, com um ponto de fusão de cerca de 38 °C, formando dímeros insolúveis por reacção bimolecular (figura 1.15). É tóxico por inalação, podendo provocar doenças pulmonares como por exemplo asma [39-41].

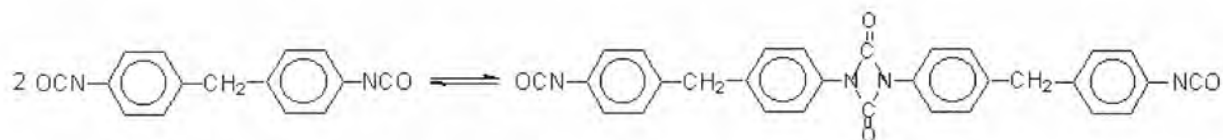


Figura 1.15 – Reacção bimolecular do MDI puro, formando dímeros insolúveis

Os limites de exposição a que o ser humano pode estar sujeito sem que lhe cause problemas de saúde foram definidos pela Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos da América (US-EPA), com limites extremamente reduzidos, quer em termos de concentração limite quer em termos de exposição. Esses limites encontram-se nas directivas EPA/600/8-88/066F de Agosto de 1989 e EPA/600/8-90/066F de Outubro de 1994.

O MDI puro é usado na produção de fibras e de elastómeros (estruturas predominantemente lineares), enquanto que os MDI's de maior funcionalidade são usados na produção de espumas rígidas e na produção de agregantes.

O MDI puro (com no máximo de 2,5% de isómero 2,4') é a matéria-prima utilizada para a produção de prepolímeros usados na produção de solas de sapatos, adesivos flexíveis, revestimentos para couro, poliuretanos termoplásticos, adesivos *hot melt* reactivos (cola por fusão), entre outros. É produzida Industrialmente, uma vasta gama de produtos da família do MDI com antioxidantes específicos e acidez modificada, como se pode ver na tabela 1.3. [42-44].

Tabela 1.3 – Principais propriedades e aplicações do MDI puro (monomérico), modificado e polimérico [33, 34]

Isocianato		Funcionalidade	Estado físico	Aplicações
MDI monomérico	MDI puro	2,0	Sólido branco	Poliuretanos flexíveis Termoplásticos
	Com uretano	2,0	Líquido amarelo	Ligantes estruturais de dois componentes, flexíveis Elastómeros
MDI modificado	Com alofanato	2,0		
	Com uretanimina	2,15		
MDI polimérico	Polimerização baixa-intermédia	2,1-2,5	Líquido castanho	Poliuretanos semi-rígidos
	Polimerização elevada	2,6-3,0		Ligantes rígidos Espumas rígidas

A modificação do MDI tem como objectivo, alterar algumas das propriedades físicas do isocianato monomérico ou permitir que se obtenham poliuretanos com propriedades específicas. A introdução de ligações uretano, alofanato e uretanimina são os procedimentos mais usados para a modificação do MDI, permitindo obter compostos líquidos à temperatura ambiente, com reduzida tendência para formar dímeros, e portanto mais estáveis.

1.1.3.1.3 Reactividade dos isocianatos

A reactividade dos isocianatos depende da estrutura e da posição dos grupos NCO. Quanto à estrutura molecular, os isocianatos alifáticos são menos reactivos que os aromáticos. A reactividade dos isocianatos é afectada por impedimento estereoquímico. Este efeito resulta do volume que ocupam os átomos ou grupos que ficam próximos do grupo NCO, e tem assim especial importância quando se trata de substituintes volumosos [42].

1.1.3.1.4 Reacções principais do grupo funcional isocianato

As cinco reacções principais utilizadas na tecnologia dos poliuretanos são as reacções do grupo isocianato com [19] :

- Polióis (fonte de grupos hidroxilo) para formar os poliuretanos,
- Aminas, para formar poliureias

- Água, para formar poliureias e dióxido de carbono que é actualmente o principal agente expensor utilizado na produção de espumas de poliuretano
- Grupo uretano resultando na formação de alofanatos
- Grupo ureia resultando na formação de biureto

Na figura 1.16. estão representados os grupos funcionais mais relevantes na química dos isocianatos. As principais reacções envolvendo o grupo isocianato são descritas mais aprofundadamente no capítulo 1.2.4.

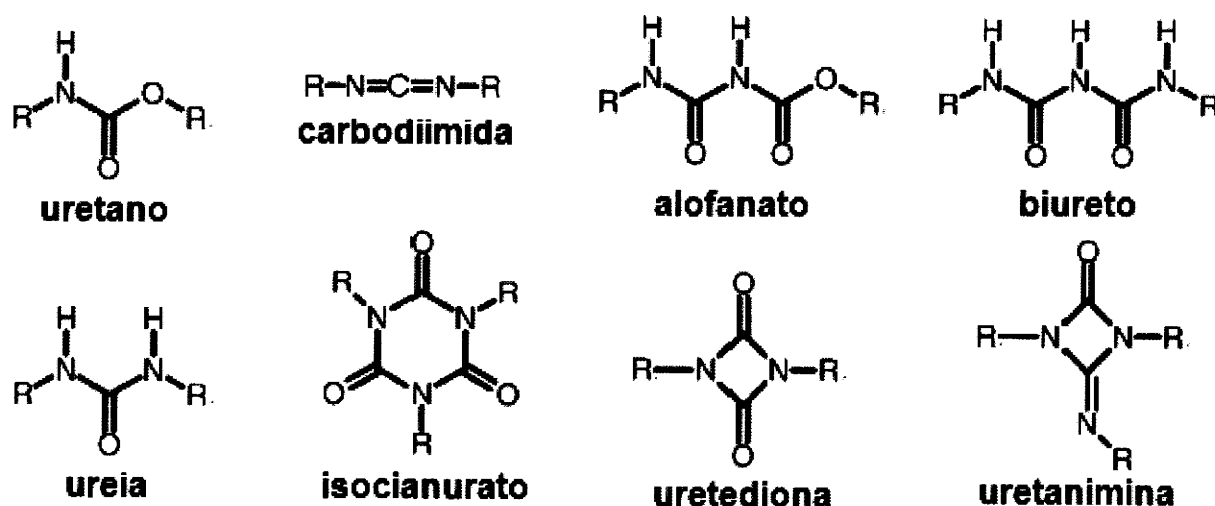


Figura 1.16 - Grupos funcionais e estruturas mais relevantes na química dos isocianatos

1.1.3.2 Polióis

Os dois principais tipos de polióis usados na produção de poliuretano são polióis poliéster e polióis poliéter, podendo também ser usados polióis modificados.

Os polióis poliéter são normalmente usados na produção de espumas rígidas, semi-rígidas, flexíveis e em vedantes enquanto que os poliésteres são usados principalmente na produção de elastómeros, revestimentos e fibras têxteis. Os polióis poliéster são, em geral, preparados por policondensação de ácidos carboxílicos polifuncionais e compostos hidroxilo [21, 27, 28, 35, 45] enquanto que os polióis poliéter são predominantemente derivados de epóxidos, sendo o mais importante óxido de propileno (PO) e óxido de etileno (EO).

Os poliésteres obtidos pela reacção de esterificação têm uma larga distribuição de pesos moleculares uma vez que, ao mesmo tempo que ocorre a esterificação dos monómeros inicialmente introduzidos, algumas cadeias poliméricas já formadas (com

grupos carboxílo activos) também reagem, alterando o tamanho da cadeia inicialmente previsto [46, 47].

Os poliésteres mais comuns na indústria dos poliuretanos são os poliadipatos, as policaprolactonas e os policarbonatos (tabela 1.4).

Tabela 1.4 – Estrutura geral dos poliésteres usados na indústria dos poliuretanos

Poliadipatos	$\text{HO-R-[OOC-(CH}_2\text{)}_4\text{-COOR]}_n\text{-OH}$
Policaprolactonas	$\text{HO-}[(\text{CH}_2\text{)}_5\text{COO}]_m\text{-R-[OOC(CH}_2\text{)}_5\text{]}_n\text{-OH}$
Policarbonatos	$\text{HO-(R-O-COO)}_n\text{-R-OH}$

A estrutura dos polióis utilizados na formação de um poliuretano é um factor determinante na estrutura molecular que o polímero apresentará, a qual por sua vez, condiciona as propriedades macroscópicas do poliuretano nomeadamente a sua dureza, rigidez, resistência química, alongamento à ruptura, etc.

Os polióis poliéter são os mais usados de todos os polióis possíveis, sendo os de menor custo de produção, e conferindo propriedades aceitáveis às espumas para uma vasta gama de aplicações. São obtidos por polimerização de óxidos de propileno e etileno (figura 1.17), sendo os mais comuns, o polióxido de propileno e copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno.

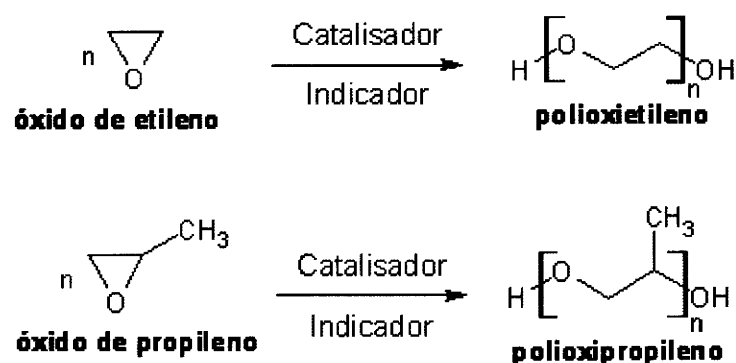


Figura 1.17 – Polimerização do óxido de etileno e do óxido de propileno (esquema)

Na polimerização do óxido de propileno, obtêm-se predominantemente grupos hidroxilo terminais secundários, que são cerca de três vezes menos reactivos que os grupos primários [19, 26, 28, 48]. A reacção posterior com pequenas quantidades de óxido de etileno (5-20%), permite aumentar a percentagem de grupos hidroxilo terminais primários e conseqüentemente, aumentar a reactividade [49, 50].

Normalmente, polióis com um peso molecular (PM) de 1000 a 6000 g e funcionalidade entre 1,8 e 3,0 são usados em espumas flexíveis e elastómeros [35, 51]. Estruturas com cadeias curtas com peso molecular de 250 a 1000 g e elevada funcionalidade (entre 3 e 12) dão origem a elevado número de ligações cruzadas rígidas e são usadas em espumas rígidas e revestimentos de elevada performance [21, 52, 53].

Os polipropileno glicóis (PPG's) são obtidos por polimerização aniónica do óxido de propileno (PO) [49, 50]. A primeira etapa do processo de polimerização é a reacção de um álcool com uma base forte (NaOH), formando o correspondente alcoolato (.figura 1.18). [54]

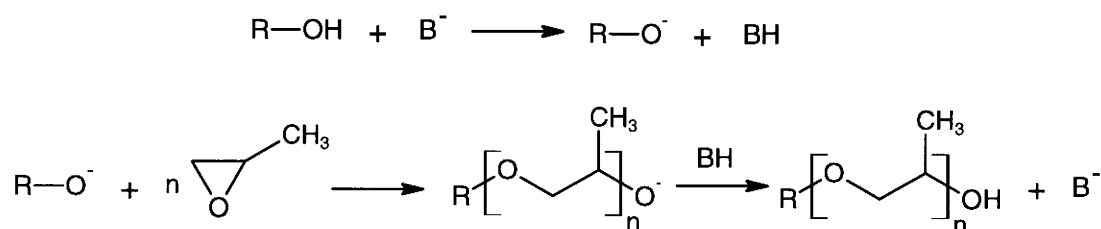


Figura 1.18 – Processo de polimerização dos propileno glicóis

Os polióis trifuncionais de elevado peso molecular produzem espumas mais elastoméricas e flexíveis devido às cadeias serem mais longas e as ligações cruzadas estarem mais distantes, uma vez que as cadeias apresentam maior mobilidade. No caso de polióis de baixo peso molecular, as ligações cruzadas estão mais próximas, estando presente na estrutura um maior teor de ligações cruzadas. Desta forma, polióis de elevada funcionalidade e massa molecular menor ou igual a 1000 g, com valor de hidroxilo entre 300 e 800 e de elevada viscosidade, são usados na produção de poliuretanos com elevado número de ligações cruzadas, obtendo-se espumas rígidas. [21, 42]

Os polióis modificados consistem basicamente em polióis-poliéter contendo outros polímeros orgânicos reticulados, formando uma dispersão coloidal estável. À temperatura ambiente, são líquidos brancos opacos de viscosidade elevada (2500 – 6000 cP). São normalmente utilizados na produção de espumas flexíveis e semi-rígidas de alta resiliência e com elevada resistência a esforços mecânicos. Existem dois tipos principais de polióis modificados, os polióis copoliméricos e os polióis modificados com dispersões de ureia. Os primeiros são preparados através de polimerização radicalar de estireno e acrilonitrilo, em presença de um polioliol poliéter como o PPG. Os segundos, consistem em poliéteres convencionais contendo partículas de poliureia resultantes da reacção do TDI com uma diamina (hidrazina). O poliuretano-ureia formado actua como estabilizante da dispersão da poliureia no poliéter. Na produção do polímero final, a poliureia reage com o isocianato, aumentando o grau de reticulação da estrutura polimérica [26].

1.1.3.3 Extensores de cadeia e agentes reticulantes

Os extensores de cadeia são compostos bifuncionais de baixo peso molecular, contendo hidrogénios activos capazes de reagir com o grupo isocianato, que facilitam o aumento do comprimento das estruturas macromoleculares e o desenvolvimento de segmentos rígidos. Os compostos que são usados com maior frequência são a água, glicóis ou diaminas de baixo peso molecular como por exemplo o 1,4-butanodiol e a hexametilenodiamina. As diaminas reagem mais rapidamente com o isocianato que os glicóis, pelo que se evita a sua utilização em processos de preparação de poliuretanos numa só etapa (*One Shot*).

Os agentes reticulantes, como por exemplo trimetilol propano, trietanol amina ou glicerol, são compostos similares mas de funcionalidade superior e permitem aumentar a densidade de entrecruzamento da estrutura polimérica. São normalmente utilizados para aumentar a reticulação de espumas rígidas e semi-rígidas [21, 38, 55].

1.1.3.4 Catalisadores

O catalisador desempenha um papel preponderante na cinética da reacção, afectando directamente as propriedades do poliuretano final, uma vez que, dependendo da sua selectividade, se favorecem diferentes reacções em que podem participar os grupos isocianato.

Alguns dos últimos desenvolvimentos de novos catalisadores tiveram um grande impacto na indústria dos poliuretanos, principalmente na melhoria do comportamento

mecânico destes materiais e na redução do custo de produção. Como exemplos, são de mencionar o desenvolvimento de catalisadores de polimerização superficial, que permitem melhorar as propriedades e a aparência das espumas de poliuretano, e catalisadores de acção retardada que permitem melhorar a fluidez das misturas reactivas dentro dos moldes com perfis complicados.

As reacções de formação de poliuretanos são catalisadas por aminas e por compostos organometálicos. Os catalisadores mais usados são as aminas terciárias e os compostos organometálicos contendo estanho [56].

1.1.3.4.1 Aminas terciárias

As aminas terciárias catalisam a reacção dos grupos isocianato tanto com os grupos hidroxilo como com a água. Os factores que influenciam a capacidade catalítica das aminas terciárias são a sua basicidade e a sua esfericidade, ou seja, quanto mais elevado for o seu pKa e mais acessível estiver o seu átomo de azoto, maior a sua actividade [28, 57, 58]. Algumas aminas terciárias também podem catalisar a reacção de formação do trímero do isocianato (isocianurato). Os parâmetros mais importantes que afectam a acção catalítica das aminas são a sua basicidade e o impedimento estereoquímico cerca do átomo de azoto do grupo amina. A actividade catalítica normalmente aumenta com o carácter básico da amina e com a diminuição do impedimento estereoquímico. A capacidade para formar ligações de hidrogénio e a distância entre grupos activos também afecta a selectividade catalítica das aminas terciárias.

Algumas das aminas terciárias usadas com maior frequência são o 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octano (DABCO) e o 2,2'-bis-(dimetilaminoetiléter) (BDMAEE), que catalisam a formação de grupos uretano e ureia, mas também se utilizam N-alquilmorfolinas e piperazinas substituídas. Algumas aminas terciárias, como as hexahidrotiazinas, podem catalisar a formação de isocianurato [48]

Na figura 1.19. são representadas as estruturas dos catalisadores DABCO e BDMAEE.

Com a necessidade crescente de diminuir as emissões de compostos orgânicos voláteis (VOC) para a atmosfera e para eliminar a utilização de compostos cloro-fluorocarbonados (CFC), foram desenvolvidos novos catalisadores baseados em aminas terciárias. Alguns dos novos catalisadores desenvolvidos foram desenhados com grupos

reactivos como por exemplo ureia, amino ou hidroxilo [59-61], de forma a, por reacção destes grupos funcionais, se incorporarem na estrutura polimérica (por ex. dietanolamina). O principal inconveniente da consequente perda de mobilidade é alguma diminuição da actividade catalítica do catalisador.

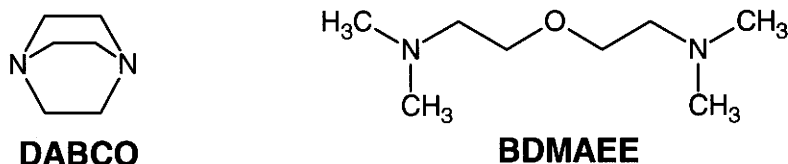


Figura 1.19 – Estrutura molecular dos catalisadores DABCO e BDMAEE

- **Mecanismos da catálise**

Desde os trabalhos pioneiros de Otto Bayer [2-4], o mecanismo da catálise das reacções dos isocianatos com álcoois (reacção de polimerização) ou com a água (reacção de expansão) pelas aminas terciárias foi estudado por diversos autores e em particular por Baker [58, 62-69] e Farkas [70-74]. Baker postulou que a activação ocorre pela formação de um aducto entre a amina terciária e o grupo isocianato, analogo ao mecanismo de catálise básica (figura 1.20). A seguir, o aducto formado reage com o composto com hidrogénio móvel, como o álcool, ou água, ocorrendo então, a reacção de inserção. Neste mecanismo a nucleofilia da amina é um parâmetro preponderante.

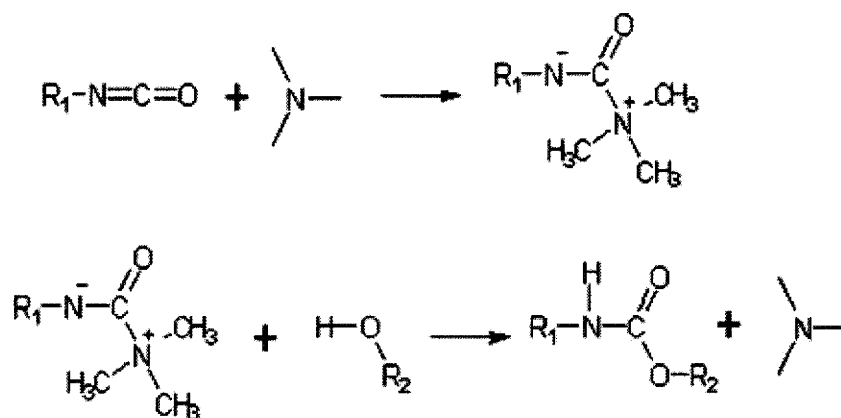


Figura 1.20 - Esquema do mecanismo de Baker para a catálise por aminas terciárias.

Farkas por seu lado baseou o mecanismo que propôs na formação inicial de um aducto entre o reagente nucleofílico (o álcool ou a água) e a amina terciária (figura 1.21). Em seguida, este aducto reage com o isocianato, ocorrendo então a reacção de inserção e regenerando a amina terciária. Neste mecanismo, que ocorre pela activação do álcool ou da água, a basicidade da amina é assim o factor predominante.

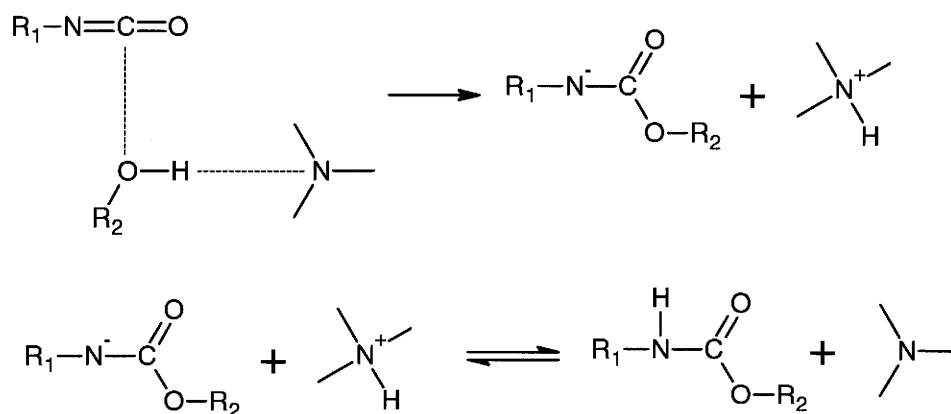


Figura 1.21 - Esquema do mecanismo de Farkas para a catálise por aminas terciárias.

1.1.3.4.2 Compostos organometálicos

Os compostos organometálicos catalisam preferencialmente a reacção do isocianato com o poliálcool [75, 76]. Contrariamente às aminas terciárias, estes catalisadores têm um efeito catalítico muito baixo na reacção entre a água e o isocianato [77]. Esta particularidade e o facto do seu efeito catalítico de polimerização ser muito mais elevado do que no caso das aminas, torna estes catalisadores muito populares na produção de espumas de PU.

Alguns dos catalisadores organometálicos mais utilizados são os compostos contendo estanho, como por ex. o dilaurato de dibutilestanho (DBTL) e óxido de dibutilestanho (DBTO) [78].

1.1.3.4.3 Sinergismo

Muitas vezes utilizam-se misturas de aminas terciárias com compostos organometálicos. O objectivo é obter um balanço adequado entre as reacções de polimerização (formação de uretano) e de expansão (formação de ureia a partir da reacção com a água). O efeito sinérgico resultante desta combinação consiste na obtenção de uma actividade catalítica superior à que seria de esperar pela simples adição da actividade catalítica de cada um dos catalisadores. Uma possível explicação para este efeito é a formação de um aducto, envolvendo o isocianato e o grupo hidroxilo, activados pela amina e pelo composto de estanho. [84-86]

1.1.3.5 Plastificantes

Podem utilizar-se líquidos não reactivos para reduzir a viscosidade da mistura reaccional e assim aumentar a posterior processabilidade dos polímeros reactivos. São normalmente usados, para reduzir a viscosidade do polímero reactivo e induzir flexibilidade do polímero final, plastificantes do tipo ftalato ou benzoato bem como parafinas cloradas. No entanto o uso destes plastificantes tem incidência sobre as propriedades mecânicas dos poliuretanos resultantes, reduzindo a resistência à tracção bem como o módulo de elasticidade. Constata-se também uma variação da temperatura de transição vítrea (T_g). O uso de um polioliol de menor massa molecular média, permite reduzir a distância entre moléculas da rede, aumentando a rigidez da estrutura, contrariando assim o efeito do plastificante [4, 87].

1.1.4 Tecnologia dos poliuretanos

Os processos de produção de poliuretanos podem ser classificados quanto ao número de componentes que intervêm na transformação. Nos processos de um componente, misturam-se inicialmente todas as matérias-primas como se pode ver esquematizado na figura 1.24.

O diisocianato reage com o polioliol e com agente expensor (se for utilizado), na presença de catalisador e outros eventuais aditivos.

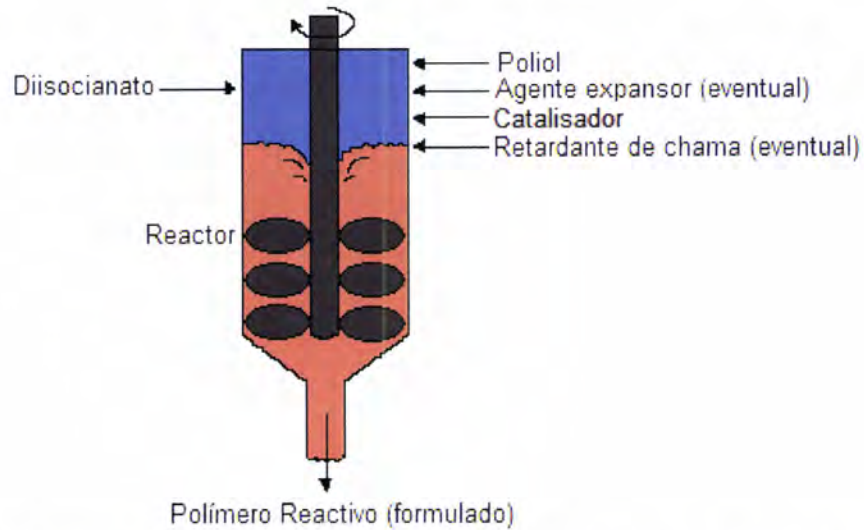


Figura 1.24 - Esquema simplificado do processo de produção de um polímero reactivo (um componente)

Neste processo reage-se um polioliol com normalmente um excesso calculado de isocianato, formando um prepolímero. O teor de grupos funcionais isocianato não reagido (NCO livre) é resultado da razão escolhida $[NCO]/[OH]$. Quando esta razão é superior a duas vezes a razão estequiométrica, o produto resultante é designado por quasi-prepolímero e contém uma quantidade calculada de isocianato monomérico não reagido.

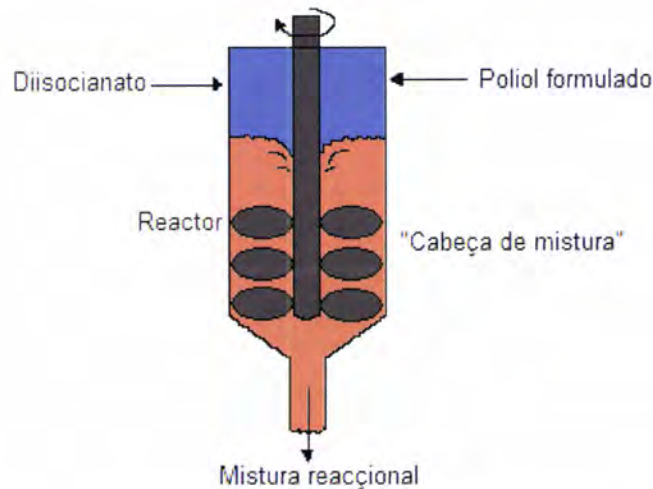


Figura 1.25 - Sistema de produção designado por 2 componentes

É produzida industrialmente uma larga gama de prepolímeros em que se utilizam como matérias primas, diferentes isocianatos e polióis, com teores de NCO livre que variam desde 20%, como por exemplo os que são usados em elastómeros

microcelulares para solas de sapato, até 1 a 2 % que são usados como vedantes e adesivos *hot-melt* (cola por fusão). As propriedades dos poliuretanos dependem da respectiva estrutura macromolecular e esta das características das matérias-primas. Assim, os poliuretanos usados na produção de géis hidrófilos e espumas podem ser produzidos a partir de polieteres derivados do óxido de etileno e/ou do óxido de propileno. Por outro lado, polióis com características hidrofóbicas dão origem a poliuretanos com carácter hidrofóbico. [13, 14]

A eficiente mistura de componentes viscosos em contínuo, com tempos de residência muito curtos, tipicamente inferiores a um segundo, torna a viscosidade um dos parâmetros de processamento de maior importância.

A viscosidade dos prepolímeros depende da respectiva estrutura macromolecular e do teor de NCO livre. A viscosidade de quasi-prepolímeros com teor de NCO mais elevado é em geral menor devido ao efeito solvente do isocianato não reagido e ao menor peso molecular médio da estrutura. A reactividade dos prepolímeros depende do tipo de isocianato utilizado na respectiva preparação, sendo os produzidos a partir de MDI, os mais reactivos.

No caso do TDI, a reactividade dos dois grupos NCO não é a mesma e a estrutura dos prepolímeros produzidos termina em grande parte no grupo NCO menos reactivo.

Um factor que provoca o aumento de viscosidade é a formação de alofanatos que conduzem a reticulação adicional e que ocorre sobretudo a temperaturas acima de 60 – 80°C.

Os prepolímeros são normalmente líquidos viscosos, produzidos em reactores descontínuos agitados. A produção começa com a introdução à temperatura ambiente do diisocianato. O reactor é aquecido até uma temperatura 5 a 10°C abaixo da temperatura planeada para a reacção. O poliol é então adicionado progressivamente, sob forte agitação, numa razão predeterminada para a obtenção do teor de NCO livre desejado. A reacção é conduzida sob atmosfera inerte e em condições anidras com rigoroso controlo da temperatura, dependendo a temperatura máxima a estabelecer, do tipo de poliisocianato utilizado, para se evitar a formação significativa de ligações cruzadas resultantes de reacções secundárias. Pela mesma razão e para aumentar a estabilidade do prepolímero durante a armazenagem, são adicionados estabilizadores ácidos como por exemplo cloreto de benzoílo ou ácido p-tolueno sulfónico. No caso de se utilizar TDI, a presença de isocianato monomérico não reagido aumenta a toxicidade dos

prepolímeros produzidos, devido à mais elevada tensão de vapor. Estes podem ser removidos quase totalmente usando destilação sob pressão reduzida. [13, 42] No anexo 1 é apresentada uma breve análise sobre a toxicidade dos isocianatos.

1.2 Prepolímeros de poliuretano

1.2.1 Estrutura molecular e designações

Os prepolímeros de poliuretano são constituídos por macromoléculas, com grupos funcionais reactivos e são resultantes da reacção entre um poliol e um excesso molar de diisocianato (figura 1.26). Tipicamente usa-se uma percentagem mássica de grupos isocianato livres entre 1 e 15 % [88, 89]

Os prepolímeros preparados com base numa proporção molar entre grupos isocianato e hidroxilo, $[NCO]/[OH]$, superior a 3 (geralmente com percentagem mássica de grupos isocianato livres entre 15 e 30 %) são designados de quasi-prepolímeros ou semi-prepolímeros, porque apenas uma parte das moléculas de isocianato contribui para a polimerização [35, 88, 89]. Os quasi-prepolímeros são muito utilizados na produção de espumas de poliuretano [90, 91].

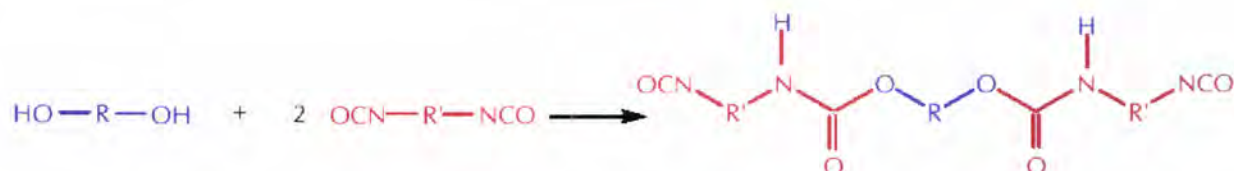


Figura 1.26 - Reacção de formação de um prepolímero terminado em grupos funcionais isocianato

1.2.2 Aplicações dos prepolímeros de poliuretano

Existem dois métodos gerais de preparação de poliuretanos; o método de uma só etapa (método *one shot*) e o método do prepolímero. O método de uma só etapa consiste em fazer reagir o isocianato com os restantes componentes da mistura, os quais podem adicionar-se juntamente ou por separado no reactor. No método do prepolímero, o isocianato reage inicialmente com o poliol, formando-se um prepolímero que posteriormente se faz reagir com os outros componentes para obter o polímero final [14].

O uso de prepolímeros como etapa intermédia na produção de poliuretanos apresenta várias vantagens em relação ao método de uma só etapa:

- Permite manter um melhor controlo da estrutura e das propriedades do polímero final. Através de uma simples mudança do extensor de cadeia, podem obter-se poliuretanos com propriedades finais diferentes, a partir do mesmo prepolímero;

- Os prepolímeros são tipicamente líquidos, o que facilita o seu manuseamento à escala Industrial;

- Quando se comparam com os sistemas em que se utiliza isocianato monomérico, os prepolímeros apresentam uma tensão de vapor inferior e consequentemente menor concentração residual na atmosfera fabril e portanto menores riscos toxicológicos.

- A viscosidade dos prepolímeros é superior à dos isocianatos monoméricos, o que permite uma melhor homogeneização quando se misturam com o polioliol e um maior controlo das propriedades reológicas quando se pretende baixar a viscosidade (fluidez).

- Permite um melhor controlo da temperatura porque o calor resultante das reacções exotérmicas de formação das ligações é libertado em duas etapas.

Os prepolímeros de poliuretano são usados em diversas áreas: produção de tintas e vernizes [92], adesivos [93, 94], vedantes [95], lacas [96] e elastómeros [97]. Utilizam-se sobretudo quando se pretende obter um maior controlo sobre as propriedades do polímero final, ou quando se deseja incorporar outros grupos funcionais, como sucede na formação de poli(uretano)ureias.

Na figura 1.27. apresenta-se a evolução do número de patentes publicadas nos últimos 25 anos, sobre prepolímeros de isocianato. Este aumento indica claramente um crescimento do interesse e relevância industrial que corresponde a um crescente número de aplicações.

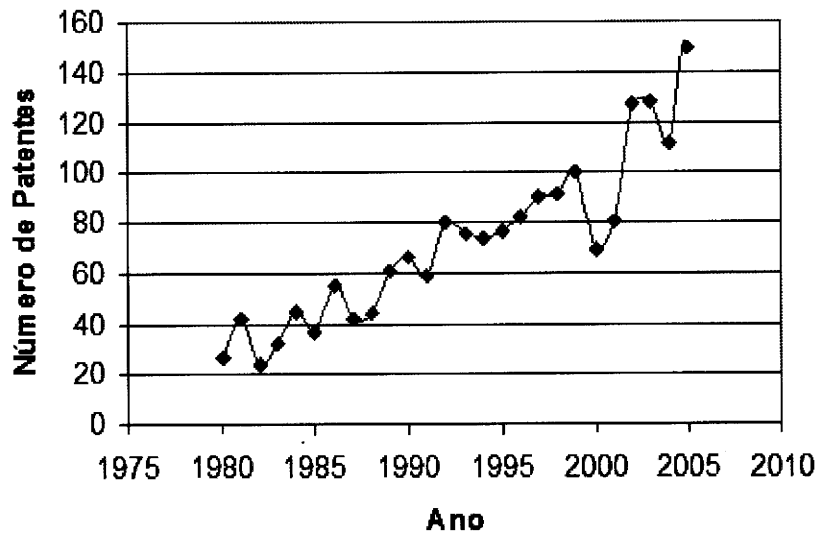


Figura 1.27 - Evolução do número de patentes publicadas entre 1980 e 2005, sobre prepolímeros de isocianato [98]

Dependendo da aplicação, o prepolímero deve apresentar propriedades diferentes. Um vedante, que consiste basicamente num elastómero com baixo módulo de elasticidade, é preparado usando polióis de elevado peso molecular e deverá ter um grau de ligações cruzadas reduzido. No entanto, para obter espumas rígidas, devem-se utilizar poliisocianatos e polióis de elevada funcionalidade, de forma a obter-se uma estrutura fortemente reticulada [88].

1.2.3 Aspectos particulares da produção de prepolímeros de isocianato terminal

Os prepolímeros cujas cadeias terminam com grupos isocianato (-NCO) são preparados por reacção de um polioliol com um excesso de um di- ou poliisocianato. Também é possível a preparação de prepolímeros terminados em grupos hidroxilo (-OH) se se usar uma proporção molar [NCO]/[OH] inferior a 1. A figura 1.26. representa a reacção de formação de um prepolímero usando um diisocianato e um diol, numa proporção molar [NCO]/[OH] igual a 2. Nos casos em que é imprescindível uma percentagem baixa de isocianato monomérico, o excesso de isocianato pode ser eliminado por destilação ou extracção [21].

Os prepolímeros de poliuretano são pouco estáveis devido à presença de grupos NCO livres, passíveis de participar em reacções secundárias (ver capítulo 1.2.4). Quando se trata de escolher as matérias-primas e de proceder à preparação do prepolímero,

deve considerar-se a sua instabilidade e arranjar procedimentos que a minimizem. Assim, no caso dos polióis, por se tratarem de compostos fortemente higroscópicos, é necessário secá-los antes da preparação do prepolímero, ou garantir que a quantidade de água presente nestes não excede os 0,1% em peso. A possível água absorvida durante o período de armazenagem deverá ser eliminada para prevenir a formação de ureia que poderia desestabilizar o prepolímero.

Um problema adicional do uso de poliésteres na produção de prepolímeros é a presença de contaminantes de carácter básico, normalmente catalisadores da reacção de formação do poliéster, como por exemplo hidróxido de potássio. Estes contaminantes podem actuar como catalisadores de reacções cruzadas do prepolímero. Um procedimento comum para evitar este tipo de efeito é o ajuste prévio do pH do polioliol com ácidos relativamente fortes, até conseguir a sua neutralização [89].

Os isocianatos contêm normalmente resíduos ácidos que podem compensar a basicidade residual do polioliol. É adicionado com frequência, cloreto de benzoílo ao isocianato, para aumentar a sua acidez. A adição deste composto também pode ser efectuada para melhorar a estabilidade do polímero final [89].

Para evitar problemas de estabilidade e de polimerização prematura, opta-se frequentemente por preparar o prepolímero na ausência total de catalisador [89]. Nos quasi-prepolímeros destinados à produção de espumas de poliuretano, o catalisador mais utilizado é o 2,2'-dimorfolinadietiléter (DMDEE), referido na literatura como um catalisador da reacção do grupo isocianato com a água, que proporciona uma grande estabilidade aos prepolímeros com grupos NCO livres [71, 99]. O DMDEE apresenta também reduzida volatilidade, baixa toxicidade e não catalisa a hidrólise das espumas de poliéster [100]. Este composto pertence ao grupo das oligoxietilenaminas. Uma parte significativa dos compostos deste grupo apresentam uma tendência a catalisar preferencialmente a formação de ureia em relação ao uretano, devido à sua capacidade para formar aductos com as moléculas de água [71].

Foram realizados esforços para melhorar as propriedades catalíticas do DMDEE ou para desenvolver outro catalisador com melhores propriedades [101]. O dimorfolinopolietilenoglicol é usado por alguns produtores de espumas monocomponente. Este composto permite retardar a formação do filme superficial e facilitar a cura da espuma que se encontra entre o filme superficial e o substrato [102].

1.2.4 Estabilidade dos prepolímeros

Os prepolímeros de poliuretano são relativamente pouco estáveis e têm um período de armazenagem limitado, entre 6 e 12 meses [21]. Devido à existência de grupos NCO livres, existe a possibilidade de que ocorram reacções secundárias que podem levar a uma polimerização prematura, à reticulação da estrutura e a um aumento da viscosidade.

Podem classificar-se as reacções secundárias em dois grupos diferentes: reacções do grupo isocianato com compostos contendo hidrogénios activos como uretano ou ureia (formação de alofanato e biureto, respectivamente), e reacções entre compostos contendo grupos isocianato (dimerização, trimerização e formação de uretaniminas). Estas reacções estão representadas nas figura 1.28. e figura 1.29. respectivamente.

A formação de alofanato e biureto resulta da reacção do grupo NCO com a ligação uretano e ureia respectivamente, e contribuem para a ramificação da estrutura polimérica. Estas reacções são reversíveis apenas a temperaturas muito elevadas e ocorrem rapidamente a temperaturas superiores a 100 °C e à temperatura ambiente a velocidade reduzida, quando não estão catalisadas [26]. Catalisadores como o naftenato de cobalto ou de chumbo podem levar à formação de alofanato à temperatura ambiente. A formação de alofanato e biureto são usualmente reacções indesejáveis na produção de prepolímeros, mas, em algumas aplicações, podem conduzir a uma melhoria das propriedades (i.e. reticulação adicional da estrutura polimérica, aumento do módulo e da resistência ao ataque químico).

A dimerização de isocianatos (formação de uretediona) é mais frequente em isocianatos aromáticos que alifáticos, devido à sua maior reactividade. A uretediona é pouco solúvel e costuma precipitar no seio do isocianato ou do prepolímero. A formação de uretediona é uma reacção reversível. Através de aquecimento, a uretediona dissocia, recuperando-se o isocianato inicial [103].

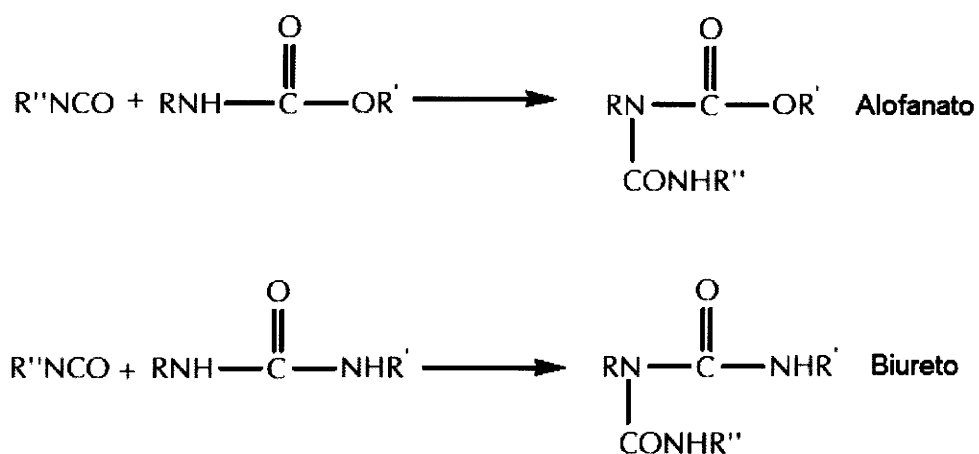


Figura 1.28 - Reacções de formação de alofanato e biureto

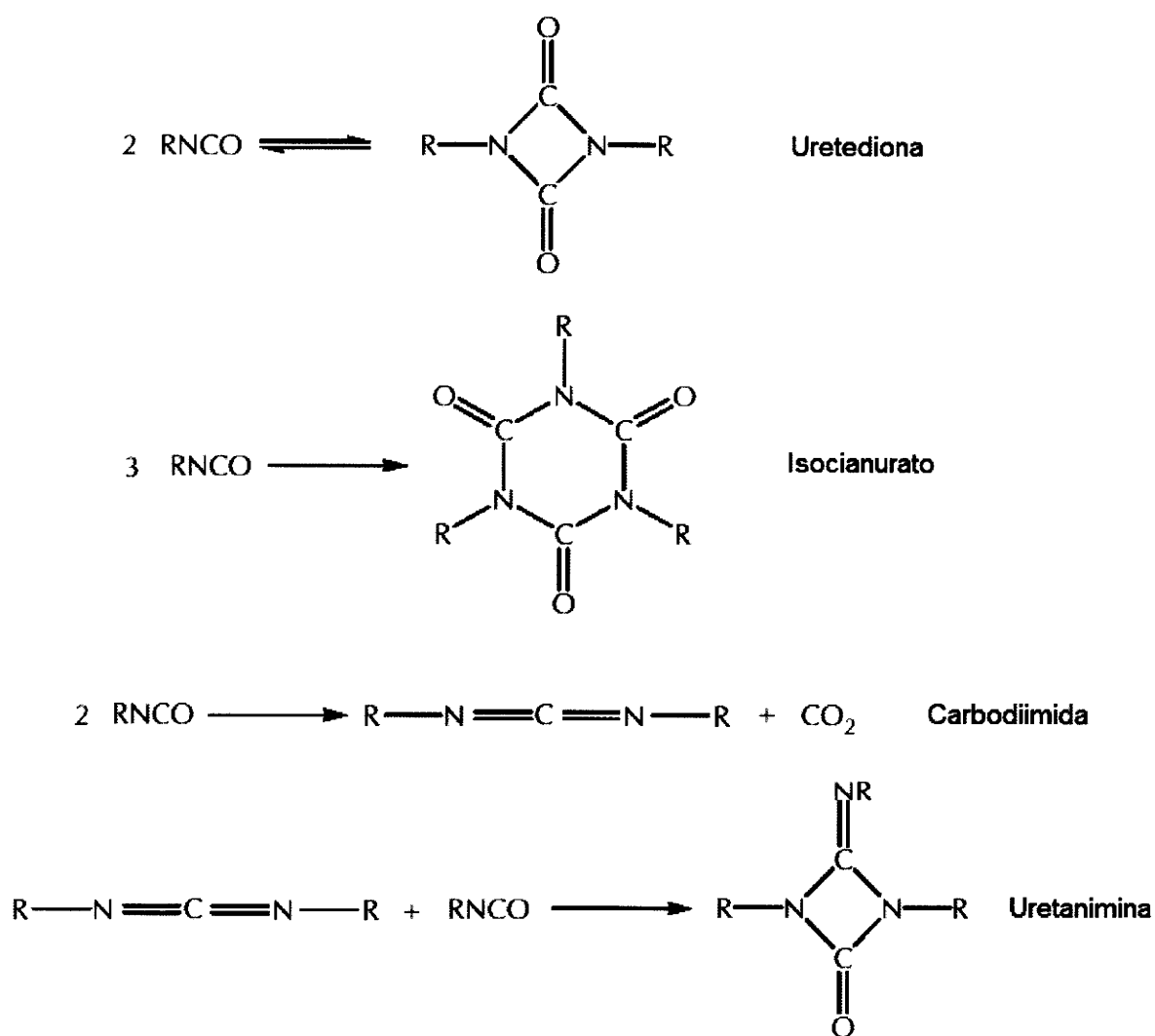


Figura 1.29 - Reacções de formação de uretediona, isocianurato, carbodiimida e uretanimina

A trimerização do isocianato é uma das reacções mais importantes na produção de espumas rígidas. A formação de isocianurato é irreversível e os trímeros são estáveis a temperaturas superiores a 200°C. Esta reacção ocorre em presença de catalisadores específicos como hidróxidos e carboxilatos de metais alcalinos (por ex. acetato de potássio). A contaminação dos polióis com metais alcalinos procedentes do processo de produção, mesmo que seja em concentrações residuais (5 ppm), pode catalisar a formação da estrutura isocianurato.

As carbodiimidias resultam da dimerização de isocianatos com libertação de dióxido de carbono. A sua obtenção é possível submetendo o isocianato a temperaturas elevadas ou através da adição de catalisadores fosforados à temperatura ambiente [104]. As carbodiimidias podem continuar a reagir com isocianato para formar uretaniminas, importantes na produção do MDI polimérico.

A adição de pequenas quantidades de derivados de ácidos de Lewis continua a ser uma das técnicas mais usadas para estabilizar prepolímeros de poliuretano. No caso de prepolímeros preparados com polieter, adiciona-se cerca de 0,03% de cloreto de benzoílo de forma a controlar a reacção e a evitar reacções secundárias indesejáveis [14]. A acetilacetona é também usada como estabilizador devido à sua capacidade para formar acetilacetatonatos com metais residuais procedentes de impurezas. Estes aductos catalisam preferencialmente a formação da ligação uretano reduzindo a possibilidade de ocorrerem reacções secundárias [105, 106].

1.2.5 Processo de reticulação dos prepolímeros

A etapa de “cura” do prepolímero consiste na reacção dos grupos isocianato livres com compostos contendo hidrogénios activos.

Os processos mais comuns são a reacção com um álcool ou uma amina de baixo peso molecular (extensor de cadeia), ou com a humidade atmosférica, resultando na formação de ligações uretano e ureia (figura 1.30).

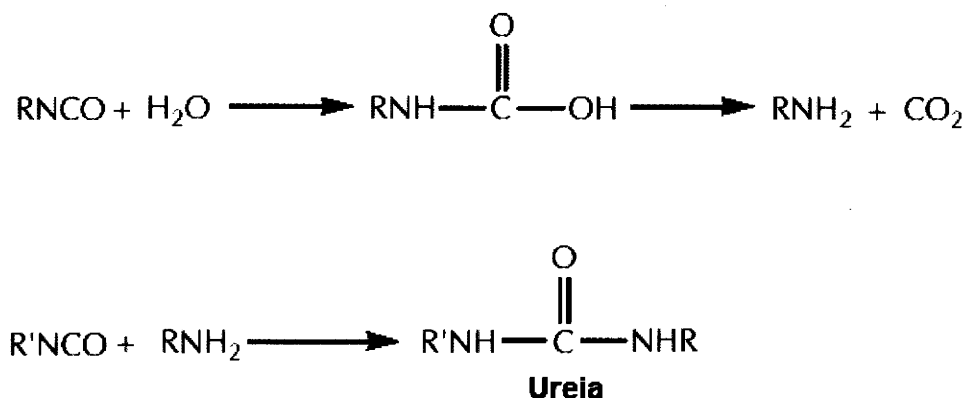


Figura 1.30 - Formação de ureia

A reacção do grupo NCO com a água ocorre em duas etapas, primeiro a formação de uma amina com libertação de dióxido de carbono, seguido da reacção da amina intermediária com o NCO residual para formar grupos ureia.

Geralmente, é preferível o uso de aminas em relação aos álcoois, uma vez que reagem mais rapidamente com os grupos isocianato e permitem obter polímeros com melhores propriedades (menor termoplasticidade) [21].

Em aplicações onde a formação de bolhas de dióxido de carbono é indesejável, como revestimentos ou vernizes, os prepolímeros são curados com cetiminas ou oxazolidinas. As cetiminas são compostos que resultam da reacção de aminas primárias com cetonas, enquanto que as oxazolidinas se obtêm através da reacção entre uma hidroxiamina e um aldeído [107]. Na presença de humidade, estes compostos hidrolisam, recuperando-se a amina que pode reagir com os grupos isocianato, formando ligações ureia e actuando como extensor de cadeia [88, 108].

1.2.6 Relação estrutura-propriedade dos prepolímeros de poliuretano

Apesar da crescente importância dos prepolímeros de poliuretano, a informação publicada referente à relação entre composição e as propriedades do prepolímero é relativamente escassa e quase toda relativa a prepolímeros de baixo teor de isocianato livre. Nos seguintes subcapítulos descrevem-se as relações mais interessantes encontradas na bibliografia.

1.2.6.1 Estrutura e viscosidade

A viscosidade do prepolímero é um parâmetro importante no processo e depende da natureza do isocianato e da quantidade de isocianato livre. Prepolímeros com uma percentagem de isocianato livre superior apresentam uma menor viscosidade devido a terem um peso molecular médio menor e ao efeito solvente causado pelo isocianato em excesso. O uso de meta-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI) permite obter prepolímeros de baixa viscosidade devido ao impedimento estereoquímico do grupo isocianato, que impede a formação de ligações alofanato, mesmo a temperaturas superiores a 100 °C [26].

O uso de dióis permite preparar prepolímeros com viscosidade mais baixa que com polióis de funcionalidade superior. Em muitas aplicações, costuma-se utilizar prepolímeros baseados em misturas de dióis e trióis, para reduzir a viscosidade. Para uma determinada percentagem de isocianato livre, o aumento do diol em relação ao triol leva a um menor peso molecular médio e consequentemente a uma viscosidade mais baixa [109].

1.2.6.2 Efeitos da estrutura na reactividade

A reactividade do prepolímero depende do tipo de isocianato utilizado. Os prepolímeros preparados com MDI são mais reactivos e mais viscosos que os preparados com TDI ou IPDI [26]. A reactividade do prepolímero depende também da quantidade de isocianato livre presente e em geral, os prepolímeros com menor quantidade de isocianato livre são mais reactivos [19]. Este efeito foi observado seguindo o processo de cura não catalisado de prepolímeros com a humidade, através da medida de propriedades dieléctricas [110].

1.2.6.3 Estrutura e propriedades adesivas

Os prepolímeros de isocianato têm uma grande aplicação na produção de aglomerados de madeira e na união de superfícies metálicas. A origem da excelente adesão dos prepolímeros aos metais resulta da interacção entre o grupo isocianato e os óxidos e hidróxidos metálicos presentes na superfície do metal [111]. Um estudo de adesivos reactivos de poliuretano contendo óleo de rícino, revelou que a adesão à madeira tende a aumentar com a quantidade de isocianato livre até um determinado valor crítico, a partir do qual a rigidez é mais significativa e a adesão diminui. Por outro lado, o aumento da densidade de ligações cruzadas através do uso de polióis de menor

peso molecular aumenta a adesão [90]. Sem dúvida, a humidade é um factor importante no grau de adesão obtido.

Os prepolímeros de poliuretano destinam-se normalmente a aplicações à temperatura ambiente, pelo que na sua formulação se utilizam polióis que não cristalizam a esta temperatura, habitualmente polióis de polióxido de propileno.

A formação de uma estrutura celular como consequência da produção de dióxido de carbono pode contribuir para a redução da resistência da colagem. No entanto, a aplicação destes adesivos no enchimento de pequenos buracos pode ser uma vantagem. A minimização da formação de espuma da união pode ser obtida usando prepolímeros de baixa viscosidade, preparados a partir de polióis difuncionais com baixo valor de T_g , juntamente com uma baixa velocidade do processo de cura e a adição de produtos com efeito anti-espuma [34].

1.2.7 Sistemas de produção

- **Sistema prepolímero**

Neste caso todos os componentes são misturados pelo fabricante de matérias-primas, fazendo-se reagir o polioliol com o isocianato em largo excesso obtendo-se um prepolímero de peso molecular médio com grupos terminais isocianato. Este prepolímero e um extensor de cadeia de baixo peso molecular são posteriormente misturados e feitos reagir pelo utilizador. Os extensores de cadeia normalmente usados são dióis que reagem com os grupos isocianatos terminais do prepolímero dando origem ao poliuretano como se pode ver representado na figura 1.31. [92, 112].

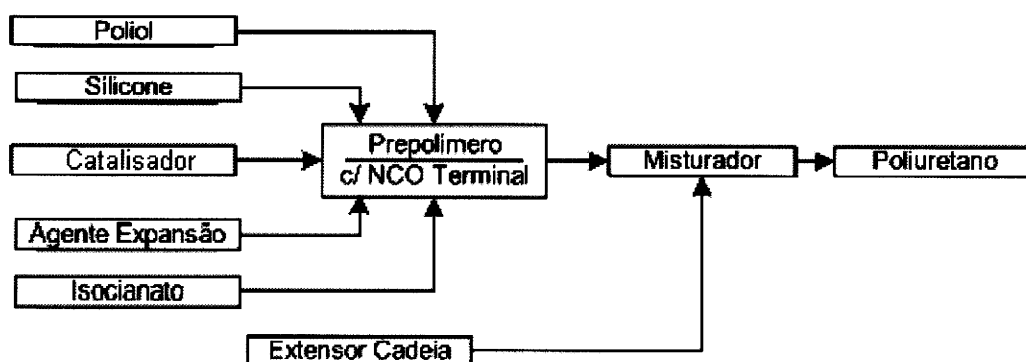


Figura 1.31 - Representação esquemática do sistema de prepolímero.

• Sistema quasi-prepolímero

Neste caso o produtor de matérias-primas faz reagir previamente parte do polioli com o isocianato obtendo-se um prepolímero com grupos isocianatos terminais e mistura o resto do polioli com todos os outros componentes formando um sistema.

Estes dois componentes são posteriormente misturados pelo utilizador reagindo o polioli do sistema com os grupos terminais do prepolímero dando origem ao poliuretano [93, 94, 112].

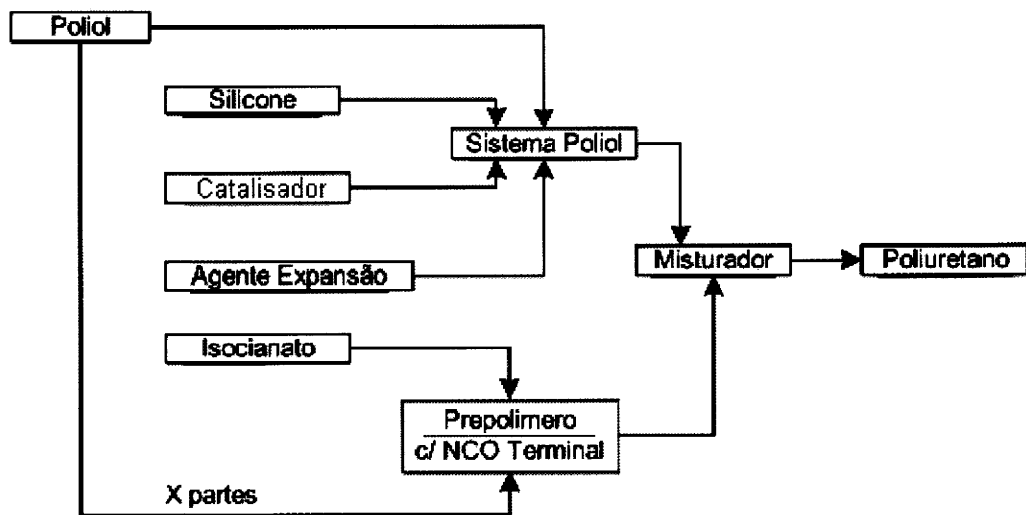


Figura 1.32 - Representação esquemática do sistema quasi-prepolímero.

1.2.8 Aditivos

Além dos poliisocianatos e dos polióis, que são as matérias-primas principais dos poliuretanos pode utilizar-se uma grande variedade de produtos químicos para controlar ou modificar, tanto a reacção de formação de poliuretanos, como as propriedades finais do material. Estes aditivos incluem catalisadores, inibidores, extensores de cadeia, formadores de ligações cruzadas (reticulantes), agentes de expansão, tensioactivos, retardantes de chama, corantes, pigmentos e cargas.

1.2.8.1 Estabilizadores e inibidores

Os inibidores mais utilizados são ácidos de Bronsted ou de Lewis, que retardam o ataque nucleófilo ao grupo carbonilo do grupo isocianato. Os inibidores mais comuns são o ácido clorídrico anidro, acetilacetona, cloreto de benzoílo e o ácido p-tolueno sulfónico, que são usados em teores da ordem de partes por milhão em relação ao grupo

isocianato (NCO). Estes aditivos são particularmente importantes na tecnologia de produção de prepolímeros [106].

1.2.8.2 Agentes de expansão

As espumas de poliuretano utilizam para além dos isocianatos, polióis, e demais aditivos, agentes de expansão necessários para obtenção da estrutura celular. Os agentes de expansão mais utilizados são a água, que reage com os isocianatos formando dióxido de carbono e outros agentes de expansão auxiliares (AEAs), que são compostos com baixa Temperatura de ebulição que são volatilizados pelo calor libertado durante a reacção. Com o aumento da convicção de que os cloro-fluoro-carbonetos (CFCs) são responsáveis pela destruição da camada de ozono terrestre [113-115], têm sido estudadas alternativas tendo-se em conta a toxicidade, inflamabilidade, impacto ambiental, custo e propriedades físicas [21, 113, 116-125].

1.2.8.3 Tensioactivos

Os tensioactivos são aditivos essenciais no fabrico da maioria dos poliuretanos celulares. Os tensioactivos são particularmente importantes no fabrico de espumas de poliuretano assegurando um conjunto de funções: redução da tensão superficial, emulsão dos ingredientes menos compatíveis da formulação, promoção da nucleação das bolhas de ar durante a mistura dos reagentes, estabilização da espuma em crescimento permitindo a redução da espessura das paredes das células e contrabalançar o efeito instabilizante de qualquer sólido adicionado ou formado durante a reacção (por exemplo, poliureias precipitadas durante a reacção de formação da espuma flexível convencional) [126, 127].

Os tensioactivos são moléculas que têm características estruturais que lhes permitem compatibilizar líquidos e gases com propriedades diferentes. Tipicamente, uma parte da estrutura do tensioactivo tem afinidade pela fase apolar (hidrofóbica) e a outra possui afinidade para fase polar (hidrofílica). As moléculas de tensioactivos orientam-se na interface das duas fases. Na formação da espuma flexível de poliuretano o tensioactivo de silicone actua em quatro etapas distintas: dispersão dos reagentes, nucleação, estabilização e no processo de abertura da célula da espuma. Todas estas funções têm grande impacto e afectam as propriedades mecânicas bem como a tipologia da espuma final. A presença de tensioactivos tem as seguintes incidências nas etapas de mistura, vazamento e crescimento da espuma:

1) Emulsão das diferentes substâncias químicas e respectiva mistura com o ar, diminuindo a tensão superficial do sistema o que facilita a mistura e distribuição do ar;

2) Emulsão / compatibilização dos componentes da mistura reaccional;

3) Controlo do escorrimento da fase líquida nas paredes da célula, prevenindo a coalescência durante o crescimento da espuma.

Os primeiros sistemas à base de poliéster utilizavam um ou mais tensoactivos orgânicos, normalmente do tipo não iónico [128, 129]. Algumas espumas flexíveis de poliéster de baixa densidade e semi-rígidas, podem ser produzidas usando tensoactivos tais como os etoxilatos de álcoois gordos resultantes da policondensação de óxido de etileno com ácidos gordos e copolímeros em bloco do óxido de etileno e/ou do óxido de propileno.

Para o fabrico de espumas de poliéster é mais frequente utilizar agentes tensoactivos que contêm grupos ácidos sulfónico (por exemplo o sal de sódio do ácido ricinoleico sulfonado). No entanto, actualmente, as espumas flexíveis e também alguns tipos de espuma rígida são produzidas com o emprego de tensoactivos a base de silicone ou organosiloxanos. Os primeiros tensoactivos de silicone usados na produção de espumas de PU foram os poli(dimetilsiloxanos) (PDMS) e poli(fenilmetilsiloxanos). Estes tensoactivos ainda são de importância em alguns sistemas de espumas flexíveis e semi-flexíveis, porém a maioria das espumas de baixa densidade é produzida utilizando copolímeros de PMDS-poliéster (figura 1.33.) desenvolvidos especialmente para este tipo de formulações [130].

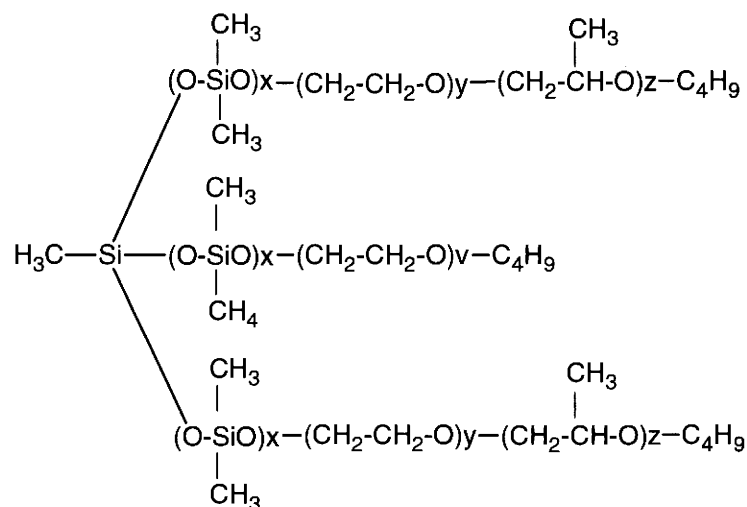


Figura 1.33 - Exemplo de uma estrutura de tensoactivos de silicone com segmentos estruturais de poliéster

- **Escolha do tensioactivo de silicone**

Para satisfazer as necessidades da formulação de poliuretano e da técnica de transformação, estão disponíveis tensioactivos com diferentes estruturas. Os fabricantes de tensioactivos de silicones produzem diferentes estruturas fazendo variar o comprimento da cadeia hidrofóbica do PDMS, bem como o número, o tamanho e a composição das cadeias hidrofílicas produzidas com óxido de etileno (EO) / óxido de propileno (PO). A estrutura poliéter é terminada por um grupo funcional alquilo para assegurar a boa mobilidade do tensioactivo.

Tabela 1.5 Características gerais dos tensioactivos de silicone

TIPO DE ESPUMA FLEXÍVEL	CONVENCIONAL	ALTA RESILIÊNCIA	POLIÉSTER
% de polidimetil siloxano	15 – 35	50 - 100	3 – 30
% de EO no segmento poliéter	35 – 55	0 - 100	75 – 100
Peso molecular	5.000 - 35.000	500 - 1500	500 – 1500
Grupo terminal na cadeia do poliéter	OR*	Cl, CN, OR**, OH	OR, OCOOH

* R = CH₃; C₄H₉COCH₃ - ** R = CH₃; C₄H₉

Alterando a estrutura do tensioactivo de silicone, este pode ser utilizado em diferentes aplicações. Um maior teor de poliéter e conteúdo de EO mais alto na cadeia do poliéter aumentam a solubilidade da água na formulação. Uma cadeia de poliéter mais longa aumenta a estabilidade da espuma bem como uma cadeia de polidimetil siloxano longa aumenta a estabilidade. As espumas de poliéter em bloco convencionais são difíceis de estabilizar (mesmo com catalisadores de polimerização de estanho) devido à baixa reactividade do polioliol com 80-100% de grupos hidroxilos secundários. Isto significa que quantidades significantes de agentes de expansão são formadas antes da rede do poliuretano estar minimamente completa. Durante o processo, a massa reaccional expande rapidamente, e a espuma ascendente necessita sustentar seu próprio peso, enquanto a resistência mecânica da estrutura celular é ainda insuficiente e a viscosidade relativamente baixa. Neste caso, o tensioactivo tem que estabilizar a espuma por períodos de tempo relativamente longos, enquanto a reacção de polimerização vai progredindo. Por conseguinte, sistemas de poliéter convencionais

necessitam de boa estabilidade e boa tolerância do processo, o que se consegue utilizando siloxanos de peso molecular alto, com cadeias poliéter de alto peso molecular, com alto teor de blocos de polietileno glicol. Os tensoactivos empregados no fabrico de espumas de poliéter flexíveis convencionais têm peso molecular alto (20.000 a 80.000 g) com cadeias de poliéter relativamente longas com um conteúdo de polipropileno glicol mais elevado.

Os sistemas de polioliol-poliéster são em geral mais reactivos e estáveis do que os sistemas de polioliol-polieter convencionais, e necessitam de tensoactivos de silicone de peso molecular mais baixo. Neste caso pretende-se que o tensoactivo estabilize uma estrutura celular regular, através de um bom emulsionamento do ar e demais componentes. As espumas flexíveis de poliéster necessitam assim de tensoactivos de mais baixa actividade, com peso molecular que varia de 500 a 1.500 g com cadeias de poliéter mais curtas.

Os sistemas de poliuretano ditos de alta resiliência (HR) são estáveis devido à alta reactividade dos polióis e à presença de reticulantes. Neste caso, o ponto crítico é a abertura da célula e sua estrutura, mais do que a estabilidade. Geralmente são utilizados tensoactivos de silicone com estrutura de polidimetil siloxano de baixo peso molecular e cadeias de polieteres também de baixo peso molecular. Tipicamente os tensoactivos utilizados em espumas flexíveis moldadas têm estruturas com peso molecular que varia de 300 a 1.500 g . Na tabela 1.5. resumem-se as características de diferentes estruturas de tensoactivos de silicone para espumas flexíveis de poliuretano.

Os tensoactivos de silicone para espumas rígidas têm um maior efeito de tensão superficial que os utilizados para espumas flexíveis. Neste caso utilizam-se estruturas com pesos moleculares variando de 1.500 a 15.000 g , com cadeias hidrofílicas de poliéter, predominantemente de polióxido de etileno, pendentas na estrutura hidrofóbica do PDMS [131-133]. Dependendo do tipo de estrutura, o poliéter siloxano diz-se hidrolisável (figura 1.34.) ou não hidrolisável (figura 1.35.).

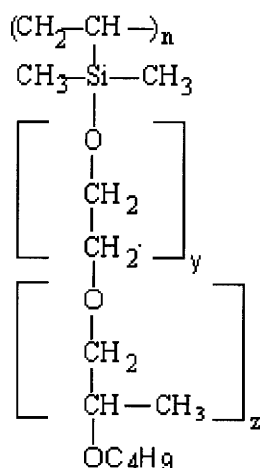


Figura 1.34 - Tensioactivo de silicone hidrolisável
(presente na ligação Si-O-CH₂)

Os tensioactivos à base de silicones/poliéter podem ser classificados em dois grupos, dependendo do tipo de ligação entre a cadeia do poliéter e a do polidimetil siloxano. Se a ligação é entre os átomos de Si do silicone e um átomo de carbono do poliéter, o tensioactivo é não hidrolisável (ligação Si-C) (figura 1.35).

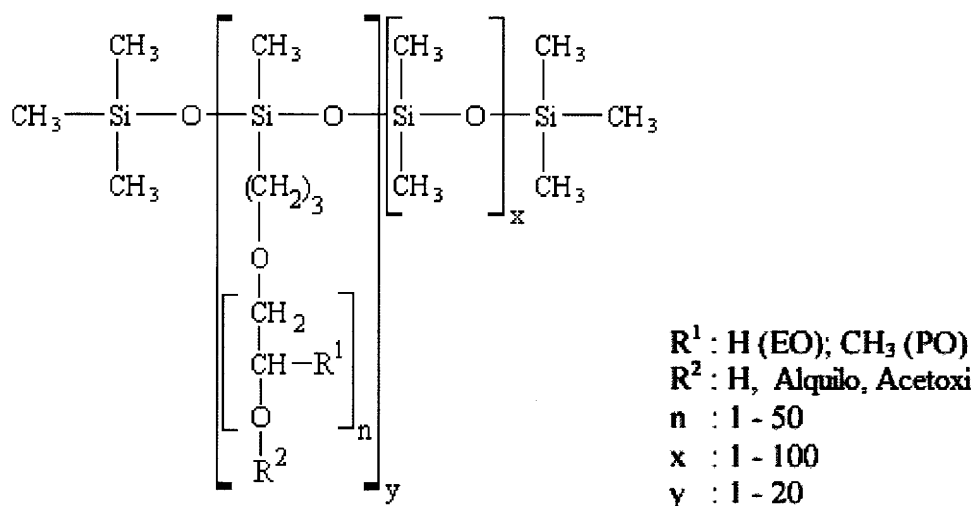


Figura 1.35 - Tensioactivo de silicone não hidrolisável (ligação Si-C)

As estruturas dos silicones não hidrolisáveis são hidroliticamente mais estáveis tanto em meio básico amínico quanto em condições ligeiramente ácidas. Por outro lado, se a ligação é entre os átomos de Si do silicone e o O do poliéter, o tensioactivo é

hidrolisável (ligação Si-O-CH₂) (figura 1.34). Estes tensioactivos são no entanto estáveis em soluções aquosas por períodos relativamente longos (alguns meses), sob condições neutras ou ligeiramente ácidas. No entanto, ácidos fortes, ácidos de Lewis e bases promovem facilmente a quebra da ligação oxigénio-carbono do grupo Si-O-CH₂. O poder de estabilização da espuma das ligações Si-C e Si-O-CH₂ é semelhante. No entanto quando são armazenadas misturas de silicones com aminas terciárias e água por longos períodos de tempo, pode ocorrer hidrólise da ligação Si-O-CH₂, perdendo o tensioactivo após hidrólise, as suas propriedades de estabilizante de espuma.

1.2.8.4 Abridores de célula

Em algumas espumas de poliuretano é necessário adicionar “abridores de célula” para evitar a contracção após o arrefecimento. Os aditivos usados incluem agentes anti-espuma que podem ser de diferentes tipos: óleos de silicone, sólidos finamente divididos, hidrocarbonetos fluorados, óleos parafínicos, ácidos gordos de cadeia longa, e certos polióis poliéter com alto teor de segmentos de polióxido de etileno.

1.2.8.5 Outros aditivos

Na tecnologia dos poliuretanos e prepolímeros são utilizados ainda outros aditivos, cuja relevância para o presente trabalho é relativamente reduzida, pelo que se optou por descrever a respectiva aplicabilidade no Anexo 2.

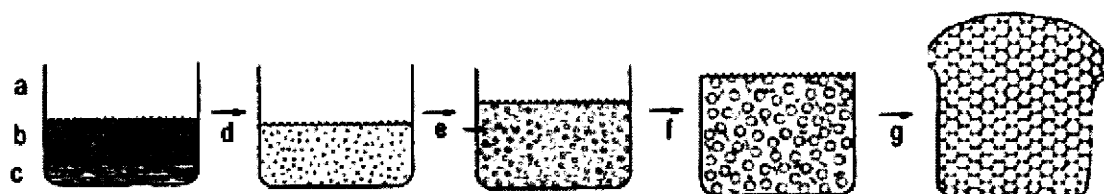
1.2.9 Espumas rígidas

As espumas rígidas de poliuretano possuem estrutura rígida altamente reticulada, responsável pelas suas propriedades mecânicas. Possuem estrutura com células fechadas, que contribui também para a rigidez da espuma. Além disso, a condutividade térmica do gás retido nestas células fechadas é o factor preponderante nas propriedades isolantes da espuma. O mecanismo de formação das espumas rígidas de poliuretano envolve diferentes reacções químicas, que ocorrem desde as etapas de nucleação até o crescimento final da espuma.

- ***Dispersão dos reagentes***

O primeiro passo no processo de produção de espuma de poliuretano consiste em compatibilizar os vários componentes da mistura reaccional, alguns dos quais são imiscíveis entre si. O tensioactivo de poliéter-silicone é solúvel nos componentes

principais bem como nos oligómeros que se formam, funcionando como emulsionante e promovendo uma mistura eficiente [130]. O grau de compatibilização do tensoactivo depende do teor de estruturas de silicone e poliéter da respectiva estrutura, e do teor de segmentos de polióxido de etileno e polióxido de propileno na cadeia lateral do poliéter. Mais poliéter no tensoactivo e mais cadeias derivadas de óxido de etileno no poliéter formam copolímeros com maior solubilidade em água. O bom emulsionamento da mistura reagente contribui para uma melhor fluidez, e também permite aumentar o teor de agente de expansão, resultando em espumas com densidades mais baixas. A obtenção de espumas flexíveis de baixa densidade em molde aberto é particularmente difícil devido aos altos teores de água e cloreto de metileno utilizados. A utilização de dióxido de carbono líquido como agente de expansão na produção de espumas flexíveis é possível mas requer uma formulação cuidadosamente ajustada, já que a vaporização é extremamente rápida quando a mistura reagente é vertida no molde à pressão atmosférica. Ambas as tecnologias requerem um emulsionamento muito eficiente, devido aos altos teores de agentes de expansão pouco compatíveis utilizados, sendo também necessário no processo de formação de espuma, uma estabilização da espuma líquida em dilatação.



Legenda:

- | | |
|-------------------------|---|
| a) ar; | e) difusão do dióxido de carbono e formação de células; |
| b) fase poliíol; | f) crescimento das células (aproximadamente esféricas); |
| c) fase isocianato; | g) crescimento das células poligonais. |
| d) mistura e nucleação; | |

Figura 1.36 - Representação esquemática das etapas de nucleação e crescimento da espuma de poliuretano

• **Nucleação**

A nucleação é a primeira etapa que ocorre imediatamente após a mistura dos componentes num agitador mecânico ou por choque. Minúsculas bolhas de ar retido na

mistura reagente, ou injectado na cabeça misturadora, são responsáveis pela nucleação. A etapa que segue a nucleação é o crescimento das bolhas, que pode ser por difusão do dióxido de carbono formado, ou pela difusão dos agentes de expansão auxiliares volatilizados pelo calor da reacção. O formato dodecaédrico típico das células da espuma é formado quando as bolhas em crescimento se tocam. Nesta etapa, a estabilização por tensoactivos é indispensável uma vez que a formação de estrutura polimérica reticulada ainda não está completa.

As bolhas de ar são introduzidas durante a etapa de mistura dos reagentes. Na ausência de qualquer tensoactivo o volume de ar introduzido seria muito pequeno. As bolhas seriam poucas e grandes e sem a influência estabilizante do tensoactivo ocorreria coalescência. As células da espuma final estão presentes como microbolhas de ar antes da espuma começar a crescer. O número e tamanho de bolhas de ar retidas na mistura reagente são determinados pela energia mecânica fornecida no processo de mistura pelo vortex formado e pela tensão interfacial que resulta da presença do tensoactivo. A tensão superficial do tensoactivo aumenta a estabilidade de microbolhas de ar misturado aos reagentes e diminui a tendência para coalescência de bolhas. Isto resulta em espuma com células de pequena dimensão, e muito uniforme [14].

- ***Crescimento das bolhas***

Vários mecanismos conduzem ao crescimento das células:

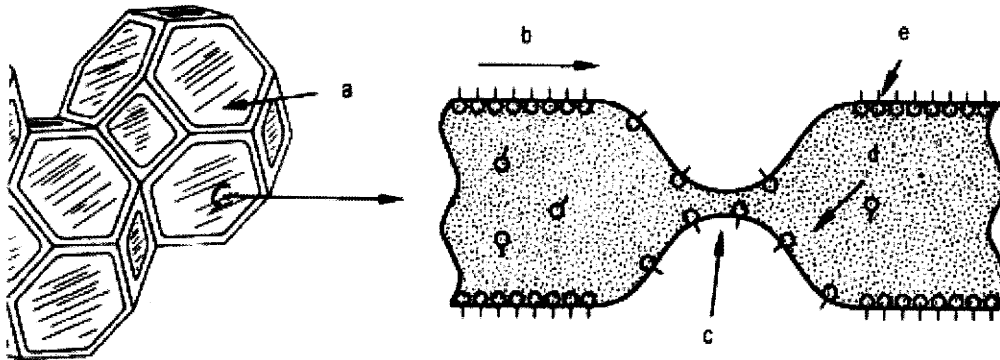
1) Difusão do gás recém-formado para as bolhas existentes. A reacção entre água e isocianato produz dióxido de carbono. Simultaneamente, o calor de reacção vaporiza o agente de expansão auxiliar (quando presente). Muito rapidamente a fase líquida torna-se sobressaturada em gás. A partir deste momento, o gás dissolvido começa libertar-se da solução. Porém, um número limitado de bolhas de ar (interface ar-líquido) limita a transferência de massa pela qual o gás se difunde do líquido para a bolha de ar;

2) Expansão do gás nas bolhas devido ao calor de reacção;

3) Difusão do gás de bolhas menores para as bolhas maiores. Uma menor tensão superficial favorece a redução da diferença de pressão entre bolhas de tamanho diferente. Isto diminui a difusão promovendo um tamanho médio de célula menor, e uma distribuição de tamanho de células mais uniforme.

- ***Coalescência das células***

A coalescência das bolhas ocorre quando a camada líquida que separa duas bolhas é rompida. Este fenómeno está relacionado à estabilidade das bolhas.



Legenda:

- a) janela intacta da célula
- b) transporte superficial

- c) área delgada com perigo de ruptura
- d) transferência de massa
- e) moléculas de tensoactivo

Figura 1.37 - Diminuição da espessura da janela da célula que induz coalescência (representação esquemática) [26]

- **Estabilização**

Depois de formadas as bolhas da espuma, durante o crescimento devem ser estabilizadas até que as paredes e arestas da célula atinjam resistência estrutural suficiente devido à polimerização. Se ocorrer uma área, na parede entre duas bolhas, cuja espessura se torna excessivamente delgada, devido à temperatura e drenagem, pode ocorrer um rompimento da parede da célula. Este efeito pode propagar-se a outras células resultando em fissuras, ou colapso total da espuma. O tensoactivo funciona estabilizando ou reduzindo gradientes de tensão superficial (estabilizando as paredes das células, mesmo quando se tornam delgadas) permitindo à camada superficial difundir de áreas de baixa para aquelas de alta tensão superficial, e desta forma restabelecendo o equilíbrio mecânico da estrutura celular (figura 1.37).

- **Abertura das células**

Perto do final do crescimento das espumas de baixa densidade, as células aproximadamente esféricas da matriz da espuma tornam-se poliédricas. As faces quase planas destes poliedros são membranas finas mantidas pela rigidez estrutural das arestas do poliuretano. A drenagem devido à tensão superficial e a drenagem devido à

gravidade resultam na redução da espessura das arestas da espuma. Para evitar a contracção das espumas flexíveis em bloco ou moldadas, a drenagem do líquido a partir das paredes constituídas por filmes finos, deve terminar com o crescimento total da espuma para se assegurar homogeneidade da densidade e é necessário algum grau de polimerização para assegurar com que as arestas e a estrutura geral, resistam à pressão do gás expandido.

O processo de abertura das células é fundamental nos poliuretanos celulares de célula aberta tais como as espumas flexíveis e as semi-rígidas. Por outro lado, nas espumas rígidas de poliuretano, quando a polimerização atinge altas conversões, as células necessitam permanecer fechadas. As paredes da célula têm que resistir a pressão interna do gás, sem que ocorra coalescência ou ruptura das células por sobrepressão.

Nos processos de cura a quente para o fabrico de espumas flexíveis convencionais, é aceite a hipótese de que a abertura das células ocorre principalmente devido à rigidez resultante da formação de poliureias, ocasionando uma ruptura mecânica do filme entre as células. O tensioactivo de silicone actua modificando a dispersão das poliureias no polímero, controlando assim o teor de células abertas na espuma. Nos processos de cura a frio os polióis utilizados têm muito maior reactividade. Este facto, aliado à adição de agentes reticulantes que induzem a formação de ligações cruzadas conduz a uma morfologia diferente, na qual os segmentos de poliureia estão mais dispersos na massa reaccional. Devido a esta morfologia particular que resulta numa estrutura celular quasi-esférica e de uma forma geral, mais resistente, a abertura mecânica das células praticamente não ocorre. Sem um eficiente mecanismo de abertura das células, a espuma produzida sofrerá sempre contracção após a desmoldagem. Um método eficiente de conseguir a abertura das células consiste em utilizar a solubilidade do tensioactivo no polímero formado. Com a elevação da temperatura e aumento da polaridade, alguns tensioactivos tornam-se insolúveis e separaram-se do poliuretano. Neste ponto a concentração do tensioactivo é tal que ocorre a ruptura do filme [26, 130].

- **Expansão**

O gás gerado pela evaporação do agente de expansão auxiliar e/ou dióxido de carbono gerado pela reacção química entre o isocianato e a água, migra para os núcleos que foram formados durante a mistura. Durante esta fase, a espuma líquida é estável, e na maioria dos casos, não é necessária uma estabilização física adicional por um

tensioactivo. A forma das bolhas permanece esférica até o volume de gás alcançar aproximadamente 75% do volume total. A partir deste momento, que corresponde a uma densidade da ordem dos 250 kg/m^3 , o arranjo geométrico das bolhas na matriz líquida passa a apresentar-se aproximadamente hexagonal. Quando o volume de gás excede cerca de 80% do volume total, a espuma passa a apresentar uma morfologia poliédrica, onde as células são constituídas por arestas ligeiramente curvas e paredes delgadas.

O perfil da expansão das espumas pode ser monitorizado pela medida do seu tamanho, temperatura e viscosidade durante o seu crescimento (figura 1.38). A linha vertical representa o ponto de gel, o qual pode ser tomado como o tempo em que os primeiros tirantes poliméricos formados são expelidos da espuma. Neste momento, o crescimento da espuma está quase completo, enquanto a temperatura atingiu somente 50 a 70% do seu máximo.

Um endurecimento significativo ocorre ainda, como mostrado pela curva da viscosidade, a qual só pára de aumentar cerca de seis minutos depois. O crescimento da viscosidade devido à polimerização é acompanhado por um aumento simultâneo da temperatura. O resultado é um baixo perfil de viscosidade que permite a espuma escoar. Após o molde ter sido preenchido, o polímero necessita de um tempo de cura antes da desmoldagem.

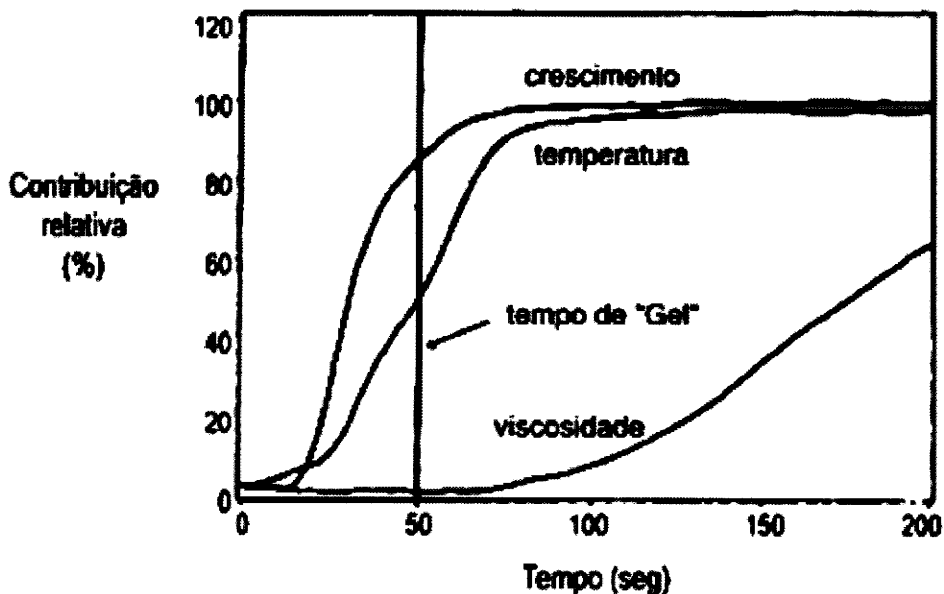


Figura 1.38 - Perfil da expansão de uma espuma rígida

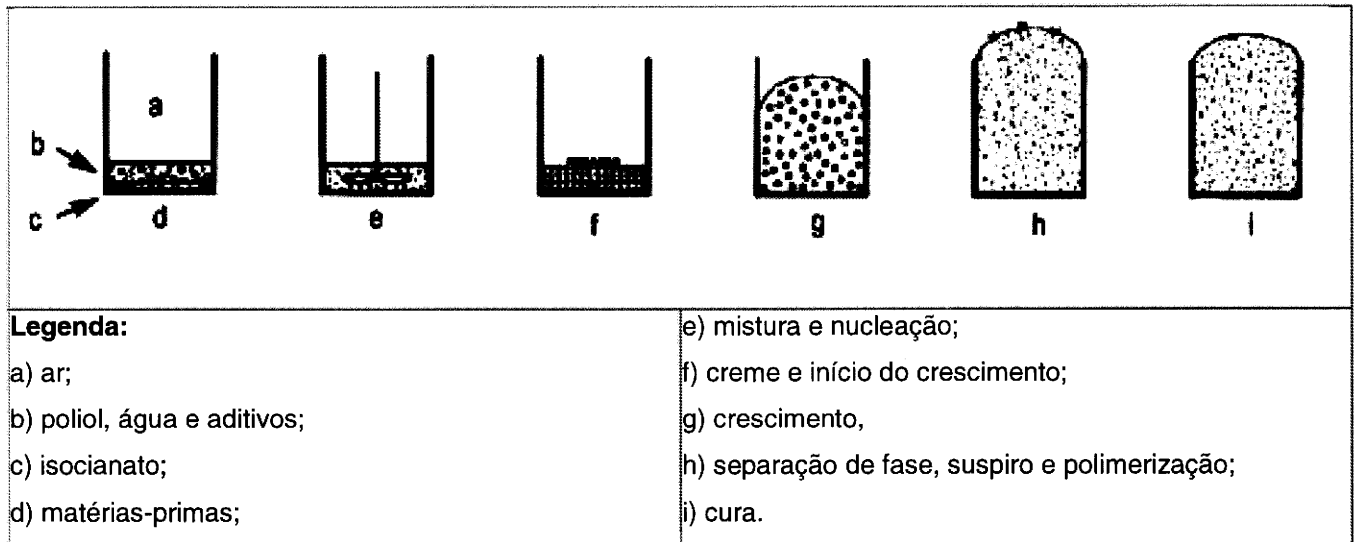


Figura 1.39 - Etapas de formação de espuma de poliuretano

Tabela 1.6 – Fenómenos que ocorrem durante as etapas de formação de espuma de poliuretano

Etapas	Mistura	Creme	Crescimento	Colapso	Cura e pós cura
Tempo	0	10 s		60 s	Horas a dias
Fenómenos físicos	Dispersão das bolhas e reagentes	Mudança de cor	Aumento da viscosidade	Abertura das células aumento do módulo	Aumento do suporte de carga
Fenómenos cinéticos	Colisões das moléculas	Reacção água + isocianato		Reacção polioliol + isocianato e aumento do peso molecular	Difusão
Morfologia		Expansão das bolhas	Formação dos domínios rígidos	Precipitação da poliureia	Ruptura da membrana das células

1.3 Engenharia de produto

Foi desenvolvido a partir de um projecto inicial de estrutura e posteriormente de forma iterativa, um sistema polimérico que cumpre varias características, tendo as suas

propriedades (viscosidade, teor de NCO livre, resistência, rigidez,...) que ser adaptadas de forma a que as propriedades finais da matriz de espuma polimérica formada, obedecem aos requisitos necessários para aplicação em construção civil, nomeadamente utilização dos prepolímeros de poliuretano desenvolvidos em fundações e consolidação de solos e em impermeabilização e vedação de infiltrações e fugas de água em estruturas de betão e alvenaria.

1.3.1 Utilização dos prepolímeros de poliuretano desenvolvidos em fundações e consolidação de solos.

Os prepolímeros de poliuretano são utilizados com grande eficácia na consolidação de solos e na construção de fundações por agregação do solo, sobretudo em zonas alagadas e abaixo do nível freático. O prepolímero de poliuretano é injectado sob pressão e vai, por mecanismos de percolação, preencher os espaços intergranulares do solo, actuando após polimerização como um ligante. O volume do solo até onde o prepolímero progrediu fica assim transformado num bloco monolítico que, face ao seu peso e resistência mecânica, pode constituir uma excelente fundação.

A porosidade do solo não é toda preenchida pelo líquido, mas após polimerização, o CO₂ que se forma (que dá origem à espuma de poliuretano) preenche a restante porosidade, minimizando a quantidade de prepolímero necessária.

Os prepolímeros utilizados para esta aplicação, devem ter uma baixa viscosidade, que facilita a progressão, reduzindo portanto as pressões que têm que ser aplicadas e devem ter uma tensão superficial que conduza a uma adequada molhagem das partículas que constituem o solo (este aspecto pode ser avaliado por medidas de ângulo de contacto).

A reacção com a humidade presente no solo deve ser lenta de forma que não ocorra um súbito aumento de viscosidade, que dificultaria a impregnação (percolação).

A utilização do prepolímero de poliuretano em compactação de solos faz-se habitualmente por um processo designado em francês por *tube à manchette*, que pode ser designado em português por tubo segmentado com bainhas de borracha. Este processo está esquematizado na figura 1.40. e consiste na introdução, no solo a compactar, de um tubo com várias bainhas de vedação. No interior deste tubo existe um outro tubo que se pode deslocar para cima e para baixo, de forma a se poder posicionar a saída do prepolímero nas respectivas bainhas de vedação. Com o início da injeção do prepolímero, a 1ª bainha de vedação rebenta, permitindo a percolação do prepolímero no

solo. Quando a resistência à injeção for elevada, desloca-se o tubo interno até à próxima bainha e continua-se a injeção. A 2ª bainha rebenta, permitindo que o prepolímero se espalhe pelo terreno.

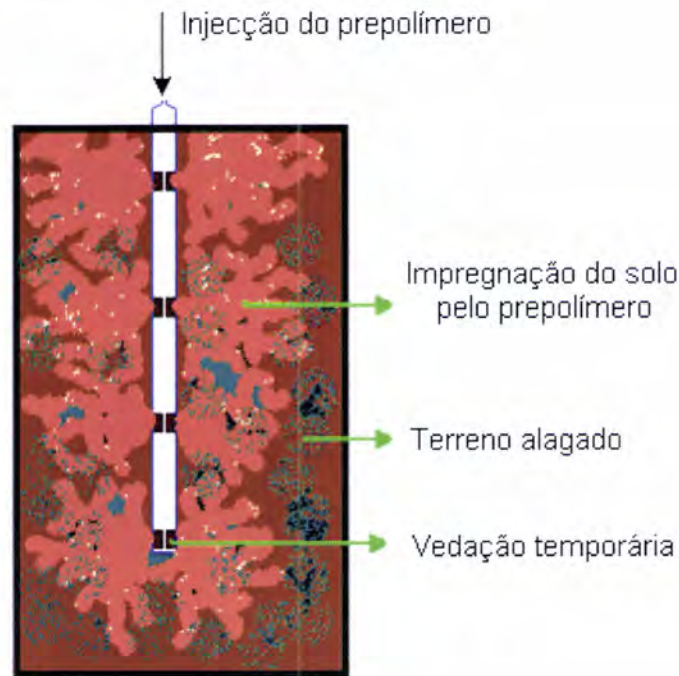


Figura 1.40 – Processo de tubo segmentado com bainha de borracha

No final, toda a área circundante ao sítio onde estava o tubo de injeção está impregnada de prepolímero, que após reagir, forma um bolbo bastante resistente e compacto, de tipologia arborescente e “grosso modo” cilíndrico axial em torno do tubo.

1.3.2 Utilização de prepolímeros de poliuretano desenvolvidos em impermeabilização e vedação de infiltrações e fugas de água em estruturas de betão e alvenaria

Os prepolímeros de poliuretano são utilizados, cada vez com mais frequência, na impermeabilização e vedação de infiltrações e fugas de água em betão e alvenaria. O prepolímero de poliuretano é injectado sob pressão e vai, por mecanismos de percolação, preencher as fissuras existentes, reagindo com a água presente formando uma espuma semi-rígida, que actua como um vedante.

Os prepolímeros utilizados para esta aplicação, devem ter uma baixa viscosidade, o que facilita a progressão, reduzindo portanto as pressões que têm que ser aplicadas,

devendo também, por variação da quantidade de catalisador, ser possível controlar a cinética da reacção de forma a permitir a sua utilização em diferentes tipos de fissuras (fissuras maiores implicam maior teor de catalisador enquanto que fissuras mais pequenas implicam um menor teor de catalisador).

O processo de utilização de prepolímeros de poliuretano em impermeabilização e vedação de infiltrações e fugas de água em betão e alvenaria, consiste em:

- 1- Limpeza da superfície a reparar;
- 2- Perfuração dos furos de injeção onde vão ser introduzidos os “packers”;
- 3- Limpeza dos furos de injeção e fendas a reparar, uma vez que a presença de impurezas pode prejudicar a correcta impregnação do prepolímero;

- 4 – Introdução dos “packers”;

- 5 – Introdução de água na fenda a reparar (se necessário) uma vez que o prepolímero necessita de água para reagir e, desta forma, assegura-se o melhor desempenho do prepolímero;

- 6- Mistura do prepolímero com o acelerador e injeção – trata-se, é claro, da mistura formulada que contém o catalisador; Esta mistura é designada industrialmente por “acelerador”, designação que optamos por manter porque permite a distinção do composto puro que actua como catalisador na reacção. A quantidade de acelerador depende do tipo de fissura a reparar. Após a escolha da quantidade de acelerador, misturam-se os componentes e inicia-se a injeção. Quando a resistência à injeção for elevada, passa-se para o “packer” seguinte;

- 7- Limpeza – No final da reparação, efectua-se a limpeza de todo o material que esteve em contacto com o prepolímero, utilizando-se um agente de limpeza específico (mistura de solventes). Efectua-se também a limpeza do local reparado, retirando os pedaços de espuma formados no exterior;

Os “packers” consistem nas peças de fixação que são introduzidas nos furos de injeção onde são ligadas as bombas de injeção. Após serem introduzidos nos furos, estes dispõem de um mecanismo de aperto que faz com que a zona que está no interior do furo, alargue, fixando o “packer” no orifício (figura 1.41. e figura 1.42).



Figura 1.41– Aspecto de um “packer”

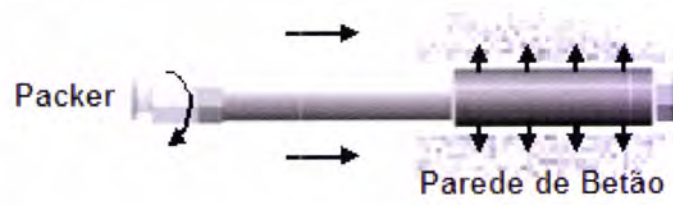


Figura 1.42 – Aplicação de um packer num furo de injeção.

PÁGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

CAPITULO 2 – Síntese de quasi-prepolímeros

Síntese de quasi-prepolímeros

2	Síntese de quasi-prepolímeros.....	61
2.1	Estrutura dos oligómeros.....	61
2.2	Matérias-primas.....	69
2.2.1	Isocianatos.....	69
2.2.2	Polióis.....	70
2.2.3	Plastificantes.....	71
2.2.4	Catalisador.....	72
2.2.4.1	Amina terciária.....	73
2.2.4.2	Solvente.....	75
2.2.4.3	Tensioactivo.....	75
2.2.5	Estabilizador.....	78
2.3	Método de síntese dos quasi-prepolímeros.....	79
2.3.1	Cálculos estequiométricos.....	79
2.3.2	Dispositivo experimental.....	80
2.4	Desenvolvimento dos quasi-prepolímeros.....	81
2.4.1	Ensaio preliminares.....	81
2.4.1.1	Condições estequiométricas de formação de prepolímeros e quasi-prepolímeros.....	82
2.4.1.2	Viscosidade após reacção, em função da razão molar dos grupos NCO/OH.....	88
2.4.1.3	Estudo da influência de excesso de isocianato na viscosidade do prepolímero sintetizado.....	93
2.4.1.4	Síntese de poliuretanos – Reacção entre grupos isocianato e grupos hidroxilo.....	96
2.4.1.5	Correlação entre o peso molecular e a viscosidade.....	110
2.4.2	Síntese de prepolímeros.....	117
2.4.2.1	Escolha do poliálcool de base.....	117
2.4.2.2	Ensaio para a escolha do plastificante.....	121
2.4.2.3	Influência de diferentes teores de plastificante em prepolímeros com diferentes razões NCO/OH.....	125
2.4.2.4	Estudo da influência de diferentes teores de plastificante na espuma obtida de prepolímeros com diferentes razões NCO/OH.....	127
2.4.2.5	Influência de diferentes teores de catalisador nas propriedades das espumas formadas.....	132
2.5	Discussão.....	134

2 Síntese de quasi-prepolímeros

2.1 Estrutura dos oligómeros

Os polímeros reactivos designados por quasi-prepolímeros são, de acordo com a nomenclatura aceite na literatura, constituídos por oligómeros de poliuretano com funcionalidade terminal isocianato, com a presença de isocianato monomérico não reagido. São portanto soluções, geralmente concentradas, de oligómeros no isocianato monomérico utilizado, tendo por vezes a presença de um plastificante ou solvente.

Os parâmetros de projecto da estrutura macromolecular em rede de que o quasi-prepolímero é precursor são então:

- Tipo de estrutura macromolecular do poliol
- Massa molecular média do poliol
- Funcionalidade do poliol
- Tipo e estrutura do poliisocianato monomérico
- Massa molecular média do poliisocianato monomérico
- Funcionalidade do poliisocianato monomérico
- Excesso molar do poliisocianato monomérico

O cálculo deste último parâmetro parte da relação estequiométrica que permite obter a estrutura oligomérica de base e permite também definir o número de moles de poliisocianato que, do ponto de vista conceptual, ficará livre (como solvente e não ligado à estrutura do oligómero). Na prática, a ocorrência de algumas reacções secundárias que são descritas na secção 1.2.4, vai conduzir a que o excesso real seja ligeiramente inferior.

- **Estudo da evolução dos oligómeros presentes durante a reacção de polimerização**

1. Considerando o exemplo da reacção do MDI polimérico com **excesso de diol**,

para que $r = \frac{[\text{Grupos NCO}]}{[\text{Grupos OH}]} = 0,5$, temos:

1 mole de MDI polimérico reage com 2,7 moles de diol

Num 1º passo, vão formar-se oligómeros contendo 2 monómeros.

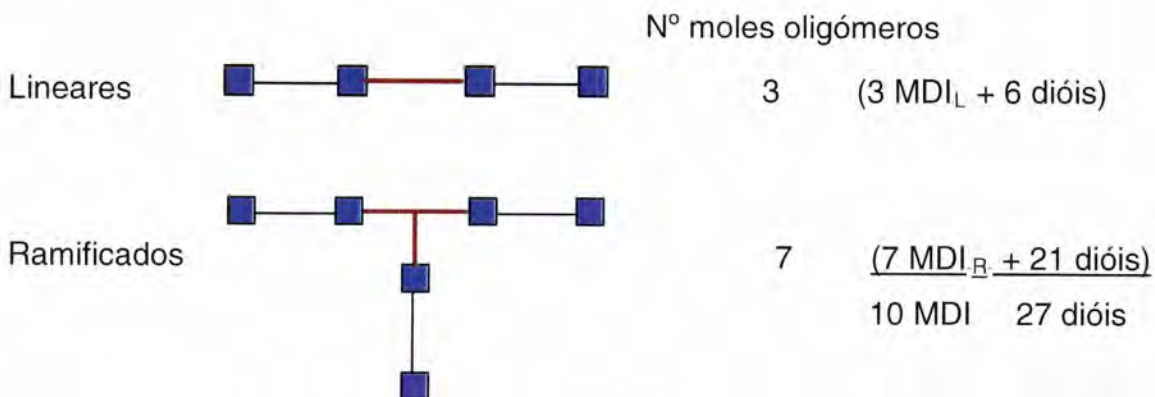
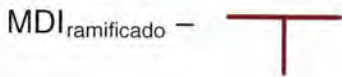
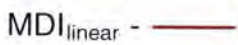
O MDI polimérico que apresenta uma funcionalidade média de 2,7 (composição detalhada no anexo 3) pode ser representada para simplicidade dos cálculos, por uma mistura de 30% de MDI puro e 70% de MDI com funcionalidade 3.

$$\bar{f} = (0,3 \times 2,0) + (0,7 \times 3,0) = 2,7 \quad \text{Equação 2.1}$$

Nestas circunstâncias, considerando:

- 10 moles de MDI polimérico (3 lineares e 7 ramificado)
- 27 moles de diol

Teremos, um conjunto de oligómeros com as respectivas sub-estruturas representadas por :



onde a fracção mássica dos lineares é dada por:

$$W_L = \frac{3 \times \overline{PM}_L}{3 \times \overline{PM}_L + 7 \times \overline{PM}_R} \quad \text{Equação 2.2}$$

e a fracção mássica dos ramificados dada por:

$$W_R = \frac{7 \times \overline{PM}_R}{3 \times \overline{PM}_L + 7 \times \overline{PM}_R} \quad \text{Equação 2.3}$$

assim, o \overline{PM}_{massa} é dado por:

$$\overline{PM}_{massa} = W_L \times PM_L + W_R \times PM_R \quad \text{Equação 2.4}$$

Todos os oligómeros formados terminam em OH, não estando disponíveis mais grupos NCO, pelo que a reacção não progride.

Pontualmente, por efeito de falta de homogeneidade, formam-se oligómeros um pouco maiores, sobretudo onde existir excesso local de concentrações de MDI, mas esse facto é compensado por moléculas de diol em excesso que ficam por reagir, pelo que o balanço feito exprime o peso molecular esperado.

2. Considerando o exemplo da reacção de **excesso de MDI polimérico** com diol,

para que $r = \frac{[Grupos\ NCO]}{[Grupos\ OH]} = 2,7$, temos:




Consideremos

10 mole de diol encontram para reagir 20 moles de MDI polimérico.

Num 1º passo, vão formar-se oligómeros contendo 2 meros.

O MDI polimérico que apresenta uma funcionalidade média de 2,7 pode ser representada com boa aproximação e para simplicidade dos cálculos, por uma mistura de 30% de MDI puro e 70% de MDI com funcionalidade 3.

Assim, teremos:

Moles			Grupos reactivos
10	diol		20
6	MDI _{linear} (diisocianato)		6 x 2 = 12
14	MDI _{ramificado} (trissocianato)		14 x 3 = 42
			54 grupos NCO livres

Estudando a probabilidade de reacção dos grupos OH com os grupos $\text{NCO}_{\text{linear}}$ e $\text{NCO}_{\text{ramificado}}$, temos:

20 grupos OH encontram para reagir 54 grupos NCO

X grupos OH encontram para reagir 42 grupos $\text{NCO}_{\text{ramificado}}$

onde $X = 15,56$ grupos ou seja 7,78 moles



20 grupos OH encontram para reagir 54 grupos NCO

Y grupos OH encontram para reagir 12 grupos $\text{NCO}_{\text{linear}}$

onde $Y = 4,44$ grupos ou seja 2,22 moles.

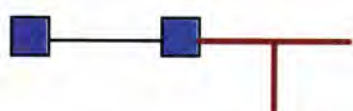





Sobrando

$\text{MDI}_{\text{linear}}$ (diisocianato)  $6 - 2,22 = 3,78$ moles

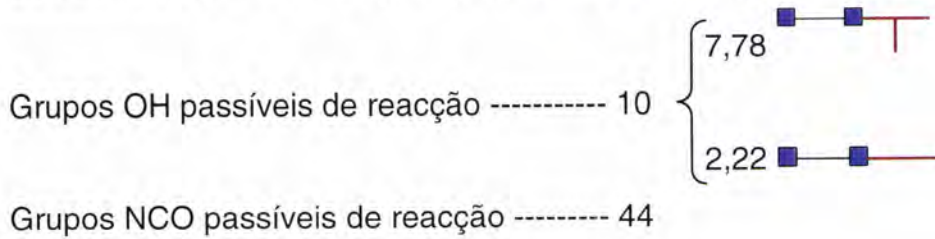
$\text{MDI}_{\text{ramificado}}$ (triisocianato)  $14 - 7,78 = 6,22$ moles

Fazendo o balanço aos grupos NCO presentes:

Em	Grupos NCO livres
	$7,78 \times 2 = 15,56$
	$2,22 \times 1 = 2,22$
	$6,22 \times 3 = 18,66$
	$3,78 \times 2 = 7,56$
	44

Este número arredondado confirma que as contas estão correctas já que tínhamos 54 grupos NCO e reagiram 10, ficando com 44.

Estudemos agora as reacções para formação de oligómeros com 3 meros:

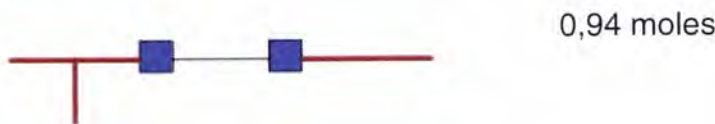


Destes 44 grupos NCO livres:

- 18,66 são triisocianato ($f = 3$)
- 7,56 são diisocianato ($f = 2$)

Estudando a probabilidade de reacção:

2,22 grupos OH encontram para reagir 44 grupos NCO
 X grupos OH encontram para reagir 18,66 grupos NCO_{ramificado}
 onde $X = 0,94$



2,22 grupos OH encontram para reagir 44 grupos NCO
 Y grupos OH encontram para reagir 7,56 grupos NCO_{linear}
 onde $Y = 0,38$



7,78 grupos OH encontram para reagir 44 grupos NCO
 Z grupos OH encontram para reagir 18,66 grupos NCO_{ramificado}
 onde $Z = 3,30$

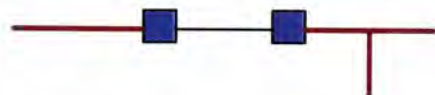




7,78 grupos OH encontram para reagir 44 grupos NCO

W grupos OH encontram para reagir 7,56 grupos NCO_{linear}

onde $W = 1,34$

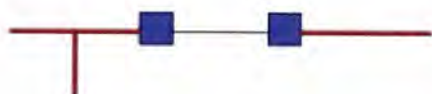


1,34 moles

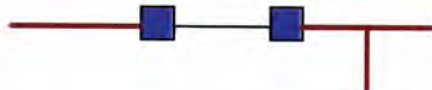
Resumindo, temos:



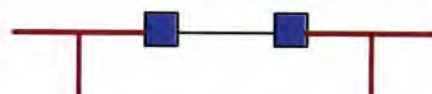
0,38 moles



0,94 moles



1,34 moles



3,30 moles

5,96 moles

sobram



$6,22 - 0,94 - 3,30 = 1,98$ moles



$3,78 - 0,38 - 1,34 = 2,06$ moles

Estudando agora as reacções para formação de oligómeros com 4 meros :





2,22 grupos OH encontram para reagir 44 grupos NCO

X grupos OH encontram para reagir 2,22

onde $X = 0,112$


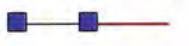


0,112 moles

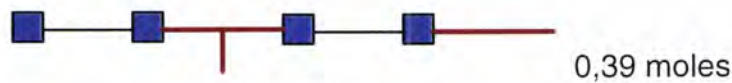
 2,22 grupos OH encontram para reagir 44 grupos NCO
 Y grupos OH encontram para reagir 15,56


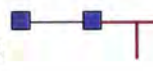
onde $Y = 0,785$



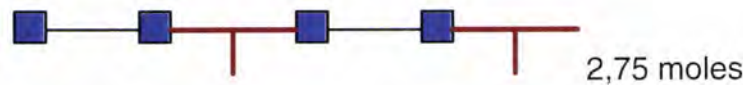
 7,78 grupos OH encontram para reagir 44 grupos NCO
 Z grupos OH encontram para reagir 2,22

onde $Z = 0,39$



 7,78 grupos OH encontram para reagir 44 grupos NCO
 W grupos OH encontram para reagir 15,56

onde $W = 2,75$

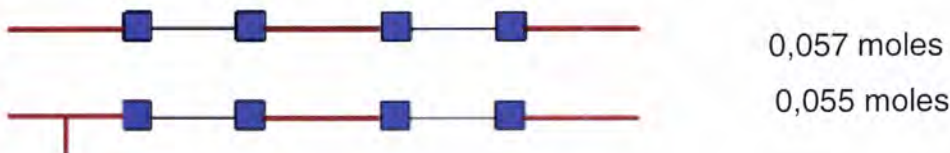


Fazendo o balanço molar:

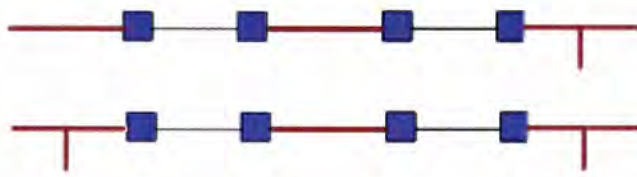
$$5,96 + (0,112 + 0,785 + 0,390 + 2,750) = 9,997 \approx 10 \text{ moles}$$

Os oligómeros com 4 meros apresentam ainda funcionalidade OH que por razões estatísticas reagirá predominantemente com isocianatos monoméricos encontrando-se a seguinte distribuição:

0,011 com linear e 0,022 com ramificado



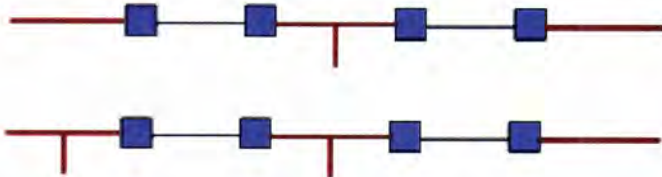
0,08 com linear e 0,15 com ramificado



0,400 moles

0,385 moles

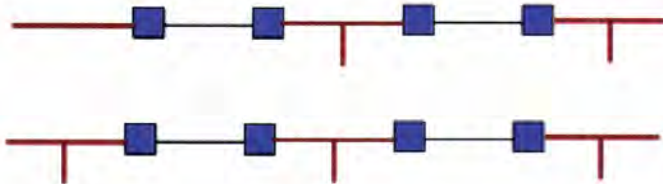
0,038 com linear e 0,077 com ramificado



0,199 moles

0,191 moles

0,27 com linear e 0,54 com ramificado



1,40 moles

1,35 moles

Todas as 10 moles do diol estão ocupadas tendo deixado de estar presente funcionalidade OH livre, pelo que a reacção não pode progredir.

Sobram



$$1,98 - 0,055 - 0,385 - 0,191 - 1,35 = 0 \text{ moles}$$



$$2,06 - 0,057 - 0,400 - 0,199 - 1,40 = 0 \text{ moles}$$

O número de moles total será:

$$N_{\text{total}} = 0,38 + 0,94 + 1,34 + 3,30 + 0,057 + 0,055 + 0,400 + 0,385 + 0,199 + 0,191 + 1,40 + 1,35 \approx 10 \text{ moles}$$

Desta forma, o peso molecular médio em número é dado por:

Tabela 2.1 Características dos isocianatos testados na síntese dos quasi-prepolímeros

Designação comercial	Crude MDI	Voranate M229	Desmodur 44v20	Lupranat M20S	Suprasec 5025
Fabricante	Dow Chemical Estarreja	Dow Chemical	Bayer	BASF	Huntsman
Teor NCO livre	31,5 ± 1,0	31,1	31,5 ± 1,0	31,8	31,0 ± 0,5
Viscosidade 25 °C (dPa.s)	0,35-0,65	1,90	2,00 ± 0,40	2,10	1,80 – 2,40
Funcionalidade média	2,76	2,7	2,7	2,7	2,7

A caracterização mais completa que consta dos folhetos técnicos dos fabricantes encontra-se no anexo 2.

2.2.2 Polióis

Os polióis utilizados têm estrutura macromolecular de polieter-polióis com diferentes funcionalidades e diferentes massas moleculares. Um dos parâmetros de maior importância, e que deve ser sempre controlado nos polióis a utilizar na produção de prepolímeros, é a humidade residual, que não deve ultrapassar os 0,1% em peso. Na tabela 2.2 são apresentadas as características dos diferentes polióis utilizados com maior frequência nos ensaios de síntese.

Os polióis apresentados na tabela são polióis fornecidos pela CPB – Companhia Petroquímica do Barreiro, o que permitiu conhecer com rigor a estrutura macromolecular de base, nas reacções de síntese dos prepolímeros. Pontualmente foram utilizadas amostras de polióis equivalentes de outros produtores que constam na tabela 2.3.

A caracterização mais completa que consta dos folhetos técnicos dos fabricantes encontra-se no anexo 4.

Tabela 2.2 – Propriedades dos diferentes polióis

Poliol	Funcionalidade	Teor em água (%)	Visc. 25 °C (cP)	Peso Molecular médio	Cadeia
Quimipol					
PD 400	2	≤ 0,05	45-85	400	PO
PD 1000	2	≤ 0,05	120-180	1000	PO
PD 2000	2	≤ 0,05	260-340	2000	PO
PT 3000	3	≤ 0,08	440-500	3000	PO
P 3521	3	≤ 0,05	590-640	3500	PO EO
PM 4821	3	≤ 0,05	740-860	4800	PO EO
PM 6021	3	≤ 0,05	1000-1200	6000	PO EO

PO – Polióxido de propileno

EO – Polióxido de etileno

De notar que a noção Industrial de contratipo (tabela 2.3) significa apenas que a gama de aplicações, e que o peso molecular e funcionalidade, são os mesmos, podendo a estrutura macromolecular apresentar diferenças significativas.

Tabela 2.3 – Polióis análogos aos da CPB (contratipos)

Polióis				
Quimipol (CPB)	Alcupol (Repsol)	Pluracol (BASF)	Arcol (Bayer)	Voranol (Dow)
PD 400	D 411	P 410 R	PPG 425	220-260
PD 1000	D 1011	P 1010	PPG 1025	220-110 N
PD 2000	D 2021	P 2010	PPG 2025	222-056
PT 3000	C 5611	P 726	LG 56	3010
P 3521	C 5521	1388	PPG 3025	230-056
PM 4821	C 3531	538	E 434	232-034
PM 6021	C 2831	220	UHS 150	5815

2.2.3 Plastificantes

Testaram-se comparativamente diferentes tipos de plastificantes com o objectivo de reduzir a viscosidade final do prepolímero, bem como conferir flexibilidade e ausência de friabilidade ao polímero reticulado. Os plastificantes foram testados fazendo variar a

percentagem em peso utilizada, e estudando a variação do teor de NCO livre do prepolímero final, (estudo preliminar de estabilidade do quasi-prepolímero) bem como com as propriedades da espuma final. Foi também efectuado o estudo da estabilidade térmica a 60 °C. Na tabela 2.4. são indicados os plastificantes utilizados, bem como a respectiva viscosidade a 25°C.

Tabela 2.4 – Plastificantes ensaiados

Plastificante	Viscosidade a 25 °C (cP)
Ftalato di-isobutilico (DIBP)	30,9
Óleo de soja	54,5
Tung oil	278,1
Ftalato di(2-etilhexilico) (DOP)	61,1
Ester metílico de ácidos gordos (EMOG)	5,2
Ftalato di-isononilico (DINP)	59,0

Os plastificantes como os ftalatos, benzoatos e parafinas cloradas, são usados para redução da viscosidade e do custo, podendo porém alterar as propriedades da espuma formada, como por exemplo, a tensão de ruptura e a dureza do poliuretano, e podendo também causar diminuição da temperatura de transição vítrea (Tg).

2.2.4 Catalisador

Os prepolímeros sintetizados quer para a aplicação em vedação de fissuras de betão quer para utilizar como agregantes de solo (fundações), são utilizados em obra como sistemas de 2 componentes. Um dos componentes é o quasi-prepolímero, como referido, por vezes diluído num plastificante. Não é habitual adicionar no componente quasi-prepolímero, qualquer outro tipo de aditivos porque, sendo o grupo funcional isocianato muito reactivo, podem, durante o tempo de armazenagem (vários meses), ocorrer reacções secundárias até mesmo entre os grupos NCO (dimerizações e trimerizações), que ocasionariam variação da viscosidade e/ou formação de polímeros reticulados observáveis sob a forma de precipitados. Nestas circunstâncias, é habitual que o(s) tensioactivo(s) necessários para estabilizar a espuma líquida durante a reacção, sejam adicionados ao 2º componente, habitualmente designado por catalisador. Este componente catalisador tem, portanto, na formulação respectiva, além do catalisador propriamente dito, um ou mais tensioactivos e, em muitos casos, corantes, extensores de

cadeia, agentes reticulantes, modificadores de superfície, catalisadores de acção retardada entre outros aditivos funcionais (por exemplo anti-pele, desmoldantes internos, etc...).

A composição do catalisador foi estudada e ensaiada de forma a poder-se variar a quantidade de catalisador em função do campo de aplicação do prepolímero. O catalisador formulado tem como componentes principais:

- Amina terciária
- Solvente
- Tensioactivo (estabilizador de célula)

Optou-se por, na maior parte dos ensaios, utilizar apenas estes componentes principais, para mais fácil e univocamente poder atribuir as alterações de cinética e de comportamento final da espuma produzida.

2.2.4.1 Amina terciária

Foram utilizadas, como catalisadores na reticulação dos quasi-prepolímeros, diversas aminas terciárias como se detalhou na secção 1.1.3.4.1.

Na selecção da amina a utilizar no 2º componente, foram tidos em conta os seguintes critérios:

1. O sistema pode, em muitos casos, ser injectado no solo abaixo do nível freático, pelo que a amina a utilizar não pode ser nem solúvel nem facilmente dispersável em água, sob pena de migrar para a fase aquosa, resultando num teor inferior, na mistura reaccional, ao que resultou da optimização feita à escala laboratorial.

2. A amina a utilizar deve ser totalmente miscível no quasi-prepolímero, mas não ser facilmente adsorvida nas superfícies inorgânicas presentes nas áreas fracturadas do betão (tendo em vista a aplicação de vedação de fendas em estruturas fissuradas).

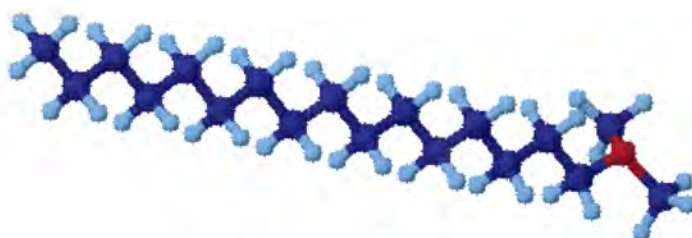
3. Por questões de protecção da saúde dos operadores que aplicam em obra o sistema, a amina deve ter uma tensão de vapor muito baixa, de forma a assegurar que o operador que procede à mistura, não seja sujeito a concentrações significativas de vapor de amina.

4. A amina a utilizar deve, de preferência, poder ser produzida a partir de matérias-primas renováveis, para se encontrar dentro dos princípios do desenvolvimento sustentável.

Consultados os catálogos dos diferentes fabricantes de catalisadores de amina terciária, chegou-se à conclusão que uma mistura constituída predominantemente por

N,N – dimetilhexadecil amina, com o nome comercial, ADMA 16 e que é produzida pela empresa ALBEMARLE EUROPE, cumpre os critérios acima mencionados (anexo 2). A estrutura química da amina é indicada na figura 2.1., as suas especificações apresentadas na tabela 2.5 e as suas propriedades principais apresentadas na tabela 2.6.

Esta amina é produzida a partir de ácido gordo fraccionado em C₁₆ que tem origem em óleos vegetais.



Legenda: N, C, H

Figura 2.1 – Representação da estrutura química do composto principal ($\geq 95\%$) do ADMA 16

Tabela 2.5 – Especificação técnica do catalisador ADMA 16 [134]

Propriedade	Unidades	Min.	Max.
C12 + Inferior	% peso	-	0,50
C14 (tetradecil)	% peso	-	5,00
C16 (hexadecil)	% peso	95	-
C18 + superior	% peso	-	2,00
Amina Terciária	% peso	97	-
Amina primária e secundária	% peso	-	0,30
Água	% peso	-	0,20
Cor	APHA	-	30

Tabela 2.6 - Propriedades do catalisador ADMA 16 [134]

Densidade 25 °C (g.cm ⁻¹)	0,80
Temperatura de congelamento (°C)	8
Temperatura de inflamação (Pensky-Martens) (°C)	142
Aparência	Líquido transparente

2.2.4.2 Solvente

Na produção do catalisador, após uma série de ensaios comparativos apresentados na secção 2.4.2.2, utilizou-se como solvente o plastificante alifático do tipo ester metílico de ácidos gordos (anexo 2). Este produto, industrialmente comercializado sob a designação de biodiesel, é também reconhecido como fazendo parte da classe dita de desenvolvimento sustentável.

2.2.4.3 Tensioactivo

O uso de um tensioactivo teve como objectivo assegurar um conjunto de funções, tais como, primariamente, a redução da tensão superficial, o emulsionamento dos ingredientes da formulação, a promoção da nucleação das bolhas de ar durante a mistura dos reagentes, estabilização da espuma em crescimento permitindo a redução da espessura das paredes das células e contrabalançar o efeito instabilizante de partículas sólidas presente ou formadas durante a reacção (por exemplo, poliureias precipitadas durante a reacção de formação da espuma).

Escolha do tensioactivo e do respectivo teor a utilizar

De forma a escolher o tensioactivo a utilizar, ensaiaram-se comparativamente 3 tensioactivos, um de baixa actividade com a designação comercial tegostab B8450 [135], um de media actividade, designada por tegostab BF2370 [136] e um de alta actividade designado por tegostab B8123 [137]. As fichas técnicas destes três tensioactivos encontram-se no anexo 2.

Os ensaios realizados para escolha do tensioactivo a utilizar consistiram em estudar a espuma formada usando 6 p.h.r. de catalisador, sendo ensaiados com teores de 2, 4 e 6 % de tensioactivo para 100 partes de uma mistura 20:80 de ADMA 16 e EMOG. Estudou-se a estabilidade dimensional da espuma, a distribuição celular e o teor de células abertas.

Na figura 2.2 podemos observar as espumas obtidas utilizando o prepolímero de referência 8D1000(30), descrito na secção 2.4.2.4.



Figura 2.2 – Espumas obtidas com diferentes tensoactivos e diferentes teores, com o prepolímero de referência 8D1000(30)

Como se pode constatar pela figura 2.2, as espumas obtidas com o tensoactivo de baixa actividade apresentam na larga maioria colapso acentuado, o mesmo se verificando com teores de 2 % e tensoactivos de media e alta actividade.

As espumas obtidas com teores de 4 e 6% de tensoactivo de media e alta actividade foram analisadas quanto ao teor de células abertas, utilizando um picnómetro automático de hélio (AccuPyc 1330, Micrometrics, Norcross, GA) tendo sido por este método obtido o volume real da amostra (V_{RA}).

Tabela 2.7 – Volume real das espumas obtidas com diferentes tensoactivos e diferentes teores.

Tensoactivo	Massa do provete (g)	Altura do provete (cm)	Diâmetro do provete (cm)	Volume real (cm^3)	Desvio padrão (cm^3)
4% BF2370	3,36	5,0	4,5	3,1585	0,0751
6% BF2370	3,16	4,9	4,5	2,9851	0,0768
4% B8123	3,05	4,9	4,5	2,9636	0,0617
6% B8123	2,58	4,9	4,5	2,6006	0,0560

O volume externo da amostra foi calculado pela equação 2.5:

$$V_{AA} = \text{altura do provete} \times (\pi \cdot r^2) \quad \text{Equação 2.5}$$

O teor de células abertas foi calculado de acordo com a norma ASTM D2856. O teor de células abertas é dado pela equação 2.6.

$$\text{Teor de células abertas} = \frac{(V_{AA} - V_{RA})}{V_{AA}} \quad \text{Equação 2.6}$$

Tabela 2.8 – Volume externo e teor de células abertas das espumas obtidas com 4 e 6% de tensoactivos BF2370 e B8123

Tensioactivo	Volume externo (cm ³)	Teor de células abertas (%)
4% BF2370	79,52	96,028
6% BF2370	77,93	96,170
4% B8123	77,93	96,197
6% B8123	77,93	96,663

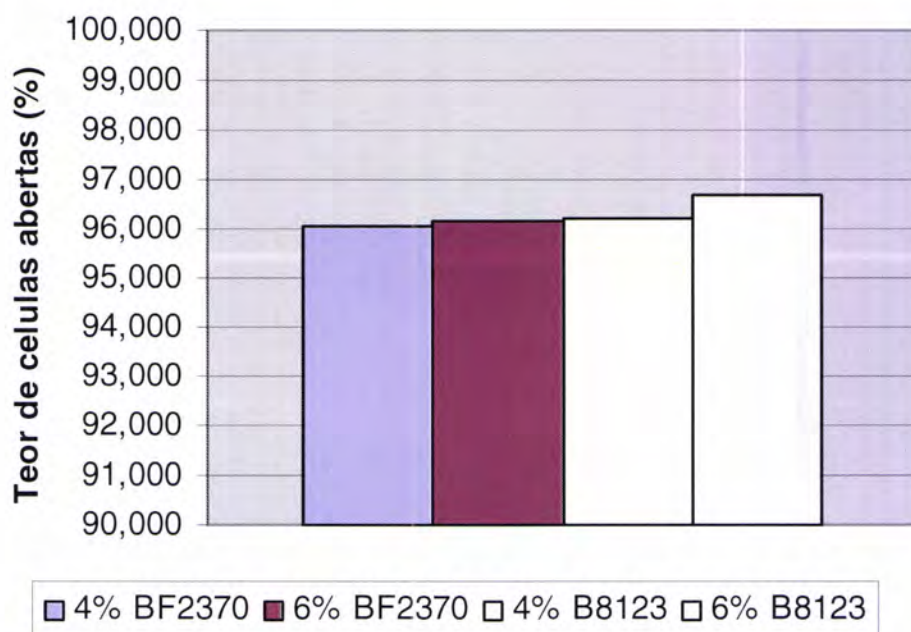


Figura 2.3 - Teor de células abertas das espumas obtidas com 4 e 6% de tensoactivos BF2370 e B8123

Como tensoactivo, e após a interpretação da figura 2.2 e da figura 2.3 onde se pode verificar que a espuma com as propriedades desejadas é a obtida com o tensoactivo tegostab B8123 num teor de 4% para cada 100 partes de mistura 20:80 de ADMA 16 [134] e EMOG, optou-se pela utilização do poliéter polisiloxano modificado, com a designação comercial tegostab B8123 fabricado pela GOLDSCHMIDT [137]. Na tabela 2.9 são apresentadas as principais propriedades deste tensoactivo.

Tabela 2.9 – Principais propriedades do tegostab B 8123 [137]

		Método de análise
Ponto de inflamação (°C)	89	DIN EN 22719 (DIN 51758)
Densidade a 25 °C (g/cm³)	1,02	DIN 51757
Solubilidade em água a 20 °C (g/l)	100	-----
Viscosidade (cP)	900	DIN 53015 (Höppler)

A preparação da mistura designada por catalisador foi efectuada à temperatura ambiente, misturando-se os componentes da formulação e agitando durante cerca de 30 min.

O componente solvente (EMOG) é introduzido no recipiente. De seguida e sob agitação, introduz-se o componente amina (ADMA 16). Por último, introduz-se o componente tensoactivo, ficando a mistura sob agitação durante cerca de 30 min.

A formulação inicial desenvolvida, por testes comparativos, para o catalisador consistia em 20% de ADMA 16, 80 % de biodiesel (EMOG) e a esta mistura é adicionado o tensoactivo tegostab B8123 (4p.h.r. da mistura final).

As percentagens ponderais na mistura final são assim:

- ADMA 16 – 19,23%
- EMOG – 76,92%
- Tensioactivo – 3,85%

2.2.5 Estabilizador

Como foi referido na secção 1.2.8.1, podem ser utilizados diversos tipos de estabilizadores, tendo-se optado pela utilização de cloreto de benzoílo, que apresenta muito boa miscibilidade no componente isocianato e também nos quasi-prepolímeros.

A utilização de um estabilizador teve como objectivo evitar a formação significativa de ligações cruzadas resultantes de reacções secundárias, nomeadamente a formação de grupos alofanato, e aumentar a estabilidade do prepolímero durante o período de armazenagem.

Na tabela 2.10. são apresentadas as principais propriedades do cloreto de benzoílo [138].

Tabela 2.10 Principais propriedades do cloreto de benzoílo

Temperatura de ebulição (°C)	197
Ponto de inflamação (°C)	72
Tensão de vapor a 20 °C (hPa)	0,5
Densidade a 20 °C	1,2
Densidade relativa de vapor	4,9
Viscosidade a 30 °C (Pa.s)	0,0012
Ponto de fusão (°C)	-1
Temp. de inflamação espontânea (°C)	≈ 600

O estabilizador utilizado na síntese do prepolímero foi obtido da empresa TESSENDERLO CHEMIE que pertence ao Grupo TESSENDERLO (inicialmente com sede na Bélgica mas que agora actua como multinacional).

2.3 Método de síntese dos quasi-prepolímeros

2.3.1 Cálculos estequiométricos

As quantidades relativas dos componentes polioliol e poliisocianato utilizadas na síntese dos quasi-prepolímeros foram deduzidas das estruturas/objectivo de moléculas do quasi-prepolímero, tendo em atenção a quantidade de humidade presente no polioliol. De facto, a humidade presente, ainda que em muito pequena quantidade, tem influência muito acentuada por contribuir para a formação de ureias disubstituídas, e conseqüente aumento da ramificação e conseqüentemente da funcionalidade média.

Como se pode ver na secção 2.4.1 as estruturas dos oligómeros incorporam de forma genérica, quando lineares, n moles de polioliol e $n+1$ moles de poliisocianato. Quando se trata de estruturas não lineares, e de forma a assegurar que reagem todos os grupos funcionais álcool, é necessário assegurar uma relação de n grupos funcionais álcool para $n+1$ grupos funcionais isocianato. Nas tabelas da secção 2.4.1.2, são resumidos os valores de cálculo obtidos por esta metodologia bem como as quantidades em peso calculadas para misturas reaccionais com peso unitário da ordem das 16 gramas.

2.3.2 Dispositivo experimental

A síntese do quasi-prepolímero foi efectuada à temperatura ambiente (25°C) no dispositivo experimental apresentado na figura 2.4., sob atmosfera inerte de N₂.

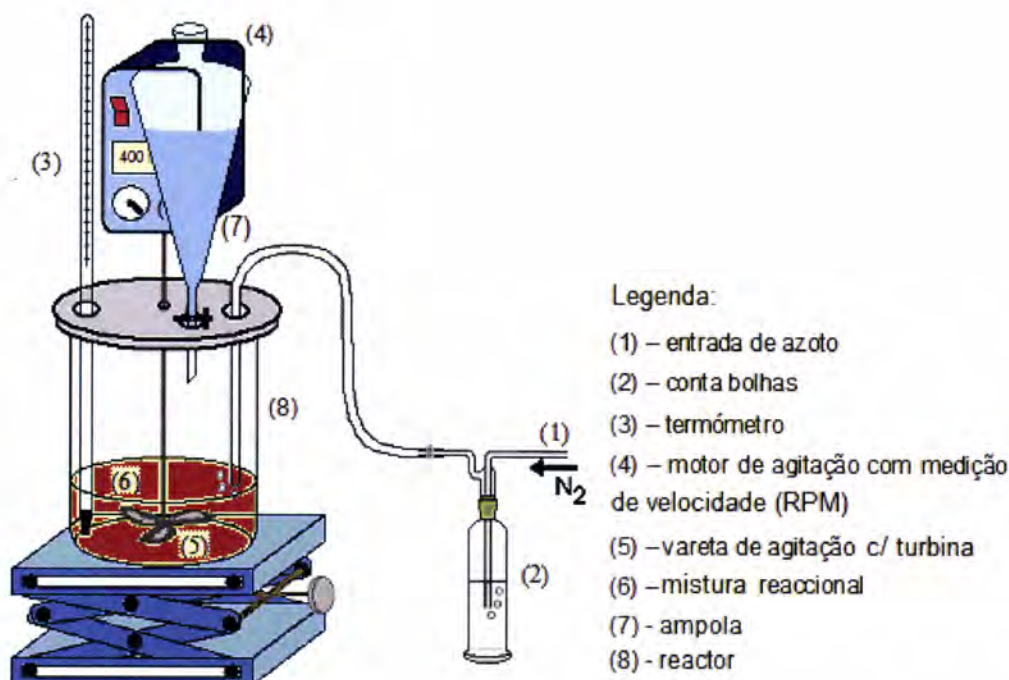


Figura 2.4 – Representação esquemática do dispositivo experimental utilizado para a síntese do prepolímero

O componente isocianato, já com a quantidade calculada de estabilizador adicionada é introduzido no reactor, esquematizado na figura 2.5. O componente polioliol é colocado numa ampola e adicionado ao reactor, gota a gota sob forte agitação. Depois da mistura se poder considerar homogénea, introduz-se o componente plastificante. A mistura fica sob agitação constante e sob atmosfera inerte, a 25 °C, durante 30 minutos. O quasi-prepolímero é colocado num recipiente fechado (onde a reacção prossegue em fase homogénea).

Este procedimento visa assegurar que se está sempre em condições de excesso de isocianato durante o processo de síntese. Tratando-se de uma reacção de segunda ordem, com largo excesso de grupos isocianato presentes, quando se atingem baixas concentrações de grupos funcionais hidroxilo, a cinética torna-se muito lenta.

Assim, a reacção pode ser descrita por uma equação cinética do tipo

$$\frac{\partial [\text{uretano}]}{\partial t} = k'[\text{OH}][\text{NCO}] \quad \text{Equação 2.7}$$

Estando a concentração de grupos isocianato em excesso, a altas conversões temos uma concentração residual de grupos álcool muito baixa, o que resulta numa evolução assintótica do valor de conversão.

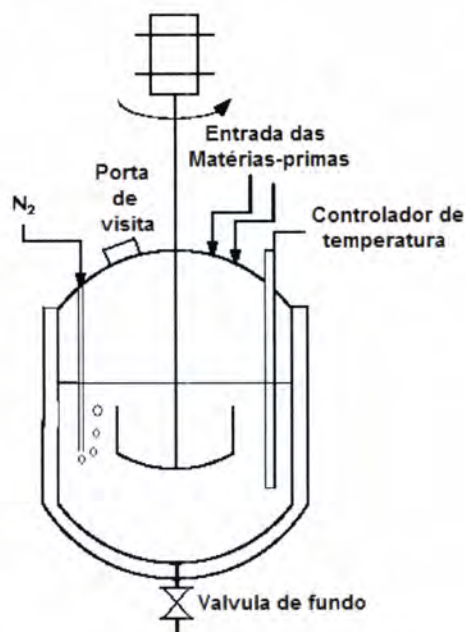


Figura 2.5 – Esquema de reator usado Industrialmente na síntese dos quasi-prepolímeros

2.4 Desenvolvimento dos quasi-prepolímeros

2.4.1 Ensaios preliminares

Num conjunto de ensaios preliminares, foi estudada a influência das quantidades relativas dos componentes polioliol e isocianato utilizadas na síntese dos quasi-prepolímeros. Para tal, foram deduzidas estruturas/objectivo de moléculas do prepolímero, tendo em atenção a quantidade de humidade presente no polioliol, variando a razão dos grupos $[\text{NCO}]/[\text{OH}]$ de forma a estudar o efeito da estrutura e massa molecular média na viscosidade final de prepolímeros com excesso do componente polioliol e com excesso do componente isocianato.

2.4.1.1 Condições estequiométricas de formação de prepolímeros e quasi-prepolímeros

Parece importante verificar para que relações estequiométricas, se formam prepolímeros (isto é, todo o isocianato adicionado fica ligado à estrutura do oligómero) e em que casos é que, por limitação do número de grupos OH disponíveis, vão estar presentes no produto, moléculas de isocianato monomérico (caso dos quasi-prepolímeros).

Na prática industrial, a razão ou relação molar de componentes mais utilizada é:

$$r = \frac{\text{n}^\circ \text{ de grupos NCO}}{\text{n}^\circ \text{ de grupos OH}} \quad \text{Equação 2.8}$$

Nos casos em que os grupos NCO estão por defeito, $r < 1$ e esta relação coincide com a relação estequiométrica habitual

$$r_{\text{esteq.}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ grupos funcionais do reagente limitado}}{\text{n}^\circ \text{ grupos funcionais do reagente em excesso}} \quad \text{Equação 2.9}$$

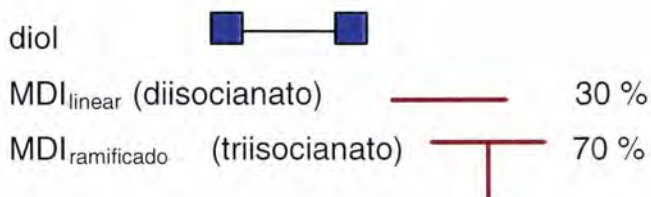
Nos casos em que os grupos isocianato estão em excesso (caso dos prepolímeros de isocianato terminal), é necessário determinar $1/r$ para encontrar a relação estequiométrica convencional.

$$r_{\text{esteq.}} = \frac{1}{r} \quad \text{Equação 2.10}$$

Consideremos o MDI polimérico como uma mistura de 30% de MDI puro e 70% de MDI com funcionalidade 3.

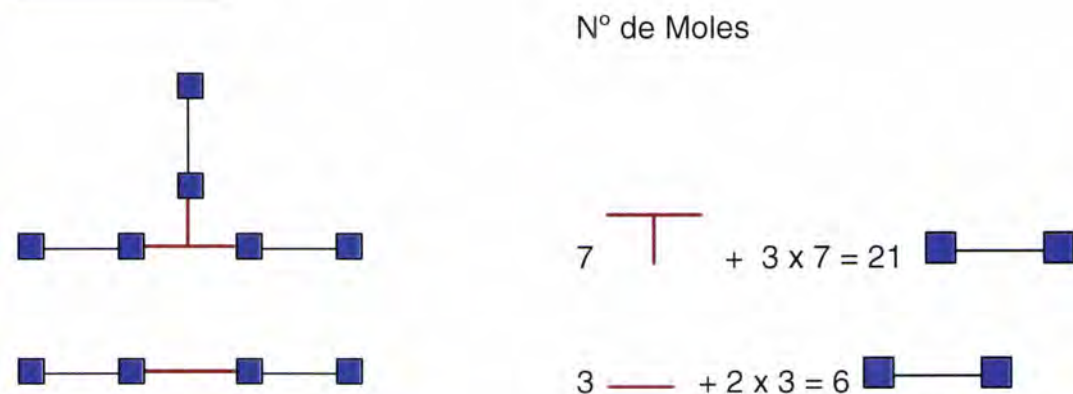
$$\bar{f} = (0,3 \times 2,0) + (0,7 \times 3,0) = 2,7 \quad \text{Equação 2.1}$$

E consideremos



Consideremos 10 moles de isocianato e assumindo excesso de diol

Excesso crítico



Portanto o r_{critico} :

$$\text{N}^\circ \text{ grupos NCO} = 21 + 6 = 27$$

$$\text{N}^\circ \text{ grupos OH} = 21 \times 2 + 6 \times 2 = 54$$

$$r_{\text{critico}} = \frac{27}{54} = 0,5$$

Equação 2.11

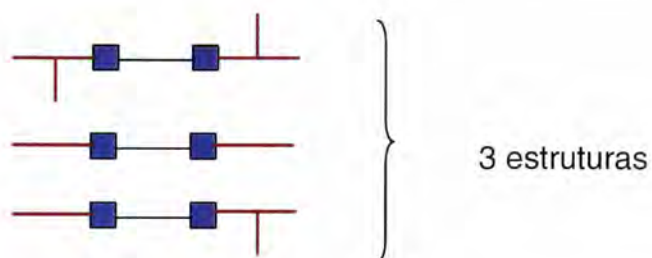
desta forma, para

$r > 0,5$ não fica diol totalmente livre

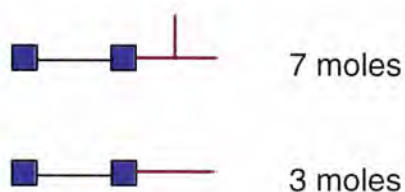
$r < 0,5$ fica diol totalmente livre

Consideremos 10 moles de diol e assumindo excesso de isocianato

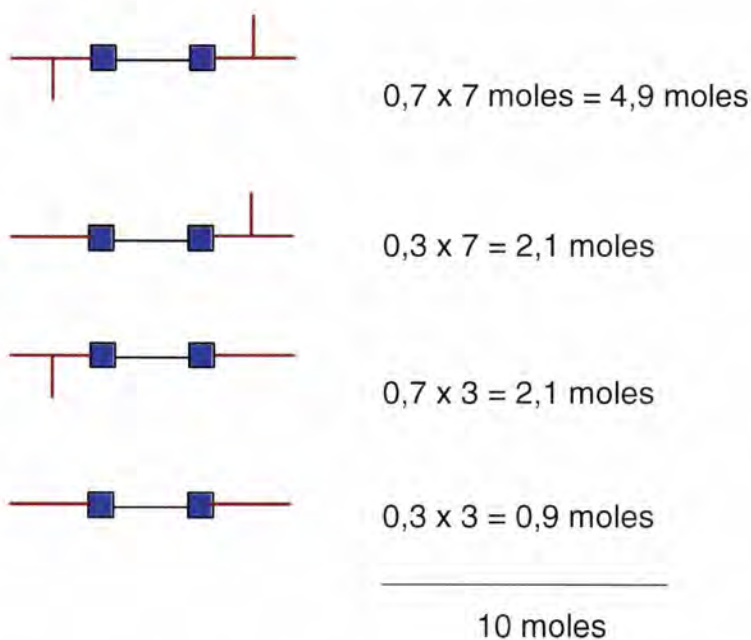
Excesso crítico



Considerando 10 moles de diol, num primeiro passo vamos obter:



Admitindo largo excesso e a % de triisocianato e diisocianato a manter-se temos:



Então o r_{esteq} . Vai ser:

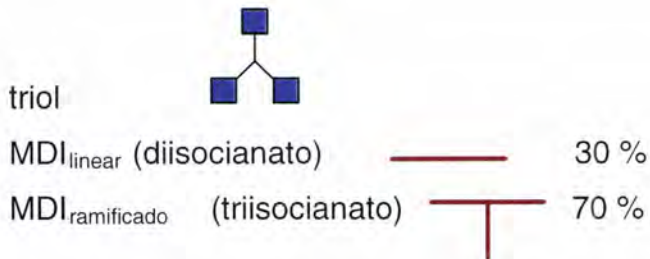
$$r_{\text{esteq.}} = \frac{n^{\circ} \text{ grupos OH}}{n^{\circ} \text{ grupos NCO}} = \frac{20}{6 \times 4,9 + 5 \times 4,2 + 4 \times 0,9} = \frac{20}{54} = 0,37 \quad \text{Equação 2.12}$$

desta forma, para

$r_{\text{esteq.}} > 0,37$ não fica isocianato totalmente livre

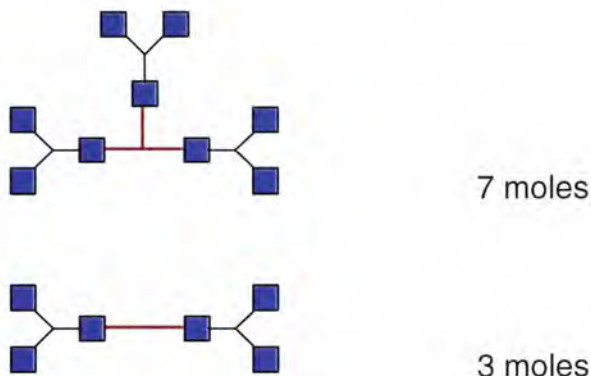
$r_{\text{esteq.}} < 0,37$ fica isocianato totalmente livre

Consideremos agora a reacção de um triol com MDI polimérico.



Consideremos 10 moles de isocianato e assumindo excesso de diol

r crítico



$$r_{\text{critico}} = \frac{n^{\circ} \text{ grupos } NCO}{n^{\circ} \text{ grupos } OH} = \frac{21 + 6}{9 \times 7 + 6 \times 3} = \frac{27}{81} = 0,3333$$

Equação 2.13

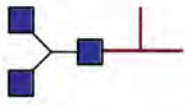
desta forma, para

$r > 0,3333$ não fica diol totalmente livre

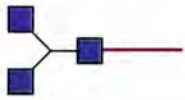
$r < 0,3333$ fica diol totalmente livre

Consideremos agora 10 moles de triol e assumindo excesso de isocianato

Num primeiro passo vamos obter estruturas com 2 meros:



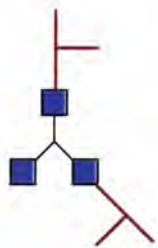
7 moles



3 moles

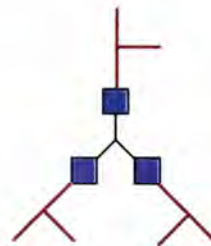
Admitindo largo excesso e a % de triisocianato e diisocianato a manter-se temos:

Estruturas com 3 meros:

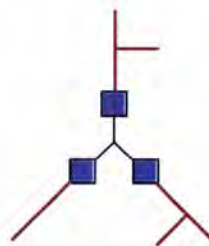


$0,7 \times 7 = 4,9$ moles

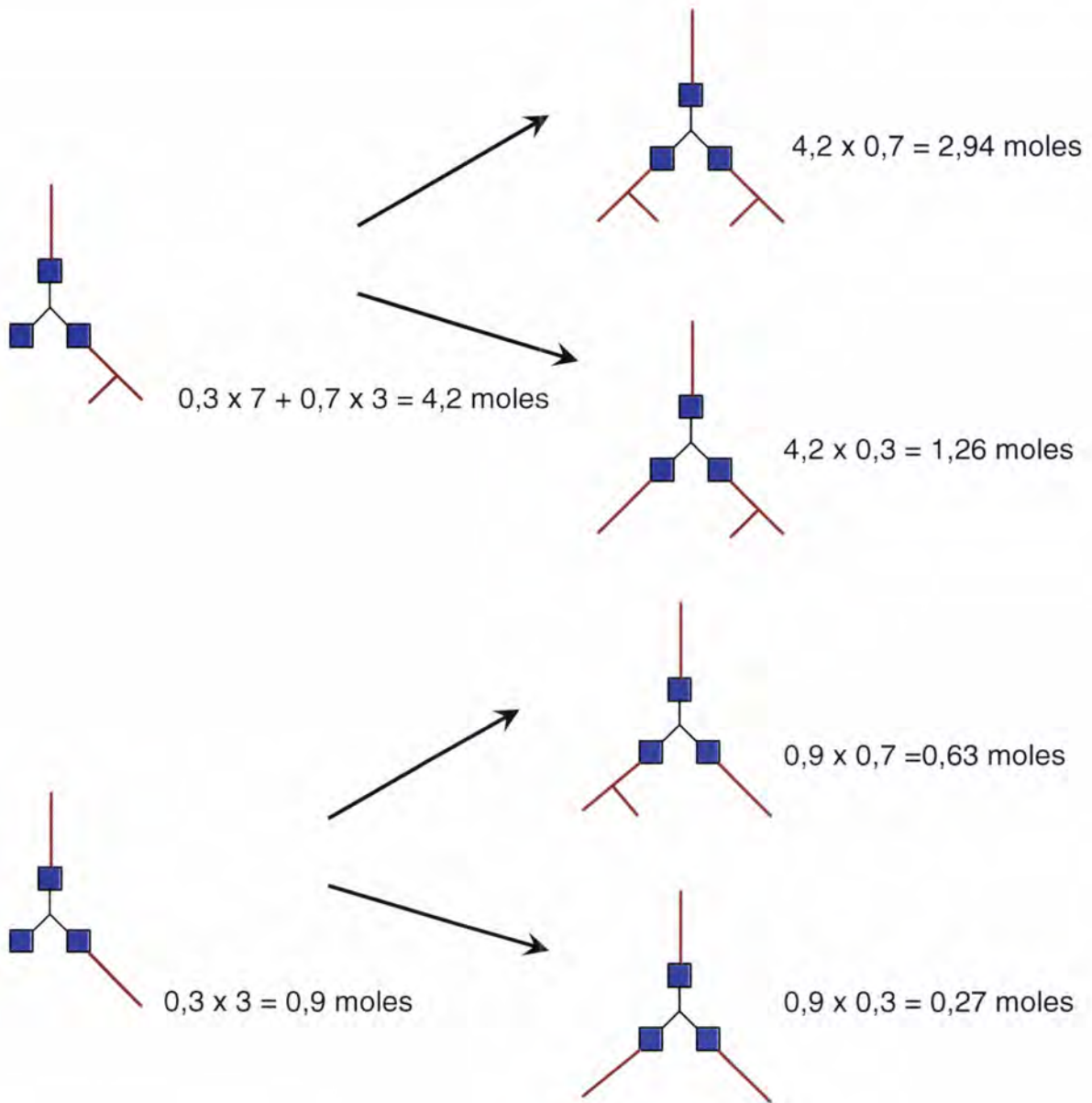
Estruturas com 4 meros:



$0,7 \times 4,9 = 3,43$ moles



$0,3 \times 4,9 = 1,47$ moles



Então o r_{esteq} . Vai ser:

$$r_{\text{esteq.}} = \frac{n^{\circ} \text{ grupos OH}}{n^{\circ} \text{ grupos NCO}} = \frac{30}{9 \times 3,43 + 8 \times 1,47 + 8 \times 2,94 + 7 \times 1,26 + 7 \times 0,63 + 6 \times 0,27} = \frac{30}{81} = 0,37$$

Equação 2.14

desta forma, para

$r_{esteq.} > 0,37$ não fica isocianato totalmente livre

$r_{esteq.} < 0,37$ fica isocianato totalmente livre

Considerando $r_{critico}$ como:

$$r_{critico} = \frac{f_{limitante}}{f_{limitante} \times f_{excesso}} \quad \text{Equação 2.15}$$

Se $r > r_{critico}$ não há estatisticamente moléculas de reagente em excesso livres.

Se $r < r_{critico}$ há moléculas de reagente em excesso que não se conseguem ligar à estrutura (caso dos quasi-prepolímeros).

2.4.1.2 Viscosidade após reacção, em função da razão molar dos grupos NCO/OH

Neste estudo, foram sintetizados prepolímeros com diferentes razões molares dos grupos funcionais [NCO]/[OH], tendo-se estudado a viscosidade dos prepolímeros resultantes. Variou-se a razão dos grupos [NCO]/[OH] de forma a obter oligómeros com excesso de grupos funcionais OH e outros com excesso de grupos funcionais NCO. O estudo foi efectuado utilizando MDI polimérico como componente isocianato e com duas estruturas de polioli diferentes como componente polioli:

- 1) Diol com massa molecular 1000 (peso equivalente OH = 500 g);
- 2) Triol com massa molecular 6000 (peso equivalente OH = 2000 g);

Os prepolímeros foram sintetizados por agitação rápida em frascos abertos até homogeneizar e deixados reagir durante 2 semanas em frasco fechado, antes da medição da viscosidade, tendo sido sintetizadas 16 gramas de cada prepolímero.

- **Reacção entre MDI polimérico com triol 6000**

Foram estudados 8 prepolímeros preparados com excesso de triol 6000 designados com a letra A e 8 prepolímeros com excesso de MDI polimérico designados com a letra B. Sabendo que, com uma razão de grupos [NCO]/[OH] igual a um se atinge a máxima reticulação conceptualmente possível para os monómeros em causa, a

viscosidade tende, neste caso, para infinito (sólido), foram sintetizados prepolímeros com razões de grupos funcionais [NCO]/[OH] que variam entre 0,33 e 2,7.

Tabela 2.11 – Prepolímeros sintetizados com excesso de triol 6000

Prepolímero	Razão = $\frac{\text{gruposNCO}}{\text{gruposOH}}$	Nº OH	Nº NCO	Mol triol 6000	Mol MDI polimérico	Massa triol 6000	Massa MDI polimérico
A1	0,33	8,10	2,70	2,70	1,00	15,67	0,33
A2	0,36	7,50	2,70	2,50	1,00	15,64	0,36
A3	0,40	6,80	2,70	2,267	1,00	15,61	0,39
A4	0,44	6,075	2,70	2,025	1,00	15,56	0,44
A5	0,50	5,40	2,70	1,80	1,00	15,51	0,49
A6	0,57	4,725	2,70	1,575	1,00	15,44	0,56
A7	0,67	4,05	2,70	1,35	1,00	15,35	0,65
A8	0,80	3,375	2,70	1,125	1,00	15,23	0,77

Tabela 2.12– Prepolímeros sintetizados com excesso de MDI polimérico

Prepolímero	Razão = $\frac{\text{gruposNCO}}{\text{gruposOH}}$	Nº OH	Nº NCO	Mol triol 6000	Mol MDI polimérico	Massa triol 6000	Massa MDI polimérico
B1	2,70	3,00	8,10	1,00	3,00	13,67	2,33
B2	2,22	3,00	6,66	1,00	2,47	14,03	1,97
B3	1,82	3,00	5,45	1,00	2,02	14,35	1,65
B4	1,54	3,00	4,62	1,00	1,71	14,58	1,42
B5	1,33	3,00	4,00	1,00	1,48	14,76	1,24
B6	1,18	3,00	3,53	1,00	1,31	14,89	1,11
B7	1,11	3,00	3,33	1,00	1,23	14,95	1,05
B8	1,05	3,00	3,15	1,00	1,167	15,00	1,00

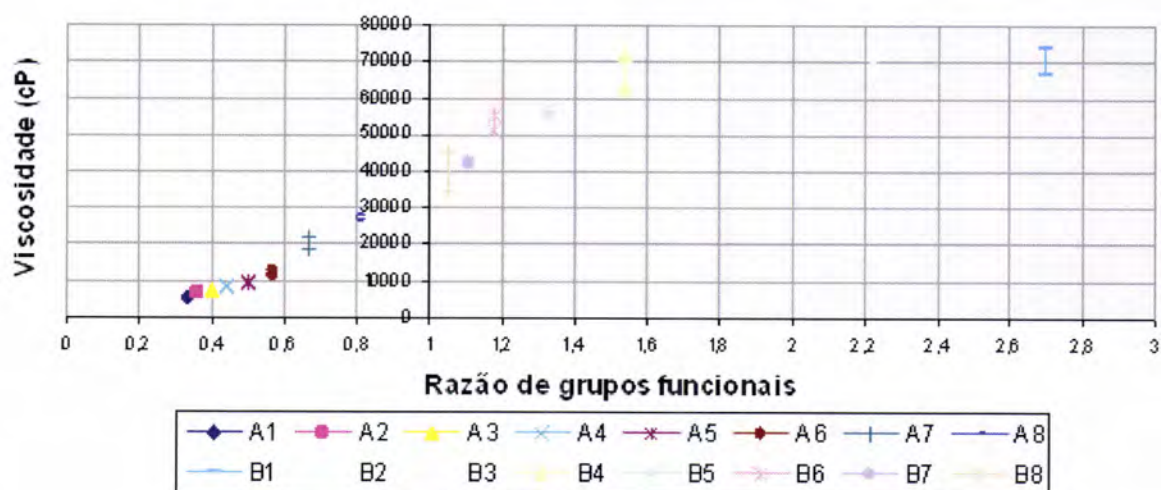
Mediu-se a viscosidade dos prepolímeros preparados de acordo com as quantidades presentes na tabela 2.11. e tabela 2.12., utilizando um viscosímetro Brookfield Viscotester LVT, estando os resultados obtidos expressos na, tabela 2.13 e tabela 2.14 e na figura 2.6.

Tabela 2.13 – Viscosidade dos prepolímeros sintetizados com excesso de triol 6000

Prepolímero	Razão = $\frac{\text{gruposNCO}}{\text{gruposOH}}$	Viscosidade obtida com a agulha 3 (cP)	Viscosidade obtida com a agulha 4 (cP)
A1	0,33	5360	5600
A2	0,36	6220	6820
A3	0,40	6780	7280
A4	0,44	7910	8660
A5	0,50	9040	9780
A6	0,57	11360	12800
A7	0,67	18320	21800
A8	0,80	27440	26550

Tabela 2.14– Viscosidade dos prepolímeros sintetizados com excesso de MDI polimérico

Prepolímero	Razão = $\frac{\text{gruposNCO}}{\text{gruposOH}}$	Viscosidade obtida com a agulha 3 (cP)	Viscosidade obtida com a agulha 4 (cP)
B1	2,70	74000	67000
B2	2,22	72200	69000
B3	1,82	65000	62000
B4	1,54	72000	62800
B5	1,33	55520	57000
B6	1,18	51200	55200
B7	1,11	42000	42600
B8	1,05	45200	34250


Figura 2.6 – Viscosidade a 25°C dos prepolímeros sintetizados com triol 6000

- **Reacção entre MDI polimérico com diol 1000**

Repetiu-se o procedimento descrito para triol 6000 utilizando agora como componente polioliol, o diol 1000

Tabela 2.15– Prepolímeros sintetizados com excesso de diol 1000

Prepolímero	Razão = $\frac{\text{gruposNCO}}{\text{gruposOH}}$	Nº OH	Nº NCO	Mol diol 1000	Mol MDI polimérico	Massa diol 1000	Massa MDI polimérico
C1	0,50	5.4	2.7	2.7	1	14.20	1.80
C2	0,53	5.06	2.7	2.53	1	14.10	1.90
C3	0,57	4.725	2.7	2.3625	1	13.98	2.02
C4	0,62	4.39	2.718	2.195	1	13.84	2.17
C5	0,67	4.05	2.723	2.025	1	13.69	2.33
C6	0,73	3.712	2.7	1.856	1	13.51	2.49
C7	0,80	3.372	2.7	1.686	1	13.30	2.70
C8	0,89	3.038	2.7	1.519	1	13.06	2.94

Tabela 2.16– Prepolímeros sintetizados com excesso de MDI polimérico

Prepolímero	Razão = $\frac{\text{gruposNCO}}{\text{gruposOH}}$	Nº OH	Nº NCO	Mol diol 1000	Mol MDI polimérico	Massa diol 1000	Massa MDI polimérico
D1	2,70	2	5.4	1	2	9.50	6.50
D2	2,22	2	4.44	1	1.64	10.25	5.75
D3	1,82	2	3.64	1	1.35	10.95	5.05
D4	1,54	2	3.08	1	1.14	11.51	4.49
D5	1,33	2	2.67	1	0.99	11.95	4.05
D6	1,18	2	2.35	1	0.87	12.33	3.67
D7	1,11	2	2.22	1	0.82	12.50	3.50
D8	1,05	2	2.11	1	0.78	12.63	3.37

Mediu-se a viscosidade dos prepolímeros preparados de acordo com as quantidades presentes na tabela 2.15 e tabela 2.16 e, utilizando um viscosímetro Brookfield Viscotester LVT, estando os resultados obtidos indicados na tabela 2.17 e tabela 2.18 e na figura 2.7.

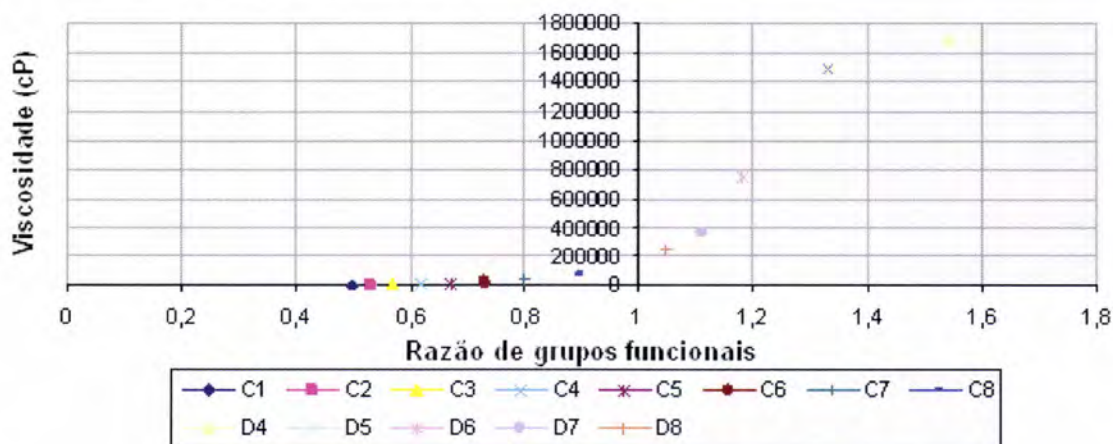
Tabela 2.17 – Viscosidade dos prepolímeros sintetizados com excesso molar de diol 1000

Prepolímero	Razão = $\frac{\text{gruposNCO}}{\text{gruposOH}}$	Viscosidade obtida com a agulha 3 (cP)	Viscosidade obtida com a agulha 4 (cP)
C1	0,50	4860	4900
C2	0,53	6640	6100
C3	0,57	7720	7300
C4	0,62	9760	11040
C5	0,67	14760	14250
C6	0,73	21040	19700
C7	0,80	35200	37840
C8	0,89	75400	70800

Tabela 2.18– Viscosidade dos prepolímeros sintetizados com excesso de MDI polimérico

Prepolímero	Razão = $\frac{\text{gruposNCO}}{\text{gruposOH}}$	Viscosidade obtida com a agulha 4 (cP)
D1	2,70	----
D2	2,22	----
D3	1,82	----
D4	1,54	1694000
D5	1,33	1482000
D6	1,18	752000
D7	1,11	373000
D8	1,05	239000

Os valores de viscosidade para D1, D2 e D3, encontram-se fora da resolução do aparelho de medição de viscosidade Brookfield.


Figura 2.7 – Viscosidade a 25°C dos prepolímeros sintetizados com diol 1000

Observações:

Observa-se que, para cima da relação estequiométrica (razão $[NCO]/[OH] > 1$), a viscosidade observada continua a crescer, o que resulta do peso molecular devido à ramificação induzida pelo isocianato e às reacções de dimerização e trimerização que aumentam a ramificação da cadeia principal. Acresce que estes testes preliminares foram realizados em pequenos recipientes abertos durante a fase da mistura, pelo que, para teores de isocianato elevados, ocorre significativa formação de ureias por reacção com a humidade atmosférica, o que conduz também ao aumento de ramificação do polímero em formação com conseqüente aumento da viscosidade.

2.4.1.3 Estudo da influência de excesso de isocianato na viscosidade do prepolímero sintetizado

Procurou-se estudar o efeito de excesso de isocianato (efeito como solvente) nos quasi-prepolímeros sintetizados com três polióis diferentes:

- 1) Diol com peso molecular 400 g ;
- 2) Diol com peso molecular 1000 g ;
- 3) Triol com peso molecular 6000 g ;

O aumento da quantidade calculada de isocianato monomérico não reagido, presente no quasi-prepolímero tem como conseqüência a redução da viscosidade final, e reduz o peso molecular por duas razões diferentes: para pequenos excessos, há redução do peso molecular médio da estrutura e para largos excessos, o remanescente que não se liga à estrutura, actua como solvente, podendo interferir de forma bastante negativa nas propriedades finais da espuma formada, tornando-a bastante rígida e friável.

Os ensaios foram efectuados em recipientes metálicos (latas) fechados de 200 ml, deixando-se reagir a mistura durante 24 horas, sendo então medida a viscosidade com um viscosímetro Brookfield Viscometer LVT.

- **Ensaio com diol com massa molar 400 g.mol^{-1}**

O ensaio foi realizado em triplicado e os valores de viscosidade constam na tabela 2.19, bem como da figura 2.8.

Tabela 2.19 – Viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados com diol 400 e diferentes excessos de MDI polimérico

Razão NCO/OH	Viscosidade a 25°C (cP)		
6	8500	8200	8500
7	3480	3400	---
8	2048	2075	---
9	1316	1430	1437,5
10	1040	1012,5	980
12	555	550	---

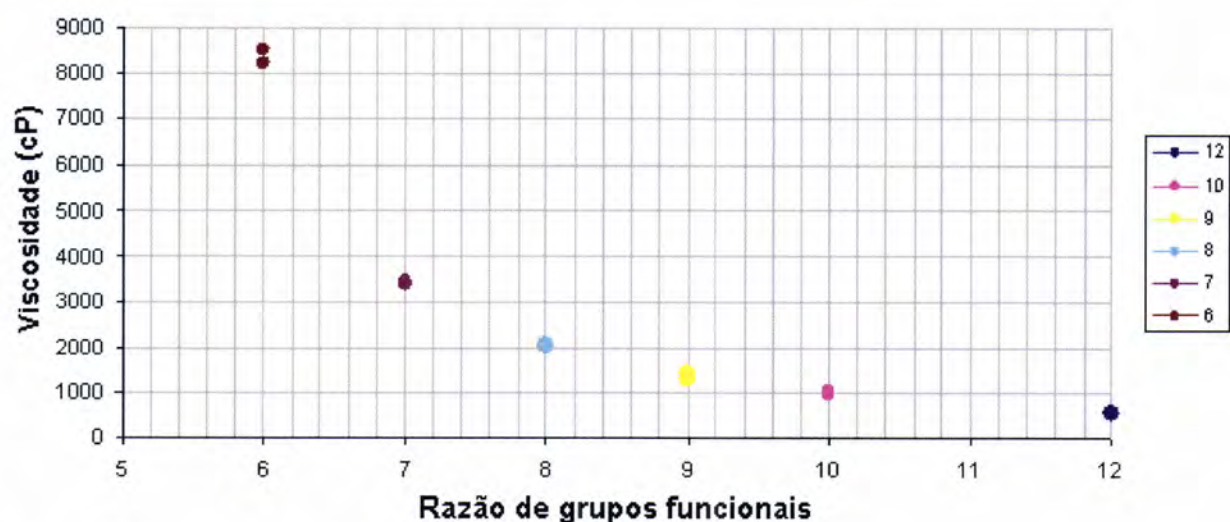


Figura 2.8 – Viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados com diol 400 e diferentes excessos de MDI polimérico

- **Ensaio com diol com massa molecular 1000 g.mol^{-1}**

Os ensaios foram realizados em duplicado com algumas repetições pontuais que constam da tabela 2.20, bem como da figura 2.9.

Tabela 2.20 – Viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados com diol 1000 e diferentes excessos de MDI polimérico

Razão NCO/OH	Viscosidade a 25°C (cP)			
	1	2	3	4
2	35400	36200	---	---
4	16120	16550	---	---
6	5400	5300	5470	5520
7	3760	3590	3580	---
8	2540	2520	2470	---
9	1628	1732	---	---
10	1430	1450	---	---
12	1135	1085	---	---

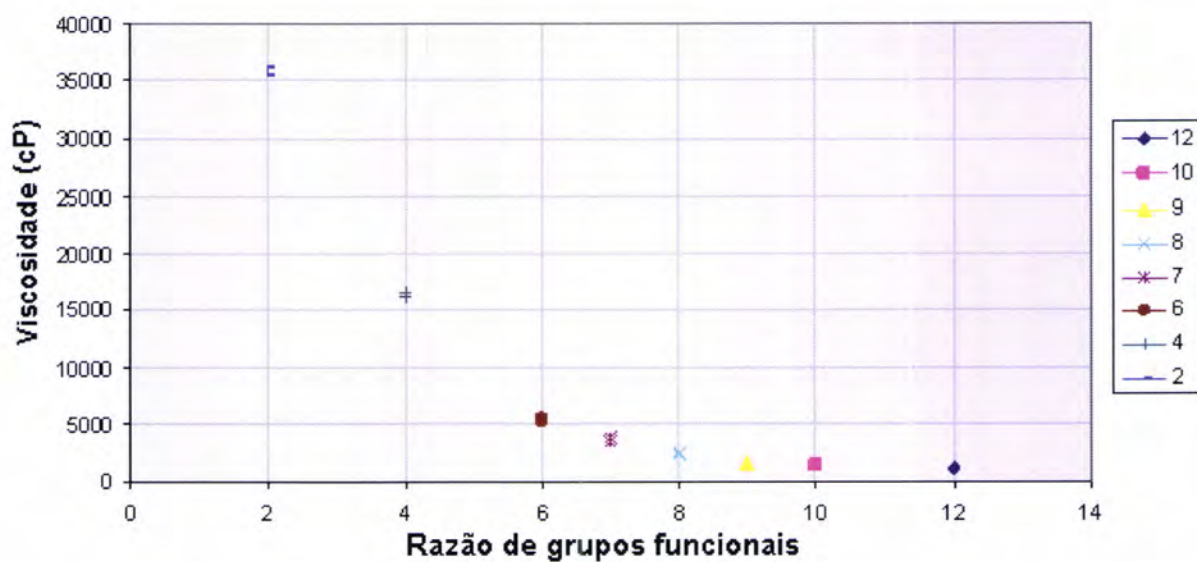


Figura 2.9 - Viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados com diol 1000 e diferentes excessos de MDI polimérico

- **Ensaio com triol com massa molecular 6000 g.mol⁻¹**

Os ensaios foram realizados em duplicado constando os resultados na tabela 2.21, bem como da figura 2.10.

Tabela 2.21 – Viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados com triol 6000 e diferentes excessos de MDI polimérico

Razão NCO/OH	Viscosidade a 25°C (cP)	
6	54400	55200
10	13750	14240
14	6800	7200
18	3630	3600

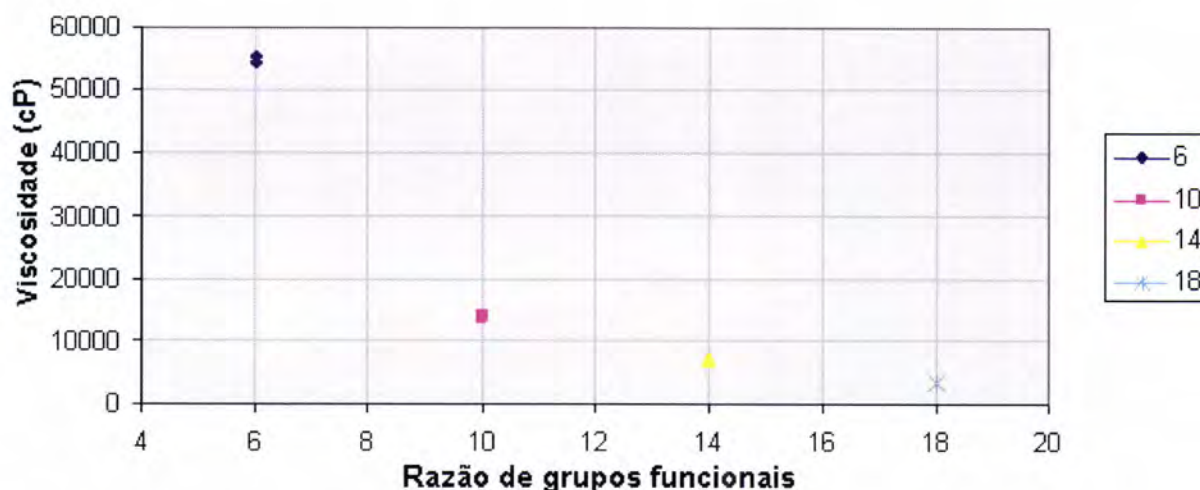


Figura 2.10 - Viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados com Triol 6000 e diferentes excessos de MDI polimérico

Observações:

Neste conjunto de ensaios, observa-se que efectivamente o efeito solvente do isocianato monomérico não reagido, presente nos prepolímeros sintetizados, reduz a viscosidade final do prepolímero. Esta aumenta significativamente quando a razão de grupos funcionais se aproxima de 1, uma vez que razão de grupos funcionais $[NCO]/[OH]$ igual a um equivale a uma massa molar muito elevada, teoricamente infinita, mas na prática limitada por limitações difusionais.

2.4.1.4 Síntese de poliuretanos – Reacção entre grupos isocianato e grupos hidroxilo.

Pretendeu-se estudar as reacções entre diversos polióis com isocianatos, na proporção estequiométrica e com excesso de 5% do componente isocianato, para a formação de poliuretanos. Trata-se de observar a evolução da reacção com o objectivo

de obter dados sobre a cinética, estudando também as características dos polímeros formados.

Retirou-se também uma amostra da mistura reactiva, numa fase já importante do avanço da reacção avaliado pela viscosidade, e colocou-se entre folhas de polietileno, colocando-se de seguida numa prensa de pratos planos, com o objectivo de obter um filme de espessura fina, que foi posteriormente utilizado para a realização de alguns testes.

Os procedimentos acima descritos sumariamente foram realizados à temperatura de 80°C uma vez que a reacção à temperatura ambiente e sem a introdução de qualquer catalisador decorre muito lentamente.

- **Dispositivo experimental**

Na figura 2.11. apresenta-se o esquema da montagem utilizada para a síntese a 80°C.

O grupo isocianato é particularmente reactivo para com a humidade do ar. É, portanto, importante trabalhar sob uma atmosfera inerte, de azoto (N_2) ou ar seco. Utilizou-se um moderado caudal de entrada de azoto (1) controlado visualmente com o auxílio de um conta-bolhas (2) com óleo de silicone no seu interior. No banho termostaticado (7) foi utilizado óleo térmico de silicone (Syltherm 800) de forma a evitar a formação de vapor que ocorreria se se utilizasse um banho com água.

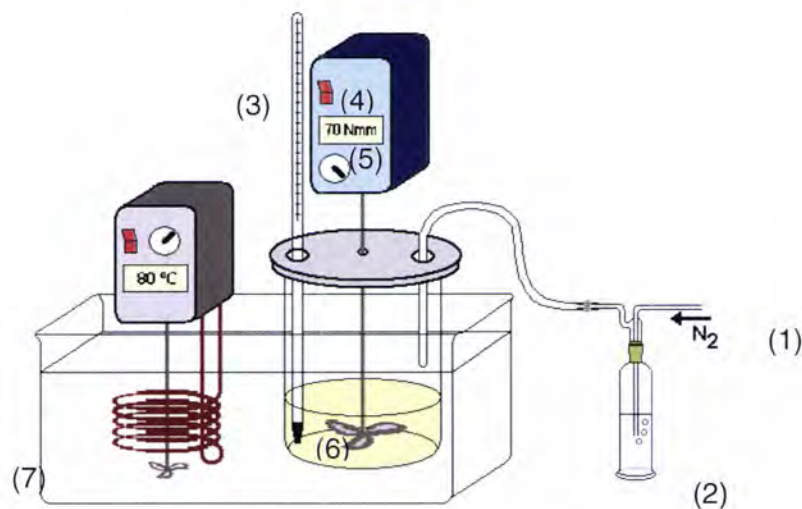


Figura 2.11 - Esquema da montagem utilizada na síntese

- **Medição do valor de resistência à rotação do sistema de agitação (binário)**

Devido à progressiva formação da estrutura molecular do poliuretano, e à medida que ocorre a reacção de policondensação entre os grupos isocianato e os grupos hidroxilo, a mistura reaccional constituída por moléculas progressivamente mais longas, torna-se cada vez mais viscosa. O ensaio foi realizado a temperatura constante, verificada com um termómetro (3). O motor de agitação (4) foi operado a velocidade constante ($\omega \approx 400$ RPM).

Seguiu-se assim a evolução da reacção através do registo de medidas de binário lidas no indicador digital do motor de agitação (5) (Heidolph RZR 2102 electronic) desde que este entrou em funcionamento na mistura reaccional (6).

- **Aferição do sistema de agitação**

- a) Pré-aquecimento do motor de agitação**

Começou-se por registar a evolução do valor do binário lido para a pá do agitador com esta a trabalhar em vazio (no ar), à velocidade de maior interesse para o trabalho, $\omega \approx 400$ RPM. A figura 2.12 representa esta evolução.

Constatou-se que o binário não é constante no arranque do motor de agitação. Tal deve-se, provavelmente, ao facto da viscosidade do lubrificante dentro da caixa de engrenagem diminuir à medida que o motor aquece. No intervalo entre os valores lidos a $t_0 = 0$ e a $t = 45$ nos casos em que os valores de binário iniciais tenham muita importância, o motor deverá ser posto em funcionamento mais de 45 minutos antes de começar a registar os valores de binário.

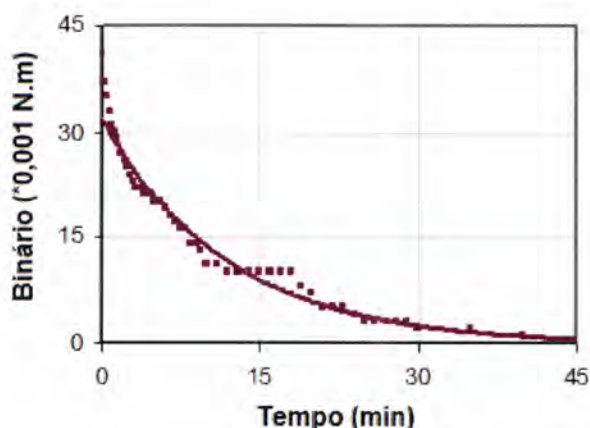


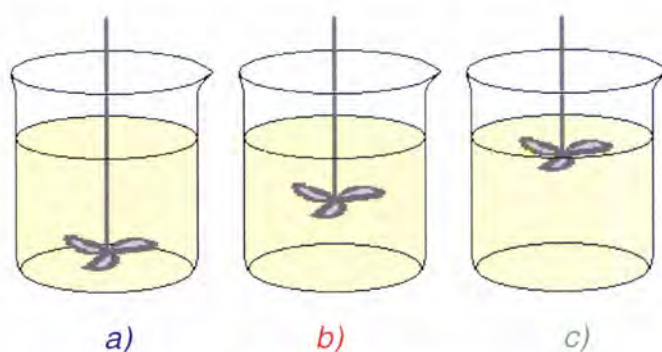
Figura 2.12 - Evolução ao longo do tempo do valor de binário (funcionamento em vazio)

No presente caso, esse erro de medida inicial não tem importância porque é a altas conversões que vamos efectuar medições de binário, observando-se aumento significativo da viscosidade da mistura reaccional.

b) Estudo da Influência da posição da pá do agitador no valor observado de binário

A fim de conhecer potencial incidência de erro nos valores de binário lidos, decidiu-se realizar uma experiência onde, para diferentes posições da pá, se leram os valores de binário, bem como a respectiva constância.

Esta experiência, para a determinação da influência da posição da pá, foi realizada com 700 g de mistura MDI polimérico + triol de peso molecular 4800 g , a uma temperatura de 80°C.



a) Perto do fundo do copo,

b) Posição intermédia,

c) Perto da superfície da mistura (imersão na solução de aproximadamente 1cm)

Figura 2.13 - Representação esquemática das diferentes posições da pá do agitador para determinação da influência da posição da mesma

Estequiometria da reacção:

- 3 mol de MDI para 2,7 mol de triol
- \overline{PM} do MDI = 341,7 g
- \overline{PM} do triol = 4800 g
- Para um peso total final de 700 g utilizou-se 51.31 g de MDI e 648.69 g de triol

No anexo 5 são apresentados os valores de binário não tratados, obtidos para diferentes posições da pá de agitação na mistura reaccional. A figura 2.14. representa a evolução no tempo das dispersões obtidas.

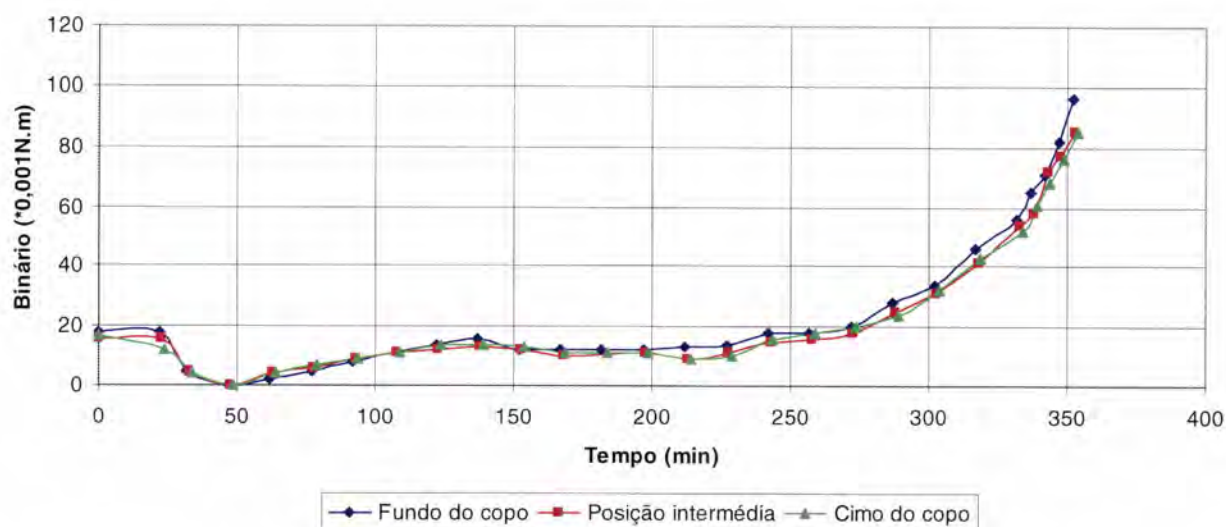


Figura 2.14 – Evolução no tempo do valor de binário para diferentes posições da pá de agitação na mistura reaccional

Observa-se que, após comparação dos desvios com os valores absolutos dos resultados obtidos, a influência da pá de agitação na mistura reaccional não é significativa, não se observando alterações significativas nos valores obtidos para as diferentes posições da pá de agitação.

c) Curva de calibração do agitador

Com o objectivo de determinar a que viscosidade corresponde cada valor de binário, procedeu-se à calibração do sistema de medição de binário do motor de agitação. Para tal, utilizaram-se soluções de diferentes viscosidades conhecidas. Por um lado, colocaram-se 200g de cada solução num copo de 1L para o qual se registou o valor do binário do agitador após imersão da pá, nas mesmas condições em que foram lidos os valores para as reacções consideradas. Por outro, mediu-se a viscosidade das mesmas soluções com um viscosímetro Brookfield Viscometer LVT.

Partiu-se de um polietilenoglicol (PEG) de massa molar $PM_{PEG} = 35\ 000$ g e que se apresenta sob a forma de um sólido em flocos. Fundiu-se em banho-maria à temperatura de 50°C , uma massa $m_{PEG} = 180$ g e fez-se, a essa temperatura, a diluição com diferentes massas de água m_{H_2O} .

Resumiram-se na tabela 2.22 as quantidades de água e de PEG, os valores de binário médio e os valores de viscosidade média determinadas.

Tabela 2.22 – Calibração do motor de agitação

Massa de água m_{H_2O} (g)	141	180	198	216	234	288
Percentagem mássica de água na mistura	44 %	50 %	52 %	55 %	57 %	62 %
Valor de binário médio (N.mm)	245	138.5	90.5	69.5	57.5	20
Valor da viscosidade média (cP)	29 550	13 980	11 570	8 210	5 795	2 640

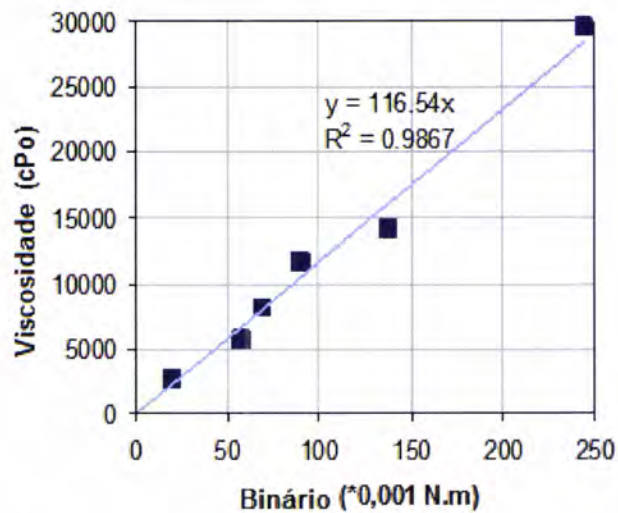


Figura 2.15 – Curva de calibração do motor de agitação, viscosidade Brookfield vs binário motor de agitação

Obteve-se a curva de calibração do agitador representando os pares de valores binário e viscosidade (figura 2.15). Verificou-se que para uma série crescente de valores de binário a viscosidade da solução aumenta segundo a seguinte equação:

$$\eta = 116,54 \times C \quad \text{Equação 2.16}$$

em que

η é a viscosidade (P ou cP)

C é o binário (N.mm)

- **Efeito de Weissenberg**

A mistura reaccional, durante a fase inicial, é constituída por monómeros e oligómeros de massa molecular relativamente baixa. A conversões mais elevadas, a mistura reaccional torna-se um fluido não newtoniano, constituído por cadeias poliméricas longas, que resulta num fenómeno designado por efeito de Weissenberg [139], por ter sido estudado e interpretado pela primeira vez por este cientista, se bem que descrito anteriormente por Gardner e Nissan[140].

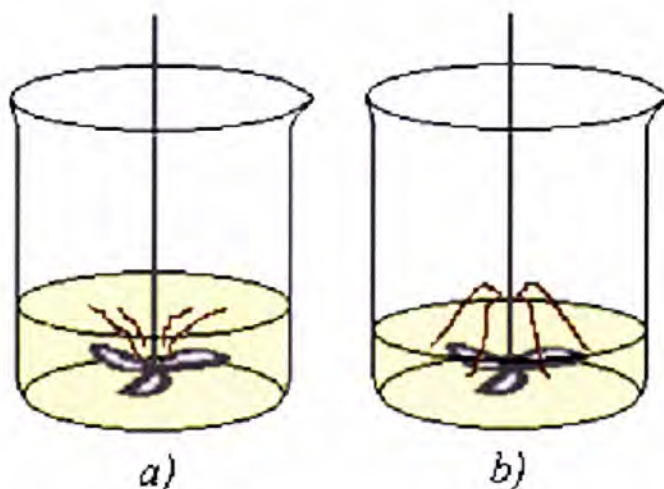


Figura 2.16 - Representação esquemática do efeito de Weissenberg

A mistura, no início da reacção, comporta-se como um líquido newtoniano (a), de tal forma que a pá de agitação, girando no seio do fluido, induz a formação de um vórtice. À medida que a reacção decorre (aumento da viscosidade), este vórtice tem tendência a desaparecer e o fluido, por sua vez, tem tendência a “subir” ao longo do agitador (b). A tal fenómeno dá-se o nome de efeito de Weissenberg, e resulta da orientação das cadeias de forma circular, que sob esforço, de certo aumentam a pressão efectiva no seio do líquido na vizinhança do veio do agitador [141-145].

- **Planeamento dos ensaios e estudo da estequiometria**

a) Método de cálculo das quantidades de reagentes a utilizar

Em todas as sínteses realizadas nesta fase do trabalho, utilizaram-se balões idênticos de volume 1L, de forma a não terem influência diferente sobre os valores de binário a registar. Também se colocaram, quer a pá quer o motor de agitação, sempre ao mesmo nível do balão. Pela mesma razão, em cada um dos casos, preparou-se uma solução de massa total, M_{tot} , de 200g.

Consideremos assim um poliols de funcionalidade $f_H = 3$, isto é, apresentando 3 grupos hidroxilo por molécula de poliols. O MDI utilizado apresenta uma funcionalidade média $f_I = 2.7$.

Para fazer reagir estes monómeros nas proporções estequiométricas de forma a obter uma estrutura tridimensional tão extensa quanto possível, teremos de utilizar a seguinte relação r entre os grupos funcionais:

$$r = \frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]} = 1 \quad \text{Equação 2.17}$$

Onde $[\text{NCO}]$ é o número de grupos funcionais isocianato e $[\text{OH}]$ é o número de grupos funcionais hidroxilo.

Para introduzir um excesso e (%) de um ou outro reagente, tem-se:

$$r = \frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]} = 1 + \left(\frac{e_{\text{OH}}}{100} \right) \quad \text{para um excesso de álcool} \quad \text{Equação 2.18}$$

$$r = \frac{[\text{NCO}]}{[\text{OH}]} = \left(1 + \frac{e_{\text{NCO}}}{100} \right) \quad \text{para um excesso de isocianato} \quad \text{Equação 2.19}$$

Tem-se então, respectivamente, as fracções molares de poliols x_H e de isocianato x_I :

$$x_H = \frac{r \cdot f_I}{f_H + r \cdot f_I} \quad \text{e} \quad x_I = \frac{f_I}{f_H + r \cdot f_I} \quad \text{Equação 2.20}$$

Calculam-se então as fracções mássicas de polioli e isocianato, w_H e w_I , em que M_H e M_I são, respectivamente, as massas molares do polioli e do MDI polimérico:

$$w_H = \frac{x_H \cdot M_H}{x_H \cdot M_H + x_I \cdot M_I} \text{ e } w_I = \frac{x_I \cdot M_I}{x_H \cdot M_H + x_I \cdot M_I} \quad \text{Equação 2.21}$$

Deduzem-se, por fim, as massas dos reagentes a introduzir no reactor:

$$m_H = w_H \cdot M_{tot} \text{ e } m_I = w_I \cdot M_{tot} \quad \text{Equação 2.22}$$

b) Quantidades de reagentes utilizado

Na tabela 2.23 recapitulam-se as diferentes massas introduzidas para cada uma das reacções nas quantidades estequiométricas e para um excesso de 5% de isocianato.

- ***Interpretação das curvas experimentais de evolução do binário***

Os valores experimentais obtidos neste ensaio foram os valores de binário, tendo-se então utilizado a equação 2.16 para obter os valores de viscosidade.

a) Diol com peso molecular 400 g

A figura 2.17 representa a evolução observada para o diol 400, tendo sido traçadas as curvas de registo de binário e evolução no tempo da viscosidade, respectivamente, para as reacções MDI polimérico com diol 400 em proporções estequiométricas e com um excesso de 5% de isocianato.

Tabela 2.23 – Quadro-resumo das quantidades de reagentes utilizadas.

Reacção	Razão	Excesso de grupos isocianato	Grupos hidroxilo					Grupos isocianato					
			Massa total	Funcionalidade f_H	Massa molar M_H	Fracção molar x_H	Fracção mássica w_H	Massa introduzida m_H	Funcionalidade f_I	Massa molar M_I	Fracção molar x_I	Fracção mássica w_I	Massa introduzida m_I
			M_{tot}										
			(g)		(g/mol)	$x_H = \frac{f_I}{f_H + f_I}$	$w_H = \frac{x_H \cdot M_H}{x_H \cdot M_H + x_I \cdot M_I}$	$m_H = w_H \cdot M_{tot}$ (g)		(g/mol)	$x_I = \frac{f_H}{f_H + f_I}$	$w_I = \frac{x_I \cdot M_I}{x_H \cdot M_H + x_I \cdot M_I}$	$m_I = w_I \cdot M_{tot}$ (g)
1,1	1 : 1		200	2	400	0,5745	0,6125	122,49	2,7	341,7	0,4255	0,3875	77,51
1,2	1 : 1	Sem excesso	200	3	3000	0,4737	0,8877	177,53	2,7	341,7	0,5263	0,1123	22,47
1,3	1 : 1		200	2	1000	0,5745	0,7980	159,60	2,7	341,7	0,4255	0,2020	40,40
1,4	1 : 1		200	3	4800	0,4737	0,9267	185,34	2,7	341,7	0,5263	0,0733	14,66
2,1	1 : 1.05		200	2	400	0,5625	0,6008	120,16	2,7	341,7	0,4375	0,3992	79,84
2,2	1 : 1.05	5%	200	3	3000	0,4615	0,8827	176,54	2,7	341,7	0,5385	0,1173	23,46
2,3	1 : 1.05	excesso	200	2	1000	0,5625	0,7900	158,01	2,7	341,7	0,4375	0,2100	41,99
2,4	1 : 1.05		200	3	4800	0,4615	0,9233	184,66	2,7	341,7	0,5385	0,0767	15,34

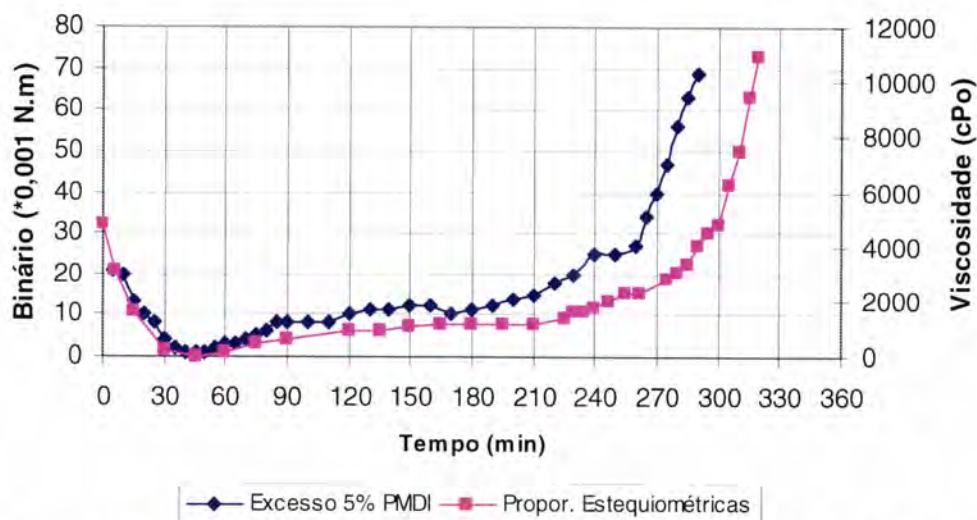


Figura 2.17 - Evolução do binário e da viscosidade para diol 400 a 80°C

O decréscimo dos valores de binário que se verifica nos primeiros 45 minutos de experiência deve-se, como explicado na secção pré-aquecimento do motor de agitação, ao atraso do motor no arranque em fornecer os valores correctos de binário.

Comparando as curvas obtidas para proporções estequiométricas e com excesso de 5% de isocianato, observamos que, com um excesso de 5% de isocianato, a cinética da reacção atinge o mesmo nível de conversões cerca de 30 minutos antes do que se observa para proporções estequiométricas.

b) Triol com peso molecular 3000 g

A figura 2.18 representa a evolução observada para o triol 3000, bem como as curvas de registo de binário e a evolução no tempo da viscosidade, respectivamente, para as reacções MDI polimérico com triol 3000 em proporções estequiométricas e com um excesso de 5% de isocianato.

Os valores para excesso de 5% de MDI só foram registados a partir dos 90 minutos de ensaio, porque as variações iniciais carecem de significado.

Comparando as curvas de variação obtidas para proporções estequiométricas com as obtidas para excesso de 5% de isocianato, observamos que, com um excesso de 5% de isocianato, a cinética da reacção é mais rápida que com proporções estequiométricas, atingindo valores de conversão semelhantes cerca de 100 minutos antes das que se observam para proporções estequiométricas.

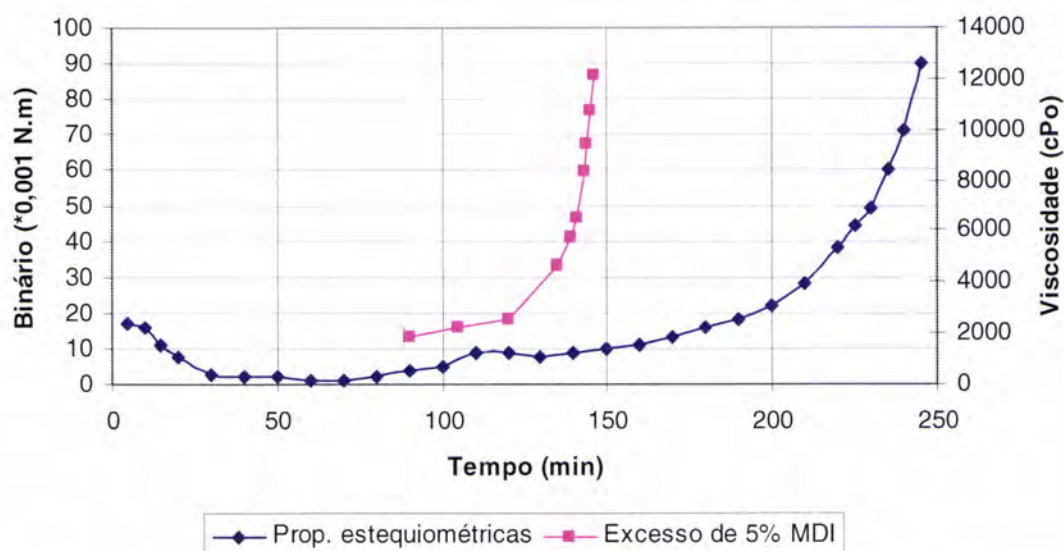


Figura 2.18 - Evolução do binário e da viscosidade para reacção com triol 3000 a 80°C

c) Diol com peso molecular 1000 g

A figura 2.19. representa a evolução observada para a reacção com diol 1000, das curvas de registo de binário e a evolução no tempo da viscosidade, respectivamente, para as reacções MDI polimérico com diol 1000 em proporções estequiométricas e com um excesso de 5% de isocianato.

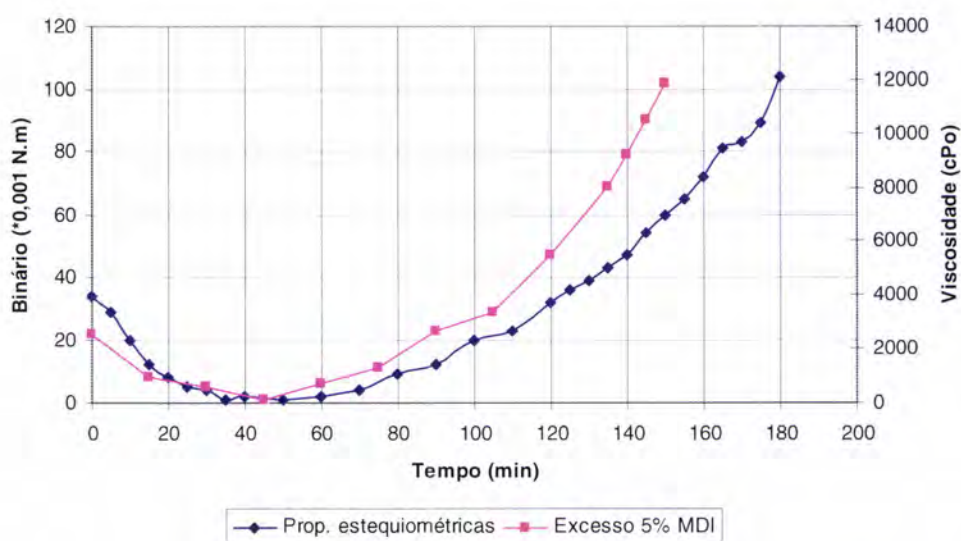


Figura 2.19 – Evolução do binário e da viscosidade para reacção de MDI polimérico com diol 1000 a 80°C

Comparando as curvas obtidas para proporções estequiométricas e quando se utiliza um excesso de 5% de isocianato, observamos que, com um excesso de 5% de isocianato, a cinética da reacção é mais rápida que com proporções estequiométricas, atingindo valores de conversão semelhantes cerca de 30 minutos antes das que se observam para proporções estequiométricas.

d) Triol com peso molecular 4800 g

A figura 2.20 representa a evolução registada para a reacção com triol 4800, das curvas de binário e a evolução no tempo da viscosidade, respectivamente, para as reacções MDI polimérico com triol 4800 em proporções estequiométricas e com um excesso de 5% de isocianato.

Comparando a curva obtida para proporções estequiométricas e com a que se obtém com excesso de 5% de isocianato, observamos que, com um excesso de 5% de isocianato, a cinética da reacção é muito mais rápida que com proporções estequiométricas, atingindo valores de conversão semelhantes cerca de 215 minutos antes das que se observam para proporções estequiométricas.

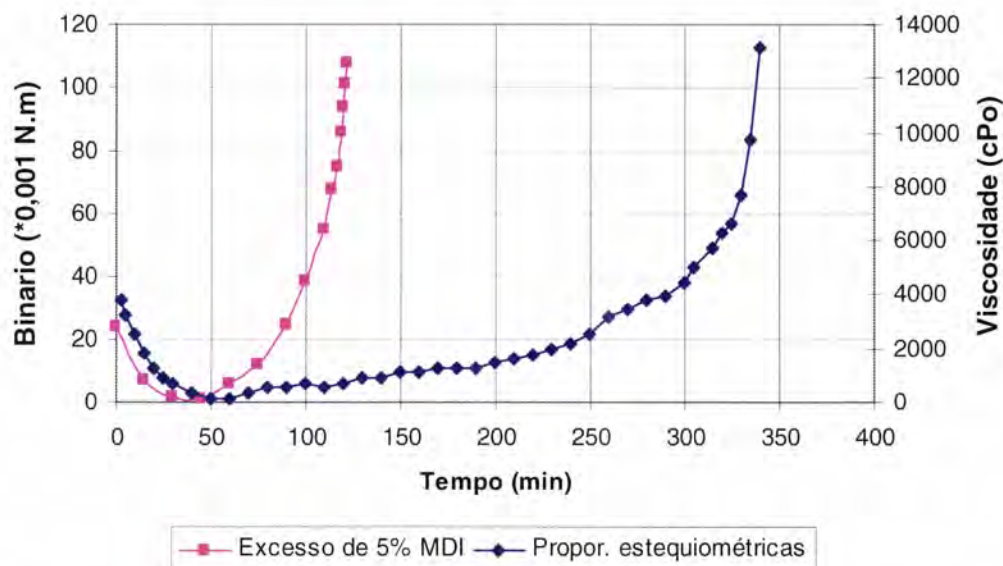


Figura 2.20 – Evolução do binário e da viscosidade para triol 4800 a 80°C

• **Testes de permeabilidade dos poliuretanos sintetizados**

Estes ensaios consistem em testar a permeabilidade ao ar dos diferentes filmes obtidos com cada uma das soluções sintetizadas. Trata-se de um teste comparativo em que se utiliza sulfato de cobre anidro numa montagem como a esquematizada na figura 2.21. Cada ensaio durou 3 dias. Foram comparados qualitativamente, tendo a comparação sido realizada tendo em conta a avaliação visual da intensidade do azul.



Figura 2.21 – Esquema da montagem utilizada nos testes comparativos de permeabilidade ao ar

Tabela 2.24 – Resultados obtidos nos testes de permeabilidade ao ar

Teste (3 dias de exposição)		
Membrana	Espessura (mm)	Intensidade do azul
Diol 400	0.12	++++
Triol 3000	0.44	+++
Triol 4800	0.10	++
Diol 1000	0.15	+

Mais azul → ++++; menos azul → + (branca)

Observações

Apesar das espessuras dos filmes serem diferentes, é possível verificar que a membrana que apresentou melhor impermeabilidade ao ar foi a membrana sintetizada com o diol 1000. Podemos considerar que, dos poliois analisados, o polioliol 1000 parece

ser o que apresenta melhor comportamento na formação de membranas de impermeabilização, o que é uma informação qualitativa, mas bastante útil, uma vez que desejamos que a espuma produzida com o prepolímero reactivo consiga selar fendas evitando a passagem de água, garantindo que, depois de selada a fenda, a água não vai passar através da espuma (as paredes das células da espuma são razoavelmente planas e são análogas aos filmes testados).

2.4.1.5 Correlação entre o peso molecular e a viscosidade

Procurou-se estudar a correlação entre o peso molecular e a viscosidade dos quasi-prepolímeros sintetizados utilizando dióis de diferentes massas moleculares. Os quasi-prepolímeros foram sintetizados com uma razão $[NCO]/[OH]$ de 8 (largo excesso molar de MDI), tendo sido utilizados os seguintes poliois:

- Diol com peso molecular 400 g ;
- Diol com peso molecular 1000 g ;
- Diol com peso molecular 2000 g ;

As medidas de viscosidade foram efectuadas a 25°C, utilizando um viscosímetro Brookfield Viscotester LVT.

O peso molecular médio (PM) foi calculado da seguinte forma:

- Estimativa do peso molecular médio do prepolímero formado pela reacção de um diol e MDI polimérico de forma que a relação estequimétrica de grupos funcionais

$$\text{seja } r = \frac{n^\circ \text{ de grupos } NCO}{n^\circ \text{ de grupos } OH} = 8.$$

Consideremos

10 moles de diol encontram para reagir 59,26 moles de MDI polimérico.




Num 1º passo, vão formar-se oligómeros contendo 2 meros.

O MDI polimérico que apresenta uma funcionalidade média de 2,7 pode ser representada com boa aproximação e para simplicidade dos cálculos, por uma mistura de 30% de MDI puro e 70% de MDI com funcionalidade 3.

$$\bar{f} = (0,3 \times 2,0) + (0,7 \times 3,0) = 2,7$$

Equação 2.1

Assim, teremos:

Moles			Grupos reactivos
10	diol		20
17,78	MDI _{linear} (diisocianato)		$17,78 \times 2 = 35,56$
41,48	MDI _{ramificado} (triisocianato)		$41,48 \times 3 = 124,44$
			160 grupos NCO livres

Estudando a probabilidade de reacção dos grupos OH com os grupos NCO_{linear} e NCO_{ramificado}, temos:

20 grupos OH encontram para reagir 160 grupos NCO

X grupos OH encontram para reagir 124,44 grupos NCO_{ramificado}

onde X = 15,56 grupos ou seja 7,78 moles



20 grupos OH encontram para reagir 160 grupos NCO

Y grupos OH encontram para reagir 35,56 grupos NCO_{linear}

onde Y = 4,44 grupos ou seja 2,22 moles.


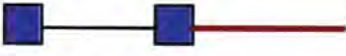




sobrando

MDI_{linear} (diisocianato)  $17,78 - 2,22 = 15,56$ moles



MDI_{ramificado} (triisocianato)  $41,48 - 7,78 = 33,7$ moles

Fazendo o balanço aos grupos NCO presentes, temos:

<p>Em</p>    	<p>Grupos NCO livres</p> <p>$7,78 \times 2 = 15,56$</p> <p>$2,22 \times 1 = 2,22$</p> <p>$33,7 \times 3 = 101,1$</p> <p>$15,56 \times 2 = 31,12$</p> <hr style="width: 100%;"/> <p style="text-align: center;">150</p>
--	--

Este número confirma que as contas estão correctas já que tínhamos 160 grupos NCO e reagiram 10, ficando com 150.


Estudemos agora as reacções para formação de oligómeros com 3 meros:

<p>Grupos OH passíveis de reacção ----- 10</p>	<p>{</p>	 <p>7,78</p>
<p>Grupos NCO passíveis de reacção ----- 150</p>	<p>}</p>	 <p>2,22</p>


Destes 150 grupos NCO livres:

- 101,1 são trisocianato ($f = 3$)
- 31,12 são diisocianato ($f = 2$)

Estudando a probabilidade de reacção:

 2,22 grupos OH encontram para reagir 150 grupos NCO
 X grupos OH encontram para reagir 101,1 grupos NCO_{ramificado}
 onde $X = 1,5$



 2,22 grupos OH encontram para reagir 150 grupos NCO
 Y grupos OH encontram para reagir 31,12 grupos NCO_{linear}
 onde $Y = 0,46$

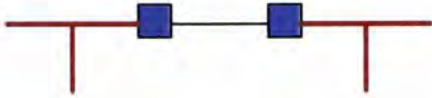




7,78 grupos OH encontram para reagir 150 grupos NCO

Z grupos OH encontram para reagir 101,1 grupos NCO_{ramificado}

onde Z = 5,24



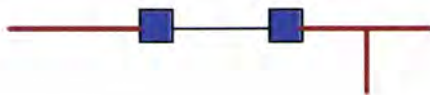
5,24 moles



7,78 grupos OH encontram para reagir 150 grupos NCO

W grupos OH encontram para reagir 31,12 grupos NCO_{linear}

onde W = 1,62



1,61 moles

Resumindo, temos:



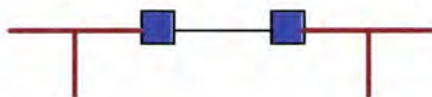
0,46 moles



1,5 moles



1,61 moles



5,24 moles

8,81 moles

Dos 10 moles iniciais de polioli, cerca de 8,81 encontram-se em estruturas com 3 meros e isto mostra que a reacção entre oligómeros de 2 unidades para formar estruturas com 4 meros é inferior a 12%.

Sobram



$$33,7 - 1,5 - 5,24 = 26,96 \text{ moles}$$

$$15,56 - 1,61 - 0,46 = 13,49 \text{ moles}$$

Estudando agora as reacções para formação de oligómeros com 4 meros :

■—■— 2,22 grupos OH encontram para reagir 150 grupos NCO

X grupos OH encontram para reagir 2,22 ■—■—

onde X = 0,033

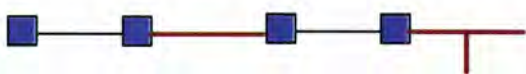


0,033 moles

■—■— 2,22 grupos OH encontram para reagir 150 grupos NCO

Y grupos OH encontram para reagir 15,56 ■—■—

onde Y = 0,23



0,23 moles

■—■— 7,78 grupos OH encontram para reagir 150 grupos NCO

Z grupos OH encontram para reagir 2,22 ■—■—

onde Z = 0,115



0,115 moles

■—■— 7,78 grupos OH encontram para reagir 150 grupos NCO

W grupos OH encontram para reagir 15,56 ■—■—

onde W = 0,807



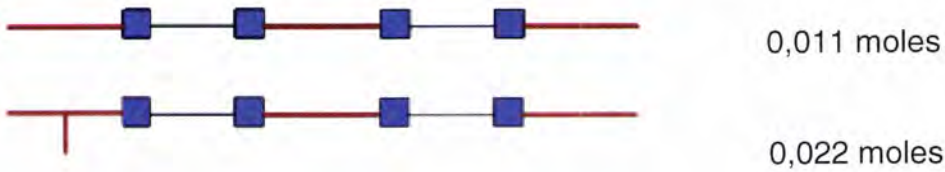
0,807 moles

Fazendo o balanço molar:

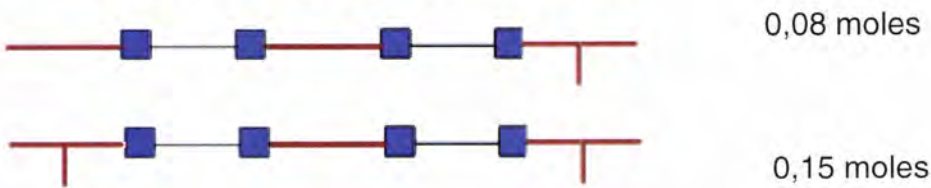
$$8,81 + (0,033+0,23+ 0,115+ 0,807) = 9,995 \approx 10 \text{ moles}$$

Os oligómeros com 4 meros apresentam ainda funcionalidade OH que por razões estatísticas reagirá predominantemente com isocianatos monoméricos encontrando-se a seguinte distribuição:

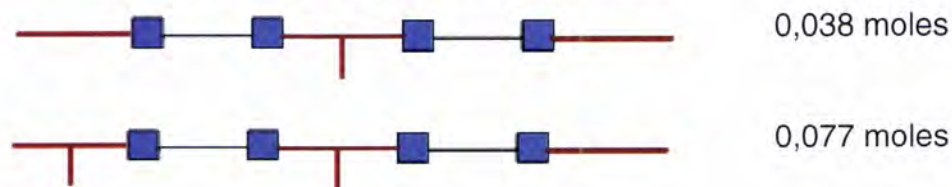
0,011 com linear e 0,022 com ramificado



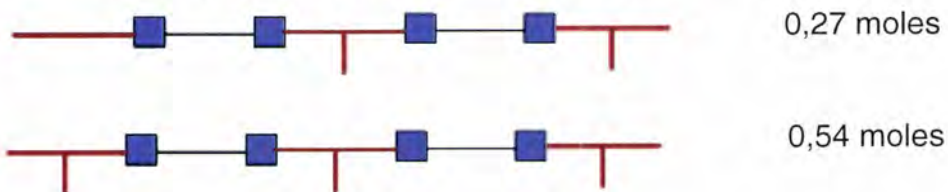
0,08 com linear e 0,15 com ramificado



0,038 com linear e 0,077 com ramificado

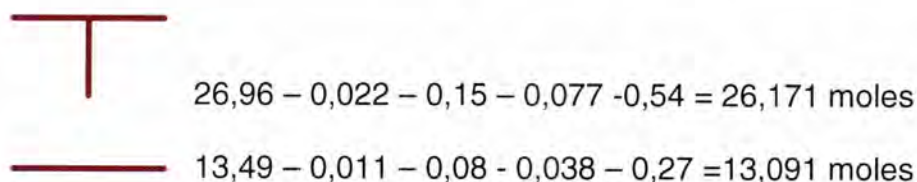


0,27 com linear e 0,54 com ramificado



Todas as 10 moles do diol estão ocupadas tendo deixado de estar presente funcionalidade OH livre, pelo que a reacção não pode progredir.

Sobram



O número de moles total será:

$$N_{\text{total}} = 1,5 + 1,61 + 0,46 + 5,24 + 0,011 + 0,022 + 0,08 + 0,15 + 0,038 + 0,077 + 0,27 + 0,54 + 26,171 + 13,091 = 49,26 \text{ moles}$$

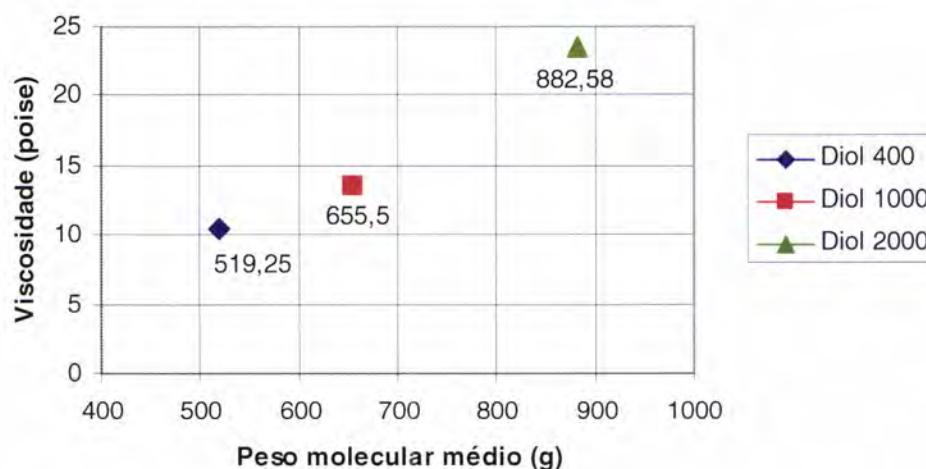
Desta forma, o peso molecular médio em número é dado por:

$$\begin{aligned} \overline{PM} = & + \frac{1,5}{49,26} \times PM \text{---} \text{T} + \frac{1,61}{49,26} \times PM \text{---} \text{T} + \frac{0,46}{49,26} \times PM \text{---} \text{T} + \\ & + \frac{5,24}{49,26} \times PM \text{---} \text{T} + \frac{0,011}{49,26} \times PM \text{---} \text{T} + \frac{0,022}{49,26} \times PM \text{---} \text{T} + \\ & + \frac{0,08}{49,26} \times PM \text{---} \text{T} + \frac{0,15}{49,26} \times PM \text{---} \text{T} + \\ & + \frac{0,038}{49,26} \times PM \text{---} \text{T} + \frac{0,077}{49,26} \times PM \text{---} \text{T} + \\ & + \frac{0,27}{49,26} \times PM \text{---} \text{T} + \frac{0,54}{49,26} \times PM \text{---} \text{T} + \\ & + \frac{26,96}{50,45} \times PM \text{---} \text{T} + \frac{13,49}{50,45} \times PM \text{---} \end{aligned}$$

Considerando o peso molecular do diisocianato --- igual a 250,27 g e do triisocianato T igual a 381,41 g (anexo 3), temos:

Tabela 2.25 – Correlação peso molecular vs viscosidade para dióis de diferentes pesos moleculares

	Peso molecular médio (g)	Viscosidade (poise)
Diol 400	519,25	10,5
Diol 1000	655,50	13,5
Diol 2000	882,58	23,5

**Figura 2.22** – Correlação PM vs viscosidade a 25°C

Observações

Verificamos que o peso molecular e a viscosidade estão directamente relacionados. Desta forma, se o peso molecular do prepolímero aumenta, é de esperar que a viscosidade do mesmo também aumente, uma vez que a estrutura molecular do prepolímero é maior (cadeia mais comprida).

2.4.2 Síntese de prepolímeros

2.4.2.1 Escolha do polioliol de base

Procurou-se estudar as propriedades de diferentes prepolímeros sintetizados com polióis de diferentes massas moleculares. Uma das propriedades do prepolímero sintetizado a ter em consideração é a viscosidade, uma vez que é objectivo que venha a ser utilizado recorrendo ao uso de bombas manuais, não podendo por isso ter viscosidade muito elevada (< 20 poise). Sintetizaram-se assim prepolímeros com

diferentes razões $[NCO]/[OH]$, tendo-se utilizado diferentes poliois com estrutura molecular linear e ramificada, e com diferentes massas moleculares.

Foram sintetizados prepolímeros com razão molar $[NCO]/[OH]$ que varia entre 6 e 10, com dióis de peso molecular 400, 1000 e 2000 g e um triol de peso molecular 3000 g. Para assegurar conversão elevada, a mistura foi mantida a 40°C durante 24 horas. Mediu-se a viscosidade dos prepolímeros sintetizados após termostatização a 25°C, utilizando um viscosímetro Brookfield Viscotester LVT. Procedeu-se então à reacção dos prepolímeros com 6 p.h.r. catalisador (descrito na secção 2.2.4) e com a quantidade calculada de água (quantidade estequiométrica de grupos NCO livres mais um excesso de 10%). Estudaram-se as propriedades da espuma produzida.

Os valores da viscosidade obtida para os diversos prepolímeros sintetizados são apresentados na figura 2.23. para prepolímeros com diol 400, na figura 2.24. com diol 1000, na figura 2.25. com diol 2000 e na figura 2.26. com triol 3000.

As espumas produzidas foram analisadas no que diz respeito às características visuais e de apreciação imediata, estando os resultados na tabela 2.26.

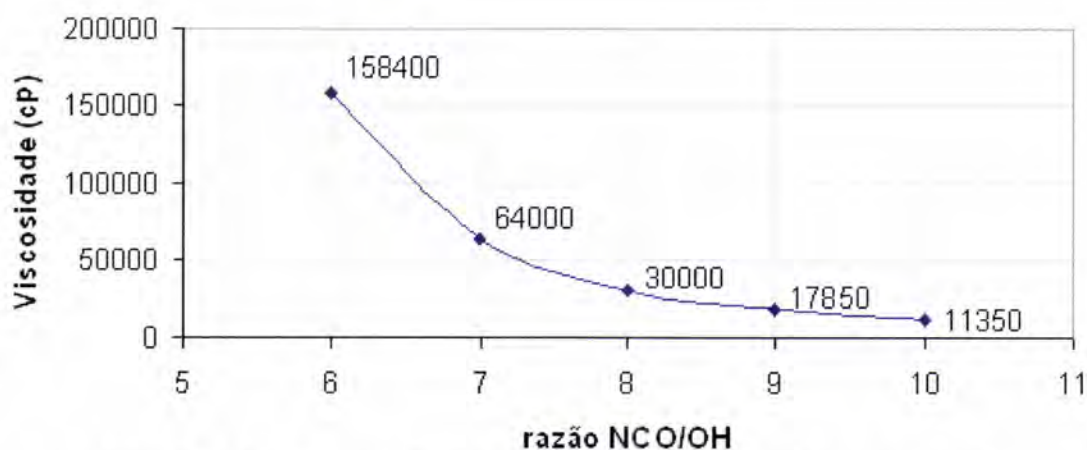


Figura 2.23 – Valores de viscosidade a 25°C dos prepolímeros sintetizados com diol 400

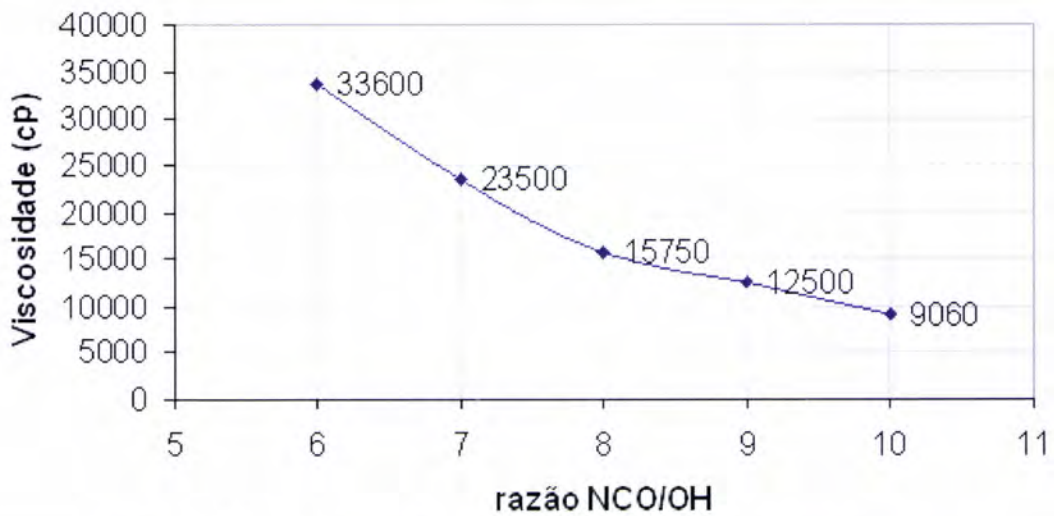


Figura 2.24 - Valores de viscosidade a 25°C dos prepolímeros sintetizados com diol 1000

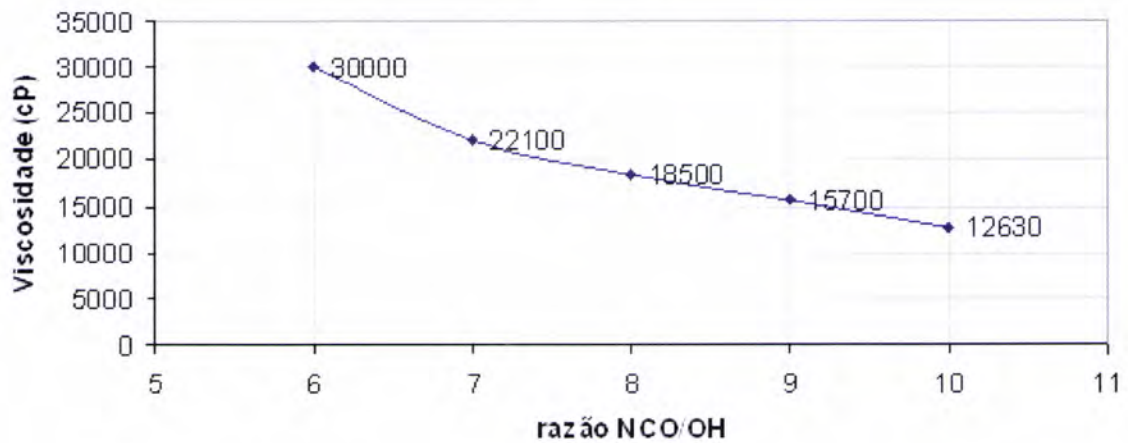


Figura 2.25 - Valores de viscosidade a 25°C dos prepolímeros sintetizados com diol 2000

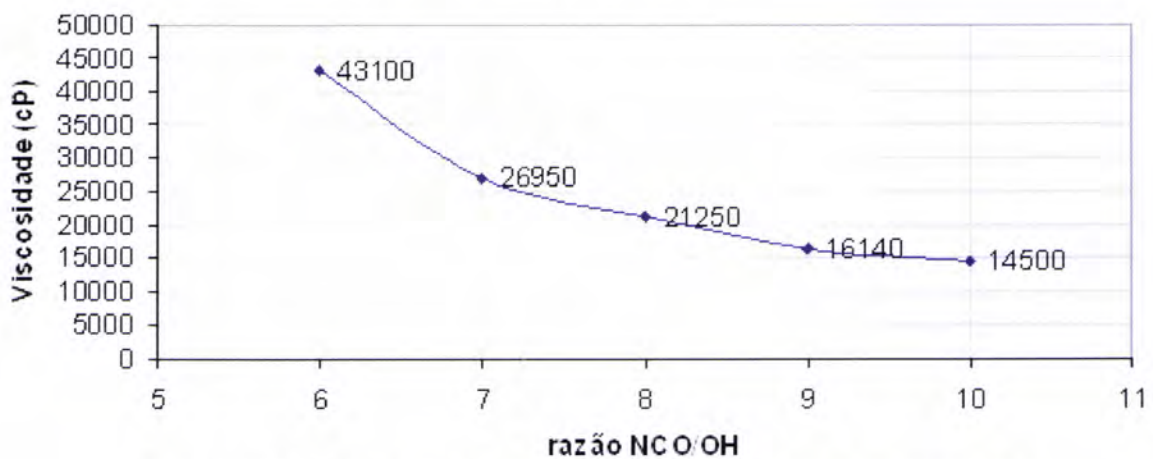


Figura 2.26 – Valores de viscosidade a 25°C dos prepolímeros sintetizados com triol 3000

Desta forma constata-se que quanto maior é o excesso de isocianato, menor é a viscosidade, o que deve ser atribuído ao efeito solvente do isocianato em excesso. Quanto maior é o excesso de isocianato não reagido, menor é a viscosidade final do quasi-prepolímero.

Tabela 2.26 – Quadro-resumo das características imediatas das espumas obtidas a partir dos prepolímeros sintetizados

Prep.	Razão NCO/OH	Estável	Encolheu	Friável	Célula grande	Célula pequena	Observações
10D400	10	sim	pouco	muito	não	sim	muito friável. Desfaz ao toque
9D400	9	sim	pouco	muito	não	sim	menos friável que a D400 10
8D400	8	sim	muito pouco	sim	não	sim	menos friável
7D400	7	sim	muito pouco	sim	não	sim	continua friável
6D400	6	sim	muito pouco	sim	não	sim	continua friável
10D1000	10	sim	não	ligeiramente	não	sim	
9D1000	9	sim	não	não	sim	sim	célula maior que nas anteriores
8D1000	8	sim	não	não	não	sim	
7D1000	7	sim	não	não	não	sim	
6D1000	6	sim	muito pouco	não	não	sim	estável, encolheu pouco
10D2000	10	sim	muito pouco	não	meio	meio	distribuição de células não é completamente uniforme. Ligeiro colapso no final do crescimento. Flexível
9D2000	9	sim	muito pouco	não	meio	meio	distribuição de células não é completamente uniforme. Flexível
8D2000	8	sim	muito pouco	não	meio	meio	distribuição de células não é completamente uniforme. Flexível
7D2000	7	sim	não	não	meio	meio	distribuição de células não é completamente uniforme. Flexível
6D2000	6	sim	não	não	meio	meio	distribuição de células não é completamente uniforme. Flexível
10T3000	10	sim	muito pouco	não	meio	meio	flexível, mas menos que as anteriores. Distribuição de células mais uniforme. Foi a que cresceu mais
9T3000	9	sim	muito pouco	não	meio	meio	análogo à 7T3000 e 8T3000 mas cresceu mais
8T3000	8	sim	muito pouco	não	meio	meio	análogo à 7T3000 mas cresceu mais
7T3000	7	sim	muito pouco	não	meio	meio	flexível, maior número de celular grandes que pequenas
6T3000	6	sim	muito pouco	não	meio	meio	flexível, a distribuição das células não é uniforme, variando de células de maior dimensão para menor dimensão

Observações:

Para uma mesma razão $[NCO]/[OH]$, os prepolímeros obtidos com diol 1000 são mais estáveis que os obtidos com diol 400, apresentando melhores propriedades quando se pretende obter uma espuma rígida. As espumas obtidas com os prepolímeros desenvolvidos com diol 2000 e triol 3000 apresentam maior flexibilidade, devido ao maior comprimento da cadeia molecular de polieter derivado do óxido de etileno e/ou do óxido de propileno.

2.4.2.2 Ensaio para a escolha do plastificante

Foi realizado um estudo comparativo para a escolha de um plastificante que, sem influenciar em excesso as propriedades finais da espuma, permitisse reduzir a viscosidade do prepolímero, uma vez que esta propriedade tem uma importância fundamental, pois o produto final deve ser aplicado por injeção, devendo a viscosidade ser inferior a 20 poise a 25°C.

O prepolímero utilizado para este estudo foi sintetizado com diol 1000 e com razão $[NCO]/[OH]$ igual a 8.

O ensaio consistiu na comparação dos seguintes plastificantes:

- Di-isobutilftalato (DIBP)
- Óleo de soja
- Tung oil
- Dioctilftalato (DOP)
- Biodiesel (EMOG)
- Di-isononilftalato (DINP)

O parâmetro controlado foi a % em peso do plastificante introduzido, sendo a viscosidade a propriedade analisada.

A viscosidade do prepolímero sintetizado sem plastificante tem um valor de 157 poise, não representado na figura 2.27. para permitir usar uma escala que dê uma melhor percepção do efeito plastificante de cada um dos produtos testados.

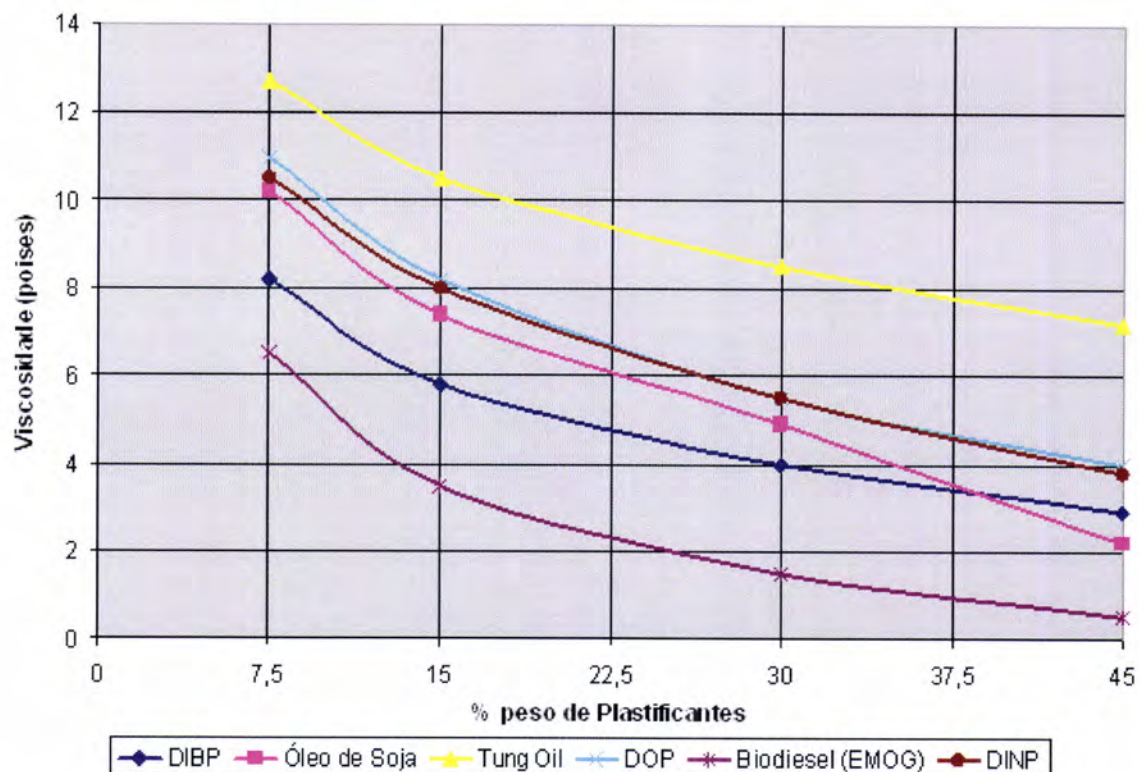


Figura 2.27 – Viscosidade do prepolímero vs % em peso de plastificante

Em face destes resultados e tendo o solvente EMOG demonstrado o maior efeito na redução da viscosidade, optou-se por fazer uma melhor caracterização deste solvente relativamente aos prepolímeros estudados.

Foram determinadas viscosidades específicas de diferentes soluções, extrapolando graficamente (figura 2.28) de forma a obter uma estimativa da viscosidade intrínseca, já que a viscosidade intrínseca é definida como o valor da viscosidade reduzida à diluição infinita ($c \rightarrow 0$).

Foram sintetizadas 4 soluções, com 0,1; 0,5; 0,8 e 1 g de prepolímero por litro de solvente EMOG. O prepolímero utilizado foi o mesmo que se utilizou no estudo para a escolha dos plastificantes (capítulo 2.4.2.2).

Determinou-se a viscosidade específica das soluções, sendo esta dada por:

$$\eta_{esp.} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad \text{Equação 2.23}$$

onde $\eta_{esp.}$ é a viscosidade específica, η é a viscosidade da solução e η_0 é a viscosidade do solvente.

A viscosidade intrínseca é dada por:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left[\frac{\eta_{\text{esp.}}}{C} \right] \quad \text{Equação 2.24}$$

Tabela 2.27 – Viscosidades específicas obtidas para as diferentes soluções analisadas

Viscosidade solvente (cP)	6,575							
Concentrações (g/L)	0,1		0,5		0,8		1	
Viscosidade Brookfield 25°C (cP)	6,7	6,625	6,7	6,75	6,9	6,825	6,8	6,85
	6,6		6,8		6,8		6,9	
	6,6		6,7		6,8		6,9	
	6,6		6,8		6,8		6,8	
Vis. específica (cP)	0,007605		0,026616		0,038023		0,041825	
Visc. específica / C	0,076046		0,053232		0,047529		0,041825	

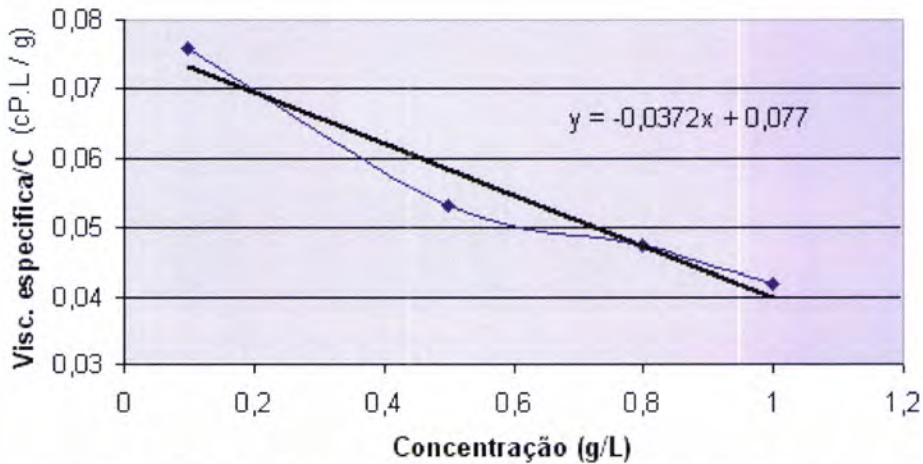


Figura 2.28 – Viscosidade específica vs concentração

Extrapolando para concentração zero, verificamos que a viscosidade intrínseca é 0,077 L.g⁻¹

• **Estudo da estabilidade do prepolímero modificado com plastificante**

Pretendeu-se com este teste comparativo, estudar a estabilidade da mistura de prepolímero com diferentes plastificantes. O teste consistiu na mistura de prepolímero com 30% em peso de cada um dos plastificantes ensaiados, sendo estas misturas colocadas numa estufa a 60 °C ao longo de vários dias, sendo frequente na indústria de poliuretanos utilizar este teste comparativo para se obter dados sobre envelhecimento acelerado.

Comparou-se visualmente a estabilidade das misturas ao longo do tempo, sendo os resultados apresentados na tabela 2.28.

Tabela 2.28 - Estudo da estabilidade das misturas prepolímero-plastificante.

Horas	TODAS AS AMOSTRAS COM 30% PLASTIFICANTE					
	DINP	DIBP	DOP	Óleo de soja	Biodiesel	Tung oil
0	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Com camada + visc. na superfície
10	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Com camada + visc na superfície
24	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Com camada + visc na superfície
34	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Com camada + visc na superfície
48	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Com camada + visc na superfície
58	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Com camada + visc na superfície
72	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Com camada + visc na superfície
82	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Com camada + visc na superfície
96	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Com camada + visc na superfície
106	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Com camada + visc na superfície
120	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Com camada + visc. na sup. e com alguma turvidez no fundo
130	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Com camada + visc. na sup. e com alguma turvidez no fundo
144	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Camada superior viscosa turvo no fundo
154	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Camada superior viscosa turvo no fundo
...
240	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Camada superior viscosa turvo no fundo
250	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Estável Líquido	Camada superior viscosa turvo no fundo

Fazendo a análise dos resultados obtidos, escolheu-se o plastificante biodiesel (EMOG – Ester metílico de óleos gordos) para ser aplicado na formulação.

2.4.2.3 Influência de diferentes teores de plastificante em prepolímeros com diferentes razões NCO/OH

Procurou-se estudar a viscosidade final dos prepolímeros sintetizados com diol 1000, com diferentes razões [NCO]/[OH], e com diferentes teores de plastificante. Desta forma, sintetizaram-se prepolímeros com razão [NCO]/[OH] de 6, 7, 8, 9 e 10, cada um com 0, 10, 20, 30, 40 e 50 % de plastificante, tendo-se utilizado como plastificante o EMOG (biodiesel), medindo-se a viscosidade de cada um dos prepolímeros obtidos bem como o teor de NCO livre de cada prepolímero.

Tabela 2.29 – Valores de viscosidade obtidos para os prepolímeros sintetizados

Razão [NCO]/[OH] = 6 (1:6)					Razão [NCO]/[OH] = 7 (1:7)				
% Plastificante	Viscosidade (dPa.s)			Valor médio	% Plastificante	Viscosidade (dPa.s)			Valor médio
	M1	M2	M3			M1	M2	M3	
0	331,25	333,3	332,2	332,25	0	239,2	238,1	238,2	238,50
10	45,86	45,15	45,21	45,41	10	21,24	21,75	21,53	21,51
20	16,71	16,17	17,01	16,63	20	9,65	9,83	9,68	9,72
30	7,61	7,72	7,43	7,59	30	5,02	5,04	5,01	5,02
40	4,58	4,72	4,58	4,63	40	2,92	2,88	2,93	2,91
50	3,22	3	3,23	3,15	50	1,74	1,7	1,71	1,72
Razão [NCO]/[OH] = 8 (1:8)					Razão [NCO]/[OH] = 9 (1:9)				
% Plastificante	Viscosidade (dPa.s)			Valor médio	% Plastificante	Viscosidade (dPa.s)			Valor médio
	M1	M2	M3			M1	M2	M3	
0	153,2	151,5	152,05	152,25	0	123,8	122,9	123,5	123,40
10	13,1	13,05	13,12	13,09	10	10,55	10,48	10,49	10,51
20	8,06	7,93	7,95	7,98	20	6,11	6,33	6,08	6,17
30	3,85	3,91	3,89	3,88	30	2,91	3,01	2,92	2,95
40	2,05	2,05	2,07	2,06	40	1,51	1,51	1,5	1,51
50	1,13	1,16	1,15	1,15	50	0,88	0,92	0,89	0,90
Razão [NCO]/[OH] = 10 (1:10)									
% Plastificante	Viscosidade (dPa.s)			Valor médio					
	M1	M2	M3						
0	90,9	90,1	90,8	90,60					
10	7,64	7,6	7,63	7,62					
20	5,36	5,34	5,36	5,35					
30	2,65	2,68	2,62	2,65					
40	1,3	1,31	1,31	1,31					
50	0,76	0,78	0,72	0,75					

Na figura 2.29. podemos visualizar o efeito da quantidade de plastificante introduzido. Os valores de viscosidade para prepolímeros sem plastificante, não estão introduzidos no gráfico, para se visualizar melhor o efeito plastificante.

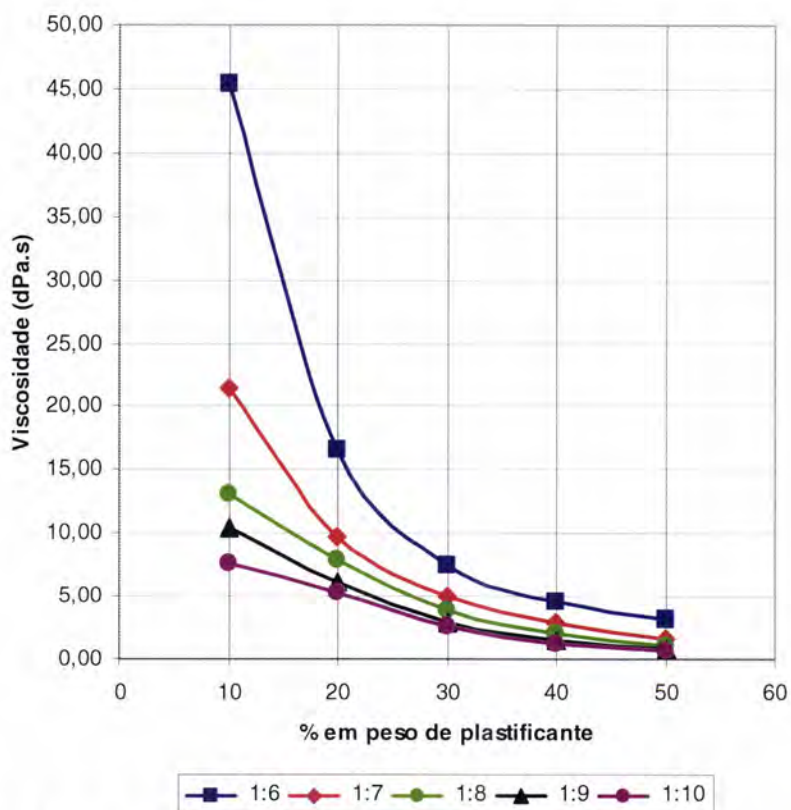


Figura 2.29 – Valores de viscosidade dos prepolímeros sintetizados com diferentes teores de plastificante

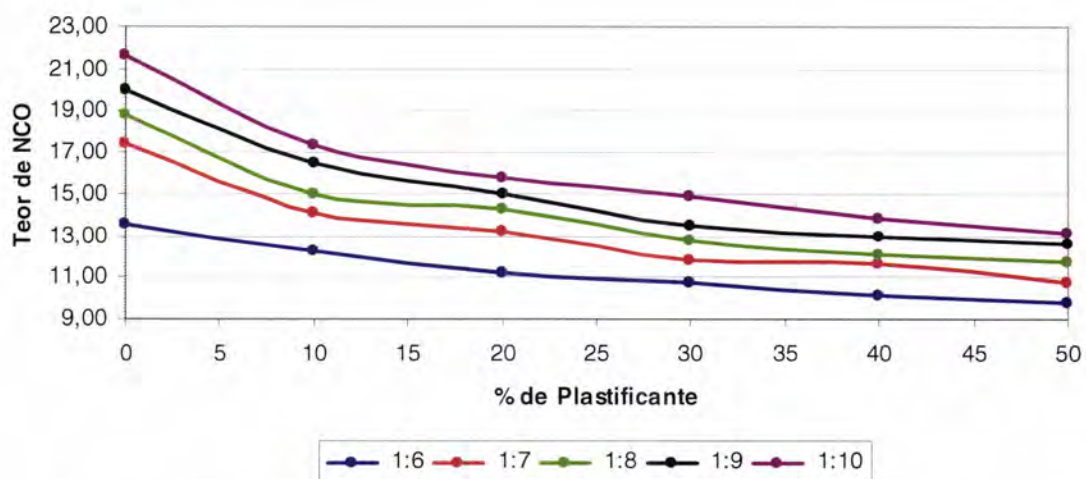


Figura 2.30 – Valores do teor de NCO livre dos prepolímeros sintetizados

Observações

A introdução de plastificante reduz significativamente a viscosidade dos quasi-prepolímeros, sendo, no entanto necessário estudar as propriedades das espumas formadas com estes prepolímeros, uma vez que o plastificante pode alterar significativamente as propriedades da espuma final. O uso de plastificantes tem incidência sobre as propriedades mecânicas dos poliuretanos resultantes, reduzindo a resistência à tracção bem como o módulo de elasticidade. Podemos ainda verificar que o teor de NCO livre dos prepolímeros diminui com o aumento do teor de plastificante (efeito da diluição acrescido de pequeno efeito de redução por reacção com humidade presente no plastificante).

2.4.2.4 Estudo da influência de diferentes teores de plastificante na espuma obtida de prepolímeros com diferentes razões NCO/OH

Os prepolímeros sintetizados na secção anterior foram estudados quanto às propriedades das espumas obtidas, e o efeito da quantidade de plastificante nas propriedades dessas espumas.

Fez-se reagir cada um dos prepolímeros com 2 e 10 p.h.r. de catalisador, estudando-se o seu crescimento ao longo do tempo de acordo com a norma EN 14406: 2004 [146] bem como as propriedades da espuma produzida.

Crescimento das espumas obtidas com 2 p.h.r. de catalisador

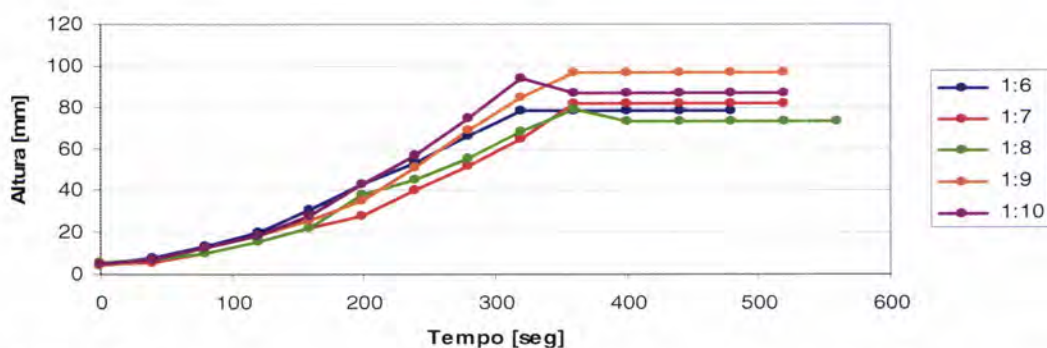


Figura 2.31 – Crescimento das espumas com 10 % de plastificante e 2 p.h.r. catalisador

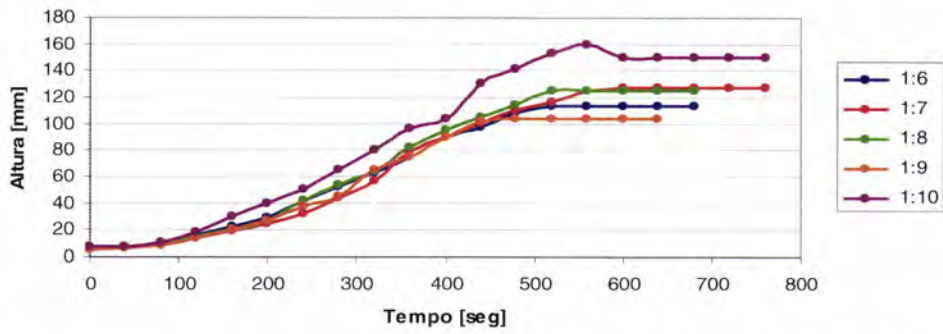


Figura 2.32 - Crescimento das espumas com 20% de plastificante e 2 p.h.r. catalisador

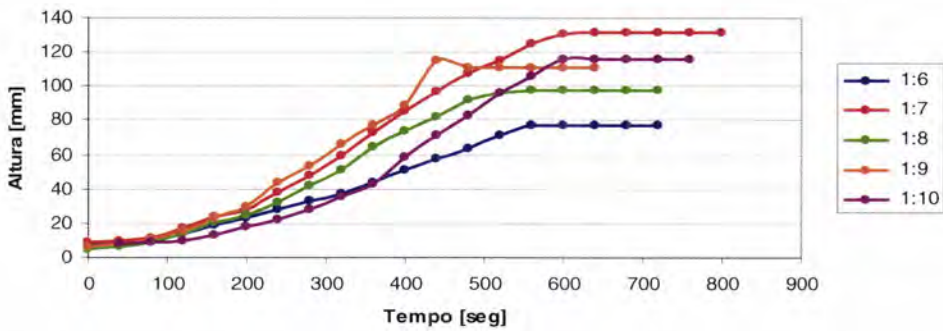


Figura 2.33 - Crescimento das espumas com 30% de plastificante e 2 p.h.r. catalisador

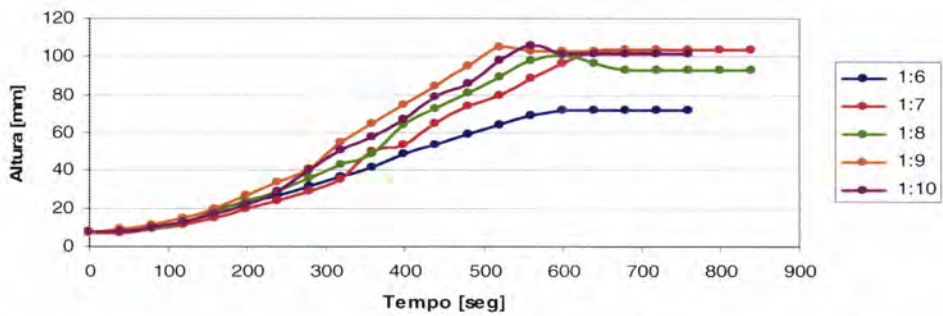


Figura 2.34 - Crescimento das espumas com 40% de plastificante e 2 p.h.r. catalisador

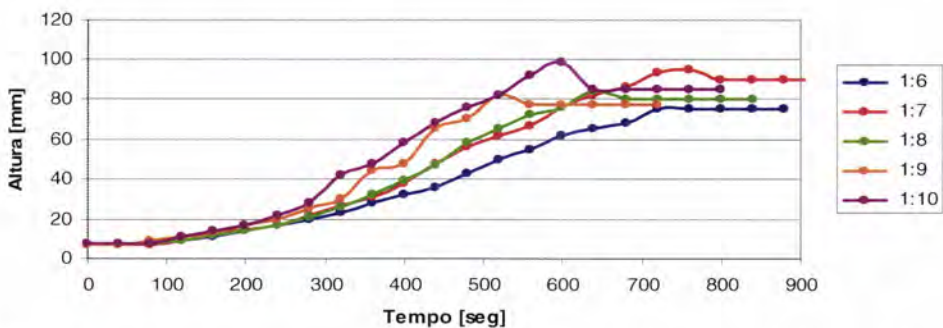


Figura 2.35 - Crescimento das espumas com 50% de plastificante e 2 p.h.r. catalisador

Crescimento das espumas obtidas com 10 p.h.r. de catalisador

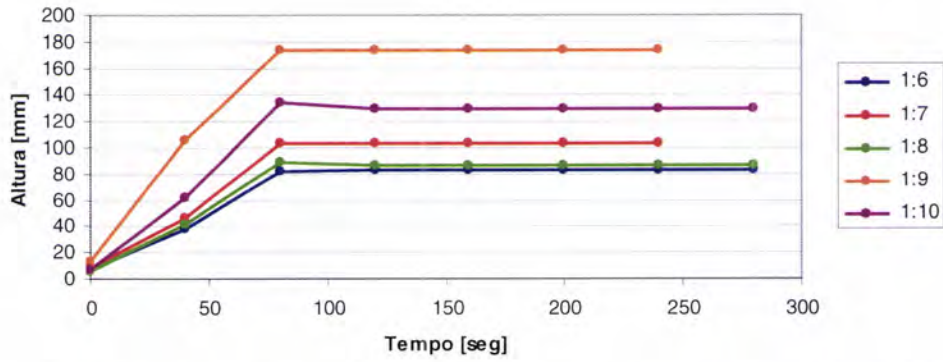


Figura 2.36 - Crescimento das espumas com 10% de plastificante e 10 p.h.r. catalisador

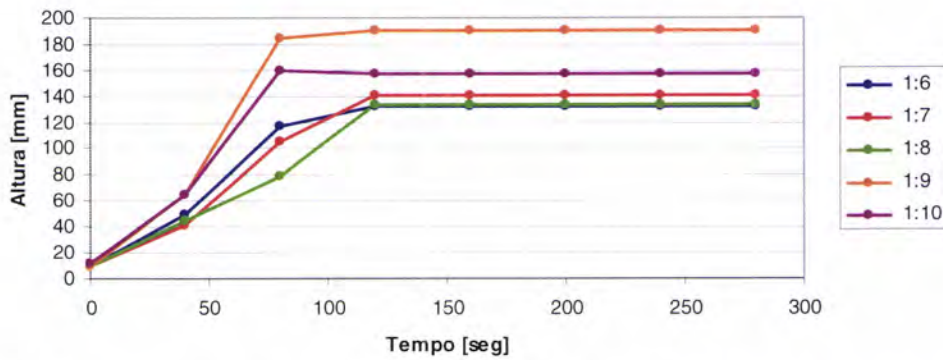


Figura 2.37 - Crescimento das espumas com 20% de plastificante e 10 p.h.r. catalisador

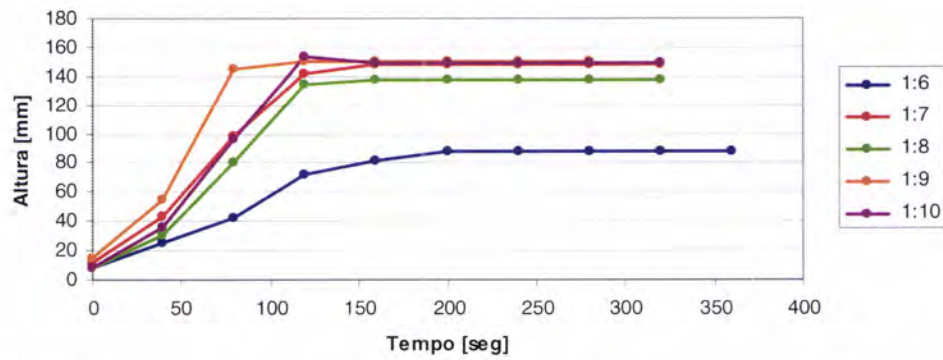


Figura 2.38 - Crescimento das espumas com 30% de plastificante e 10 p.h.r. catalisador

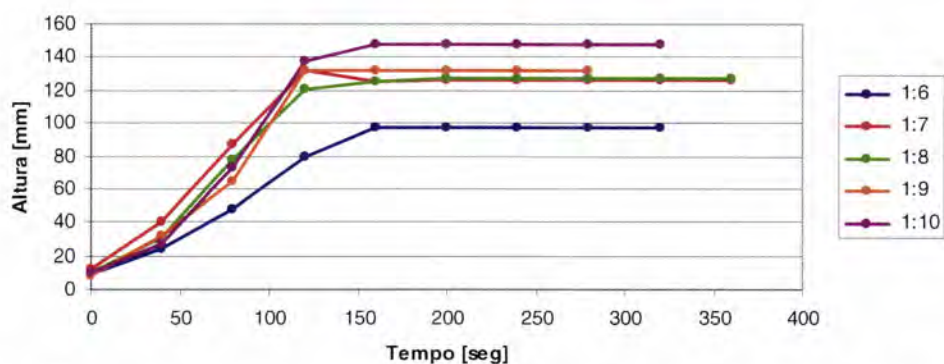


Figura 2.39 - Crescimento das espumas com 40% de plastificante e 10 p.h.r. catalisador

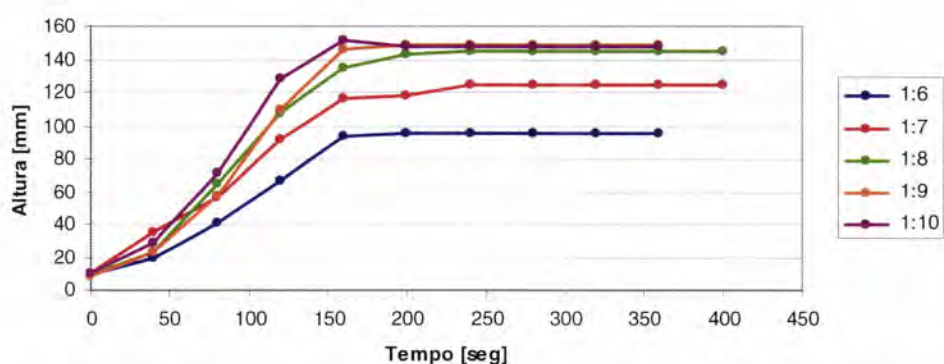


Figura 2.40 - Crescimento das espumas com 50% de plastificante e 10 p.h.r. catalisador

De uma forma geral, as espumas obtidas com relações elevadas (1:9 e 1:10) atingem alturas superiores mais rapidamente, o que denota que perdem menos agente expansor. Esta menor perda de agente expansor pode ser interpretada com base numa evolução mais rápida da viscosidade, que minimiza o fenómeno de drenagem de líquido nas paredes das células.

Estudaram-se as propriedades físicas da espuma produzida a partir dos prepolímeros desenvolvidos, no que diz respeito a tamanho das células, distribuição das células, se a espuma é friável ou não, dureza, estabilidade, contracção e colapso, estando os resultados resumidos na tabela 2.30.

Tabela 2.30 – Estudo das propriedades das espumas sintetizadas com diferentes razões [NCO]/[OH] e diferentes teores de plastificante

	% Plast.	tamanho das células	distribuição das células	friável	dureza	estabilidade	encolhimento	colapso
1:6 2% cat	10	grande	diferente	não	duro	sim	não	não
	20	médio	uniforme	não	mole	sim	não	não
	30	pequenas	uniforme	não	mole	sim	não	não
	40	médio	diferente	não	médio	sim	não	não
	50	médio	uniforme	não	duro	não	não	não
1:6 10% cat	10	grande	diferente	não	duro	sim	não	não
	20	pequenas	uniforme	não	mole	sim	não	não
	30	muito pequenas	uniforme	não	mole	sim	não	não
	40	muito pequenas	uniforme	não	médio	sim	não	não
	50	muito pequenas	uniforme	não	médio	sim	não	não
1:7 2% cat	10	grande	uniforme	não	médio	não	não	não
	20	médio	uniforme	não	médio	sim	não	não
	30	pequenas	uniforme	não	médio	sim	não	não
	40	médio	uniforme	não	duro	não	não	não
	50	médio	uniforme	pouco	duro	não	não	sim
1:7 10% cat	10	grande	diferente	sim	duro	sim	não	não
	20	pequenas	diferente	pouco	mole	sim	não	não
	30	médio	diferente	pouco	médio	sim	não	não
	40	médio	diferente	pouco	médio	sim	não	sim
	50	pequenas	uniforme	não	médio	sim	não	sim
1:8 2% cat	10	grande	diferente	sim	duro	não	não	sim
	20	médio	uniforme	não	médio	não	não	não
	30	pequeno	uniforme	não	duro	sim	não	não
	40	pequeno	uniforme	sim	duro	não	não	sim
	50	muito pequenas	diferente	não	duro	não	não	sim
1:8 10% cat	10	grande	diferente	não	duro	sim	não	sim
	20	médio	diferente	sim	mole	sim	não	não
	30	pequenas	uniforme	não	médio	sim	não	não
	40	pequenas	uniforme	não	médio	sim	não	não
	50	muito pequenas	uniforme	não	médio	sim	não	não
1:9 2% cat	10	médio	uniforme	não	duro	não	não	não
	20	pequenas	uniforme	não	médio	não	não	não
	30	médio	uniforme	sim	duro	não	não	sim
	40	médio	uniforme	não	duro	não	não	não
	50	médio	diferente	não	duro	não	não	sim
1:9 10% cat	10	grande	uniforme	sim	mole	sim	não	não
	20	muito pequenas	uniforme	não	mole	sim	não	não
	30	pequenas	uniforme	sim	mole	sim	não	não
	40	muito pequenas	uniforme	sim	mole	sim	não	não
	50	muito pequenas	uniforme	sim	mole	sim	não	não
1:10 2% cat	10	grande	diferente	sim	duro	não	não	sim
	20	pequenas	uniforme	sim	médio	sim	não	sim
	30	grande	diferente	sim	duro	não	não	não
	40	médio	uniforme	sim	duro	não	não	sim
	50	grande	diferente	sim	duro	não	não	sim
1:10 10% cat	10	grande	diferente	sim	duro	sim	não	sim
	20	pequenas	uniforme	sim	médio	sim	não	sim
	30	pequenas	uniforme	sim	médio	sim	não	sim
	40	médio	uniforme	sim	médio	sim	não	não
	50	muito pequenas	uniforme	sim	médio	sim	não	sim

Observações

A partir deste estudo comparativo, podemos concluir que, para vedação de fendas de betão, a espuma com as propriedades mais adequadas parece ser a obtida pelo prepolímero com razão 8 e com um teor de plastificante da ordem dos 30%, designado por 8D1000(30).

2.4.2.5 Influência de diferentes teores de catalisador nas propriedades das espumas formadas

Estudou-se a influência do teor de catalisador na densidade da espuma final bem como a influência na razão de expansão, tempo de indução (tempo compreendido entre o final da agitação e o início do crescimento da espuma) e tempo de crescimento.

Para o estudo das densidades da espuma formada, cortaram-se amostras de espuma formada com prepolímero 8D1000(30) com 2, 5 e 10 p.h.r. de catalisador, com 5x5x5 cm.

O volume das amostras é dado por:

$$\text{Volume} = \text{lado} \times \text{lado} \times \text{lado} = 125 \text{ cm}^3 \quad \text{Equação 2.25}$$

$$\text{Densidade} = \frac{M_{\text{amostra}}}{\text{Volume}} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad \text{Equação 2.26}$$

Então

Tabela 2.31 – Densidades das espumas obtidas com diferentes teores de catalisador

Amostra	p.h.r. catalisador	M _{amostra} (g)	Lado 1	Lado 2	Lado 3	Volume da amostra (cm ³)	Densidade (kg/m ³)
1	2	3,40	5,15	5,20	4,90	131,222	25,9
2	5	2,35	4,90	4,95	5,20	126,126	18,6
3	10	1,98	5,10	4,80	5,00	122,400	16,2

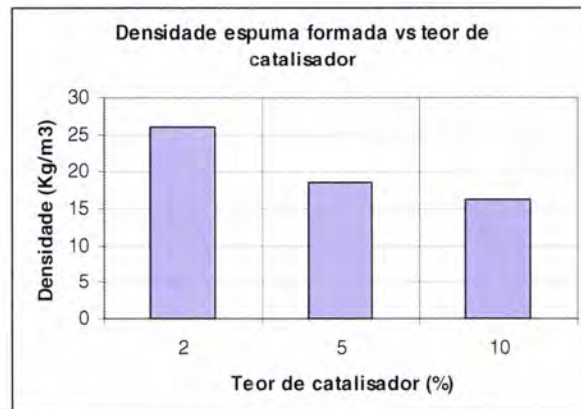


Figura 2.41 – Evolução da densidade da espuma formada em função do teor de catalisador

O estudo da razão de expansão, tempo de indução e tempo de crescimento foi realizado de acordo com o método descrito na norma EN 14406:2004, que será descrito mais em pormenor na secção 3.3.4, estando os resultados obtidos expressos na figura 2.42.



Figura 2.42 – Razão de expansão, tempo de indução e tempo de crescimento das espumas formadas em função da quantidade de catalisador.

Observações

Observa-se uma relação directa entre a diminuição da densidade da espuma formada com o aumento do teor de catalisador utilizado. Consoante a aplicação final desejada, deve-se ter em conta que a estrutura celular da espuma final pode ser alterada se se introduzir um maior teor de catalisador. Com um maior teor de catalisador, o tempo de indução e o tempo de crescimento são menores, o que resulta em menor perda de agente expensor, sendo neste caso a razão de expansão maior, uma vez que se

consegue manter maior quantidade de agente expensor no interior das células, permitindo atingir densidades menores.

2.5 Discussão

De todos os prepolímeros sintetizados e, tendo em conta as propriedades finais do prepolímero e da espuma formada, considerou-se o prepolímero 8D1000(30) como prepolímero de referência para a realização dos ensaios de caracterização mais completos.

Procuraram-se estudar as propriedades químicas das matérias-primas utilizadas, bem como a influência de diferentes teores das mesmas na estrutura do polímero final. As formulações desenvolvidas apresentam propriedades diferentes, tendo sido escolhido o prepolímero 8D1000(30) como referência para a aplicação em consolidação de solos e vedação de fendas com passagem de água, mas podendo-se utilizar outra formulação desenvolvida, tendo em conta as respectivas propriedades, face a requisitos diversos.

Nos ensaios de aplicação em construção civil, é desejável que o prepolímero apresente viscosidade inferior a 20 poise, uma vez que a aplicação do mesmo em obra, é realizada recorrendo ao uso de bombas manuais. O prepolímero de referência apresenta ainda tempos de reacção afinados para este tipo de aplicação, tendo-se desenvolvido os catalisadores propositadamente para este fim.

As matérias-primas foram estudadas em detalhe, uma vez que têm papel preponderante na síntese e nas propriedades finais da espuma formada.

CAPITULO 3 – Ensaio de caracterização de prepolímeros

Ensaio de caracterização de prepolímeros

3	Ensaio de caracterização de prepolímeros	137
3.1	Objectivos	137
3.2	Caracterização dos prepolímeros	137
3.2.1	Determinação do teor de isocianato livre	137
3.2.2	Determinação da viscosidade	139
3.2.3	Espectroscopia de infravermelho	142
3.2.4	Determinação do teor de matéria não-volátil.....	144
3.2.5	Determinação da massa volúmica pelo método do picnómetro.....	145
3.2.6	Determinação do tempo de vida útil	147
3.3	Caracterização da espuma obtida a partir do polímero reactivo.....	156
3.3.1	Propriedades físicas da espuma	156
3.3.2	Reacção de polimerização. Obtenção de dados cinéticos	162
3.3.3	Estudo das reacções que ocorrem durante a formação da espuma.....	163
3.3.4	Determinação da razão de expansão e evolução da expansão da espuma.....	168
3.3.5	Determinação da temperatura de transição vítrea (Tg).....	176
3.4	Discussão	179

3 Ensaaios de caracterização de prepolímeros

3.1 Objectivos

Foi objectivo estudar o comportamento e propriedades dos prepolímeros sintetizados e das espumas obtidas por reacção com segundo componente, de acordo com diferentes métodos de caracterização física e química. A caracterização incidiu sobre os prepolímeros líquidos e sobre as espumas formadas em diferentes condições operativas.

3.2 Caracterização dos prepolímeros

As secções que se seguem dizem respeito à caracterização dos prepolímeros líquidos, sendo realizada uma caracterização com recurso a métodos analíticos, mas também utilizando métodos reológicos, espectroscópicos e térmicos.

Para melhor ilustração das técnicas utilizadas, são detalhadas as características efectuadas com o prepolímero com a referencia 8D1000(30) (razão $[NCO]/[OH] = 8$, Diol PM = 1000 e 30% de plastificante EMOG).

3.2.1 Determinação do teor de isocianato Livre

O presente método, de acordo com a norma EN 1242:1998 [147], descreve o processo para determinar o teor de grupos isocianato livres (não reagidos). O método baseia-se no facto de o grupo isocianato ter de reagir rapidamente e de forma equimolar com a di-n-butilamina.

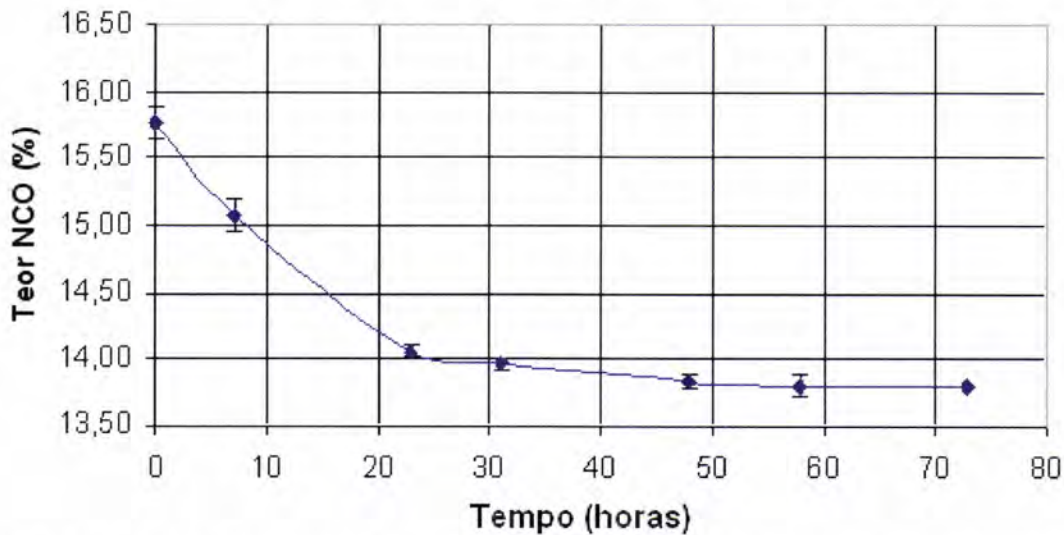
A descrição detalhada do método é apresentada no anexo 10.

Foi efectuada a síntese de 5 litros de prepolímero 8D1000(30). O procedimento de síntese tem início na introdução do PMDI no reactor sob atmosfera de azoto. Sob agitação vigorosa e constante, adicionou-se lentamente o Diol 1000, sendo depois introduzido o plastificante. A mistura reaccional foi agitada por mais 30 minutos para assegurar homogeneidade, sendo então guardada em recipiente bem fechado.

A evolução do teor de NCO livre, após o início da reacção, é apresentada na tabela 3.1. e figura 3.1..

Tabela 3.1 – Evolução do teor de NCO livre ao longo do tempo após início da reacção

Tempo (horas)	% NCO				Desvio padrão
	1	2	3	Média	
0	15,9	15,6	15,8	15,77	0,125
7	15,1	14,9	15,2	15,07	0,125
23	14,1	14	14,1	14,07	0,047
31	14	14	13,9	13,97	0,047
48	13,8	13,8	13,9	13,83	0,047
58	13,8	13,7	13,9	13,80	0,082
73	13,8	13,8	13,8	13,80	0,000


Figura 3.1 – Evolução do teor de NCO livre após início da reacção a uma temperatura média de 25°C

Procurou-se estudar a influência de MDI polimérico com diferentes origens (diferentes potenciais fornecedores), na formulação final. Assim, sintetizou-se o prepolímero 8D1000(30) com MDI polimérico de diferentes fornecedores, tendo-se determinado o teor de NCO livre de cada prepolímero final. Os resultados estão expressos na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Teores de NCO livre de prepolímeros obtidos com MDI polimérico obtidos de diferentes fornecedores

MDI Polimérico	% NCO inicial	% NCO livre
Crude MDI	31,5 ± 1,0	13,91
Desmodur 44V20	31,5 ± 1,0	13,52
Lupranat M20S	31,8	13,13
Voranate M229	31,1	13,23
Suprasec 5025	31,0 ± 0,5	13,80

As folhas de especificação de cada um destes PMDI comerciais encontram-se no anexo 2.

Podemos verificar que não se registam alterações muito significativas no valor de teor de NCO livre, obtido com MDI polimérico de diferentes origens, constatando-se que o produto apresenta sempre teor de NCO no intervalo $13,5 \pm 0,5$.

3.2.2 Determinação da viscosidade

A determinação da viscosidade foi efectuada segundo a norma ISO 3219:1993 [148], a 25°C, utilizando o aparelho HAAKE Viscotester 2 Plus da Thermo Electron Corporation, que é um viscosímetro de rotação com mostrador digital (figura 3.2).



Figura 3.2 – Viscosímetro Haake Viscotester 2

Medição

A agulha que gira a velocidade constante é imersa no líquido a ser testado. A resistência oferecida pelo líquido é medida, e o valor do binário processado. A viscosidade medida é apresentada no mostrador digital do viscosímetro.

Gama de medição

O viscosímetro HAAKE Viscotester 2 Plus tem três gamas de medição (tabela 3.3) dependendo da agulha de medição usada. Os valores de viscosidade são apresentados em dPa.s. Os valores de viscosidade são baseados em medições de calibração comparativas efectuadas com padrões de viscosidade conhecida.

Tabela 3.3 – Gamas de medição do viscosímetro

Mostrador digital	Gama de medição	Agulha
R3	0,3 – 13 dPa.s	3
R1	3 – 150 dPa.s	1
R2	100 – 4000 dPa.s	2

Procedimento

1. Colocar a agulha de medição no viscosímetro e colocá-lo no suporte;
2. Mergulhar a agulha no copo de medição que contem o prepolímero, imergindo a agulha na vertical até à marca;
3. Ligar o viscosímetro, seleccionar a escala relativa à agulha em utilização e efectuar a medição.
4. A viscosidade é lida no visor digital do viscosímetro.
5. Para cada análise foram efectuadas 3 medições, e tomou-se para valor da viscosidade, a média das 3 medições.

Analisou-se a evolução da viscosidade a 25°C durante a reacção de síntese do prepolímero. A evolução da viscosidade após início da reacção é apresentada na tabela 3.4 e na figura 3.3.

Tabela 3.4 - Evolução da viscosidade ao longo do tempo após produção

Tempo (horas)	Viscosidade em cP a 25°C			Média	Desvio Padrão
	1	2	3		
0	60,1	60,8	59,8	60,23	0,419
7	129,6	128,8	129,7	129,37	0,403
23	326,5	327,2	327,6	327,10	0,455
31	381,5	381	381,3	381,27	0,205
48	493	493,5	492,8	493,10	0,294
58	494	494,2	494	494,07	0,094
73	494	494,1	494,1	494,07	0,047


Figura 3.3 – Evolução da viscosidade ao longo do tempo após início da reacção

Da mesma forma que na secção anterior, determinou-se a viscosidade dos prepolímeros sintetizados com MDI polimérico de diferentes origens, sendo os resultados apresentados na tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Viscosidade dos prepolímeros obtidos com MDI polimérico de diferentes origens

MDI Polimérico	Viscosidade a 25°C (cP)
Crude MDI	300
Desmodur 44V20	580
Lupranat M20S	540
Voranate M229	790
Suprasec 5025	490

Podemos verificar que, à excepção do prepolímero obtido com Voranate M229, não se registam alterações muito significativas no valor de viscosidade, obtida com MDI polimérico de diferentes origens, encontrando-se os valores de viscosidade no intervalo 450 ± 150 cP.

3.2.3 Espectroscopia de Infravermelho

A caracterização química do prepolímero 8D1000(30) foi também realizada por espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) segundo a norma EN 1767 [149].

Explicação sumária da técnica

A técnica de espectroscopia de infravermelho baseia-se nas interacções entre as moléculas e a radiação na gama do infravermelho. Esta radiação ocupa a gama do espectro electromagnético compreendida entre a zona do visível e a zona de microondas ($14000\text{--}20\text{ cm}^{-1}$) mas a região espectral que se utiliza no estudo funcional de compostos orgânicos compreende o infravermelho médio ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$).

Equipamento e condições experimentais

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um espectrómetro modelo NEXUS da TERMO NICCOLETT com transformada de Fourier (FTIR), utilizando células de cloreto de sódio (NaCl Mull Omni Windows da SPECAC).

Em cada espectro foram realizados 64 varrimentos com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Os espectros obtidos foram expressos em absorvância, que se define como o logaritmo decimal do quociente entre a intensidade da radiação incidente e a intensidade da radiação transmitida.

Na figura 3.4, é apresentado o espectro de (FTIR) do prepolímero 8D1000(30), sendo feita a atribuição das bandas observadas às ligações mais prováveis na tabela 3.6.

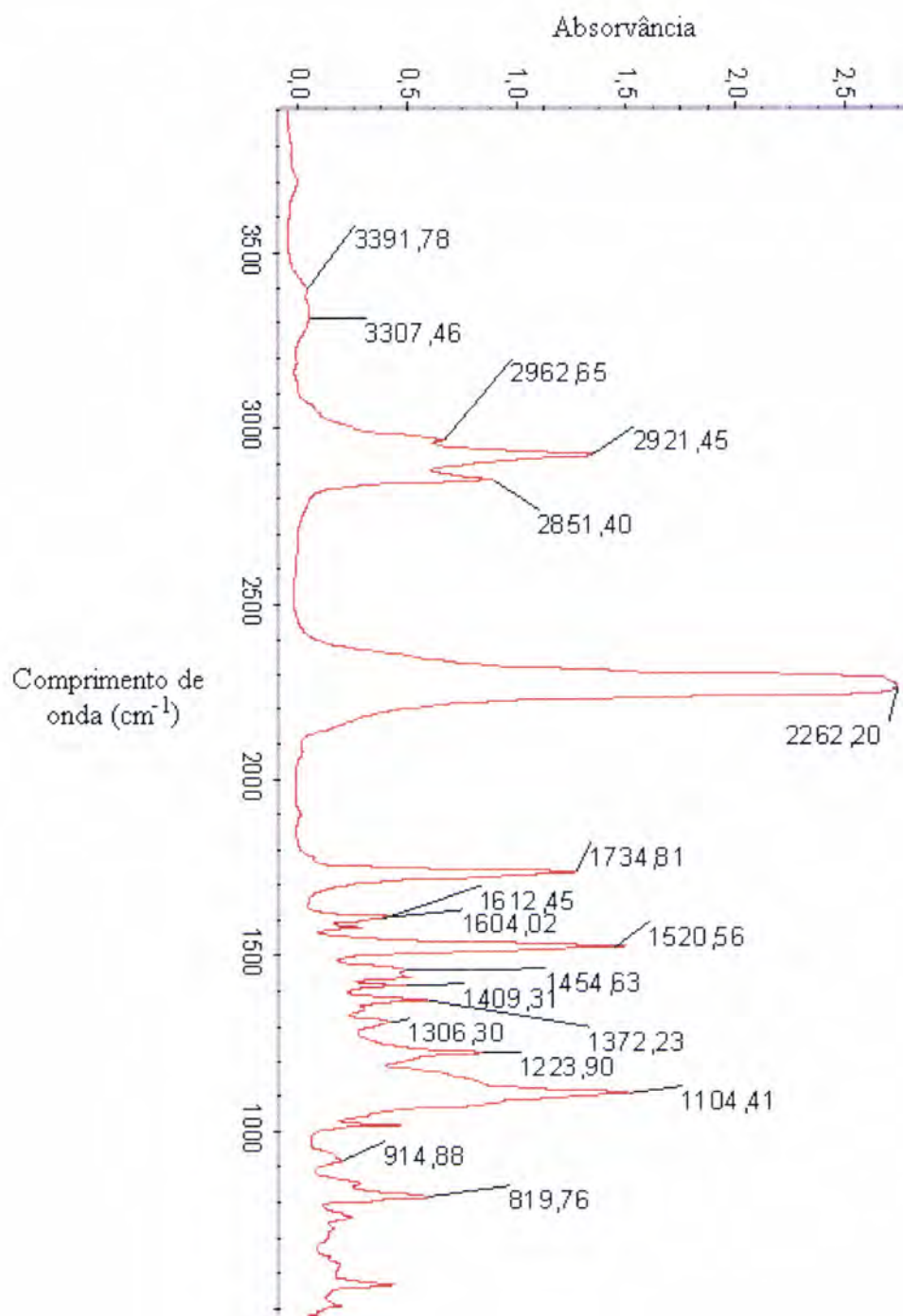


Figura 3.4– Espectro de IV do prepolímero 8D1000(30)

Tabela 3.6 – Interpretação do espectro de IV do prepolímero 8D1000(30)

Número de onda (cm ⁻¹)	Descrição
3391,78	(N-H) não associado
3307,46	(N-H) associado
2962,65	(C-H) em CH ₃ e CH ₂
2921,45	(C-H)
2851,40	(C-H) em CH ₂
2262,20	(N=C=O)
1734,81	(C=O) em uretano associado
1612,45	(C=C) em anel aromático
1604,02	(N-H)
1520,56	(C-N) + (N-H)
1454,63	(CH ₂) + (CH ₃)
1409,31	(C-C) em anel aromático
1372,23	(C-H) em CH ₂
1306,30	(C-N) + (N-H)
1223,90	(C-N)
1104,41	(C-O-C) em éter alifático
914,88	(C-H) em anel aromático
819,76	(C-H) em anel aromático

3.2.4 Determinação do teor de matéria não-volátil.

O método que se descreve foi utilizado para determinar o teor de matéria não-volátil por unidade de massa de prepolímero. O método é descrito na norma ISO 3251:2003 [149].

O método é exemplificado com o teste efectuado com o prepolímero de referência 8D1000(30).

Procedimento

Determina-se, com exactidão de 1 mg, o peso dos pratos de alumínio, secos e limpos (m_0).

Pesa-se a porção de teste ($1 \pm 0,1$ g), com exactidão de 1 mg, no prato de alumínio (m_1), distribuindo uniformemente com um fio metálico (por. ex. um clipe). O valor do peso é reverificado após espalhamento.

Colocam-se os copos numa estufa a 105°C durante 60 minutos.

Após o período de aquecimento na estufa, os copos são transferidos para um excicador, onde se deixa atingir a temperatura ambiente.

Pesam-se os copos com o resíduo, com exactidão de 1 mg (m_2).

O ensaio é realizado em duplicado.

O teor de matéria não-volátil (NV) é calculado a partir da equação 3.1:

$$NV = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

onde

m_0 é a massa, em gramas, do prato vazio

m_1 é a massa, em gramas, do prato com a porção de teste

m_2 é a massa, em gramas, do prato com o resíduo

Na tabela 3.7. são apresentados os valores obtidos das massas necessárias para o cálculo do teor de matéria não volátil (NV).

Tabela 3.7 – Valores das massas, obtidos experimentalmente, para o calculo do teor de matéria não volátil do prepolímero com a referência 8D1000(30).

Ensaio	m_0 (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	NV (%)
1	2,1599	3,1867	3,1832	99,66
2	2,1766	3,1853	3,1784	99,32

Constata-se que ambos os valores de teor em matéria não volátil se situam no intervalo $99,5 \pm 0,2$ %.

3.2.5 Determinação da massa volúmica pelo método do picnómetro

O método de ensaio descrito foi utilizado para a determinação da massa volúmica de prepolímeros, sendo aqui exemplificado para a determinação do prepolímero de referência 8D1000(30) usando um picnómetro de Gay-Lussac, segundo a norma NP ISO 2811-1:1999 [150].

O picnómetro é cheio com o produto a analisar. A massa volúmica é calculada a partir da massa do produto no picnómetro e do volume conhecido do picnómetro

Procedimento

- **Cálculo do volume do picnómetro:**

O volume do picnómetro foi calculado utilizando a equação 3.2:

$$V_t = \frac{m_3 - m_1}{\rho_w - 0,0012} \times 0,99985 \quad \text{Equação 3.2}$$

onde:

m_1 é a massa, em gramas, do picnómetro vazio;

m_3 é a massa, em gramas, do picnómetro cheio com água destilada à temperatura de ensaio t_T ;

ρ_w é a massa volúmica, em gramas por mililitro, da água pura à temperatura t ;

- **Cálculo da massa volúmica ρ do prepolímero 8D1000(30):**

A massa volúmica ρ , em gramas por mililitro, à temperatura t , foi calculada utilizando a equação 3.3:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{V_t} \quad \text{Equação 3.3}$$

onde

m_1 é a massa, em gramas, do picnómetro vazio;

m_2 é a massa, em gramas, do picnómetro cheio com o prepolímero à temperatura de ensaio t_T ;

Resultados:

- **Cálculo do volume do picnómetro:**

A $t = 25^\circ\text{C}$:

$$\rho_w \text{ a } 25^\circ\text{C} = 0,99985 \text{ g.ml}^{-1}$$

$$m_1 = 31,2078 \text{ g}$$

$$m_3 = 54,6676 \text{ g}$$

e

$$V_t = \frac{(54,6676 - 31,2078)}{(0,9970 - 0,0012)} \times 0,99985 = 23,5552129 \text{ ml} \quad \text{Equação 3.4}$$

- **Cálculo da massa volúmica ρ do prepolímero 8D1000(30):**

O ensaio foi realizado em duplicado a $t = 25^\circ\text{C}$:

$$m_1 = 31,2078 \text{ g}$$

$$m_{2(1)} = 56,8205 \text{ g}$$

$$m_{2(2)} = 56,8214 \text{ g}$$

então

$$\rho_{(1)} = \frac{(56,8205 - 31,2078)}{23,5552129} = 1,08735 \text{ g/ml} \quad \text{Equação 3.5}$$

$$\rho_{(2)} = \frac{(56,8214 - 31,2078)}{23,5552129} = 1,08738 \text{ g/ml} \quad \text{Equação 3.6}$$

Desta forma, massa volúmica determinada para o prepolímero com a referência 8D1000(3), é 1,087 g/ml.

3.2.6 Determinação do tempo de vida útil

Este método de ensaio é realizado segundo a norma NP EN ISO 9514:1996 [151] é utilizado para a determinação do tempo de vida útil dos prepolímeros, sendo aqui exemplificado para a determinação do prepolímero de referência 8D1000(30).

São determinados dois tipos de tempos de vida útil:

- 1) *Shelf life* (tempo de armazenamento)
- 2) *Pot life* (tempo de uso ou vida após abertura)

O *shelf life* diz respeito ao tempo que o produto pode estar armazenado, sem que ocorram alterações que condicionem a respectiva utilização. De forma mais rigorosa, é o tempo de armazenagem, em condições standardizadas de temperatura, durante o qual

os parâmetros de controlo de especificação se mantêm dentro das gamas que constam da especificação comercial.

O *pot life* diz respeito ao tempo máximo, durante o qual o produto que está previsto ser fornecido em componentes separados (prepolímero de isocianato terminal e respectivo catalisador), poderá ser utilizado após estes serem misturados.

O ensaio relativo à determinação do tempo de armazenamento consiste em colocar cerca de 500 g de prepolímero sem catalisador, num recipiente fechado, colocando-o em seguida numa estufa a 40°C. A propriedade cujo controlo é considerado mais relevante é a viscosidade do produto. Durante o teste, a viscosidade do produto é determinada uma vez por semana, sendo o recipiente metálico retirado da estufa e termostaticado a 21°C antes de cada medição. Após a medição, o recipiente é colocado outra vez na estufa a 40°C. Para o cálculo da viscosidade seguiu-se a metodologia descrita na secção 3.2.2.. O equipamento utilizado foi um viscosímetro HAAKE Viscotester 2 plus da Thermo Electron Corporation.

O ensaio relativo ao tempo de uso ou vida após abertura consiste em colocar a mistura de prepolímero com diferentes teores de catalisador (2, 5 e 10 p.h.r.) em copos de polipropileno abertos, num banho térmico a temperatura controlada (10, 21 e 40°C, respectivamente), sendo medida a viscosidade a cada 24 horas. Considera-se que a mistura pode ser utilizada se a respectiva viscosidade for inferior a 20 poise.

Tempo de armazenamento:

Equipamento para determinação do tempo de armazenamento

Aparelhos de laboratório e material de vidro corrente para além de:

- 1) Latas metálicas de capacidade de aproximadamente 1 litro;



Figura 3.5 – Lata metálica para ensaios de estabilidade de prepolímeros.

A utilização de latas metálicas neste ensaio, e não de frascos de vidro, para além de assegurar ausência de eventuais efeitos de luz, corresponde a uma situação mais próxima do que ocorrerá Industrialmente, já que é frequente a comercialização de prepolímeros de isocianato terminal, em tambores metálicos de 200 litros. As latas metálicas permitem ainda uma mais rápida termostatização em banho-maria aquando da medição da viscosidade.

2) Estufa de termostatização;

(estufa utilizada – BLUE M, modelo Stabil-Therm Gravity Oven)

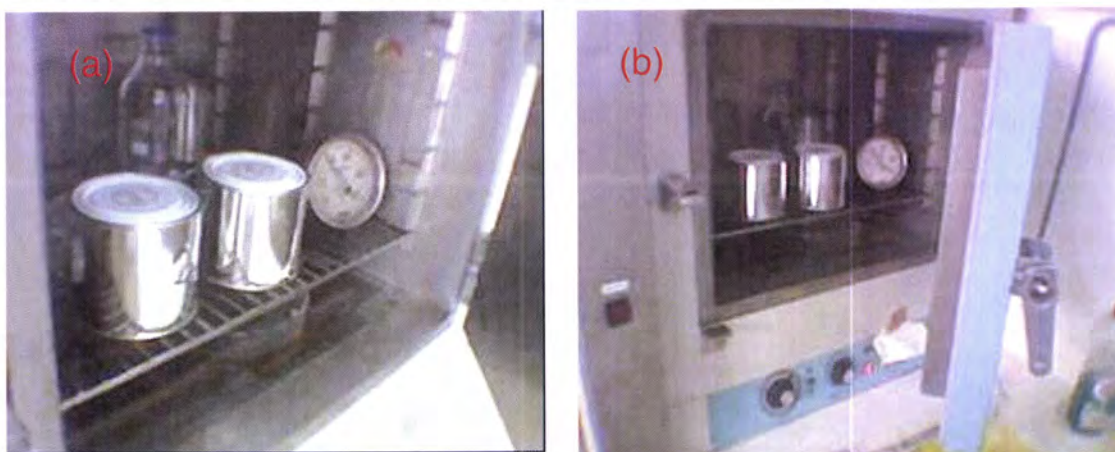


Figura 3.6 (a) e (b)- Estufa de termostatização a 40°C

3) Termómetro de precisão;

4) Viscosímetro Haake

Procedimento

- 1) Colocar cerca de 0,5 litro de prepolímero sem catalisador numa lata.
- 2) O parâmetro cujo controlo se considera essencial é a viscosidade e, assim, é efectuada uma medição diária da viscosidade.
- 3) No final de cada medição é dirigido um fluxo de azoto para o interior da lata, com o objectivo de substituir substancialmente o ar húmido por azoto seco.
- 4) A lata é colocada na estufa a 40°C até à próxima medição.
- 5) Quando se retira a lata da estufa, esta é colocada num banho termostatizado a 20°C, sendo a medição feita só quando a lata apresentar uma temperatura entre 20 e 21°C.
- 6) O ensaio foi sempre realizado em duplicado.
- 7) A viscosidade é determinada 3 vezes em cada amostra, considerando-se depois a média das três leituras.

Tempo de uso ou vida após abertura:

Equipamento para determinação de tempo de uso ou vida após abertura

Aparelhos de laboratório e material de vidro corrente para além do seguinte:

- 1) Copos de polipropileno com volume nominal de 1000 ml.



Figura 3.7– Copos de polipropileno utilizados para o ensaio de tempo de uso ou vida após abertura, onde são introduzidas as misturas

- 2) Banho termostatizado

- 3) Termómetro de precisão
- 4) Viscosímetro rotacional
HAAKE Viscotester 2 Plus

Procedimento

1) Em 3 copos de polipropileno destapados de 1 litro são colocados cerca de 0,5 litros de prepolímero juntamente com a quantidade predefinida de catalisador (2, 5 e 10 p.h.r. de catalisador), agitando-se de seguida com um motor de agitação a 400 rpm durante 10 segundos (a temperatura a que devem estar as matérias primas deve ser tão próxima quanto possível, não devendo diferir mais que 1°C)

2) Os copos foram introduzidos em banhos termostatizados à temperatura predefinida (10, 21 e 40°C)

3) Deixar repousar a mistura durante 24 horas até determinação da viscosidade. Após cada período de tempo, a amostra é retirada do recipiente, medindo-se a viscosidade, sendo depois novamente introduzida no recipiente e colocada no banho termostatizado.

4) A viscosidade é medida 3 vezes, considerando-se depois a média das três leituras.

Resultados

Tempo de armazenamento:

O prepolímero foi colocado numa estufa a 40 °C inicialmente numa lata fechada, tendo sido posteriormente transferido para uma embalagem plástica devido à observação de corrosão localizada que poderia comprometer a estanquicidade.

A análise do prepolímero foi realizada uma vez por semana tendo a viscosidade sido medida a 25 °C, segundo o método descrito no capítulo 3.2.2.

O prepolímero permaneceu líquido cerca de 2400 horas (100 dias), sendo aberto e fechado o recipiente uma vez por semana (entrando em contacto com a humidade do ar) e estando a 40 °C entre medições, o que, como se sabe, promove a reacção com a humidade atmosférica de forma mais marcada que à temperatura de 20 ou 25°C.

Tempo de uso ou vida após abertura:

O ensaio foi realizado com teores de catalisador de 2, 5 e 10 p.h.r. e a 10, 21 e 40°C. Os resultados experimentais não tratados encontram-se no anexo 6. A evolução da viscosidade está registada graficamente nas figuras 3.8 a 3.16.

- **2 p.h.r. de catalisador**

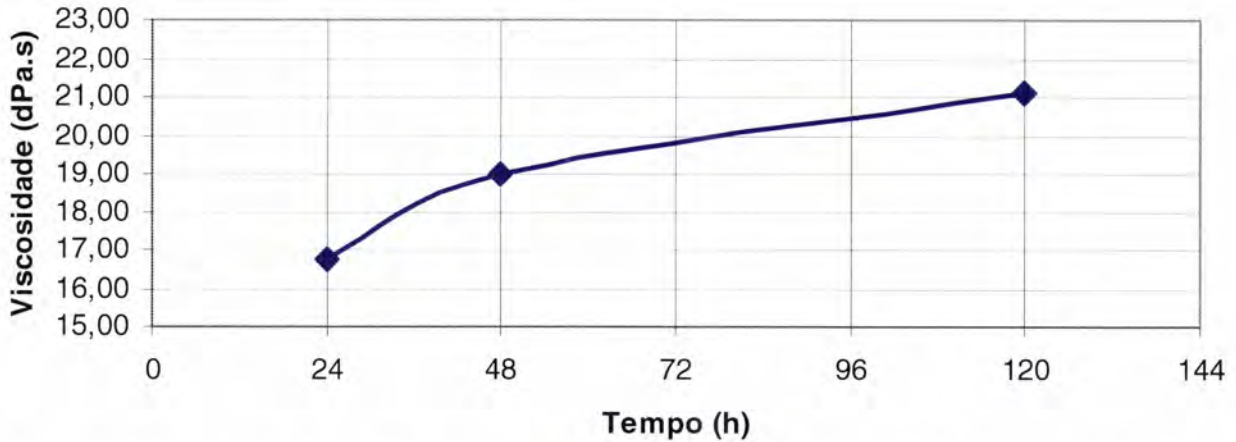


Figura 3.8 – Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 10°C, com 2 p.h.r. de catalisador

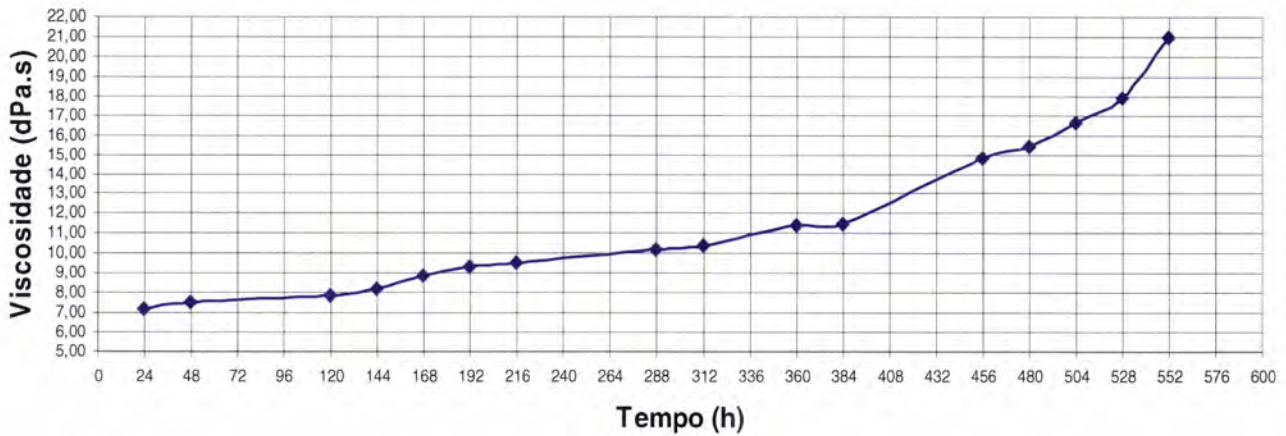


Figura 3.9 - Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 21°C, com 2 p.h.r. de catalisador

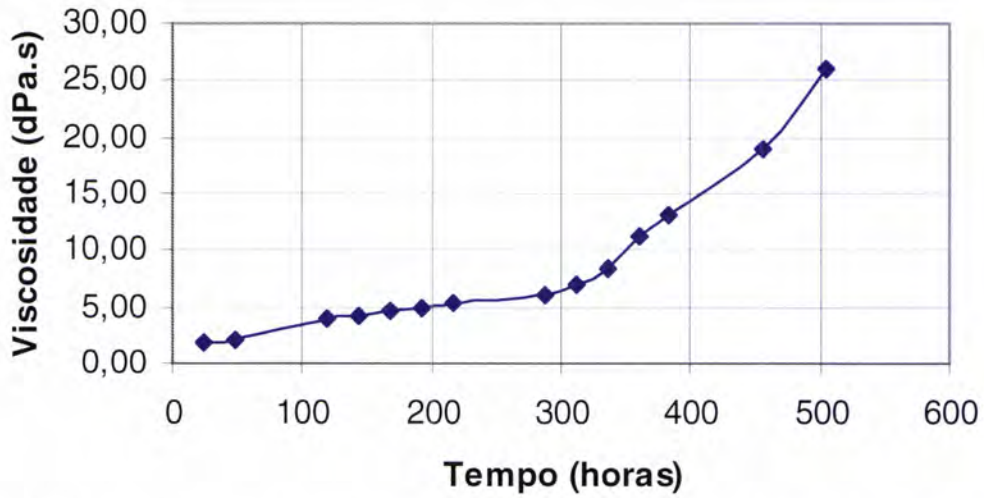


Figura 3.10 - Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 40°C, com 2 p.h.r. de catalisador

Tabela 3.8 – Tempo de uso ou vida após abertura do prepolímero com 2 p.h.r. de catalisador, a 10, 21 e 40°C

	10 °C	21°C	40°C
Tempo de uso ou vida após abertura (horas)	75	540	460

• **5 p.h.r. de catalisador**

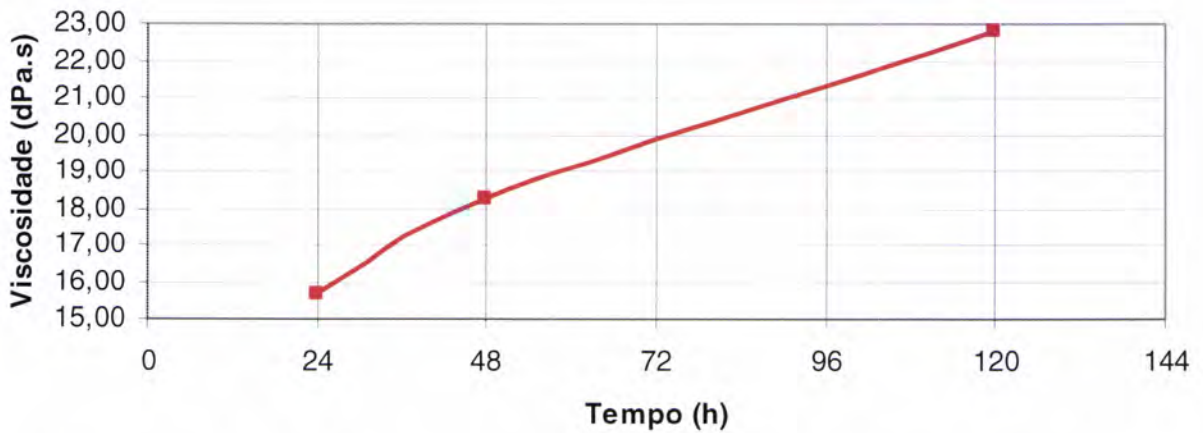


Figura 3.11– Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 10°C, com 5 p.h.r. de catalisador

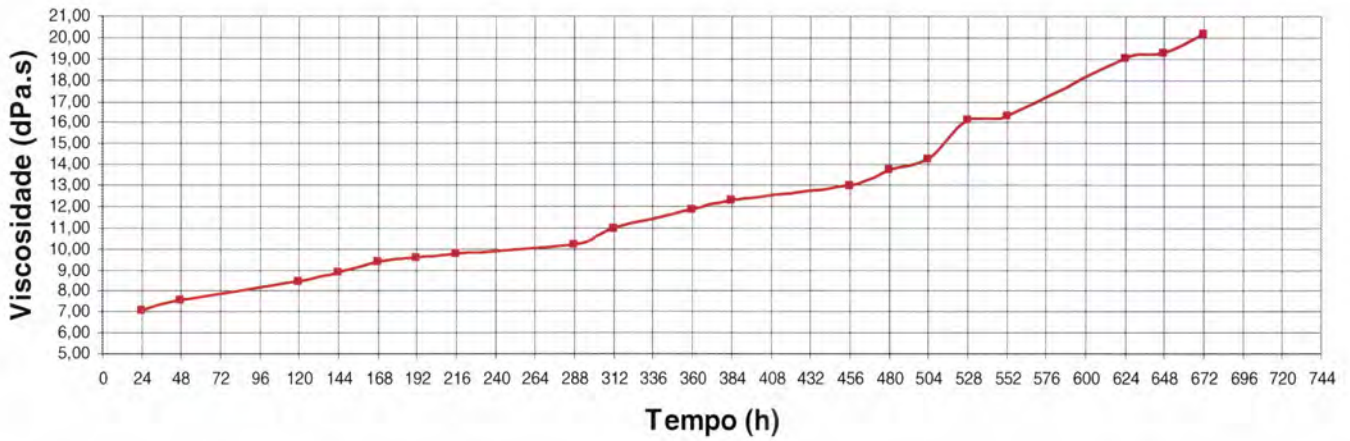


Figura 3.12 - Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 21°C, com 5 p.h.r. de catalisador

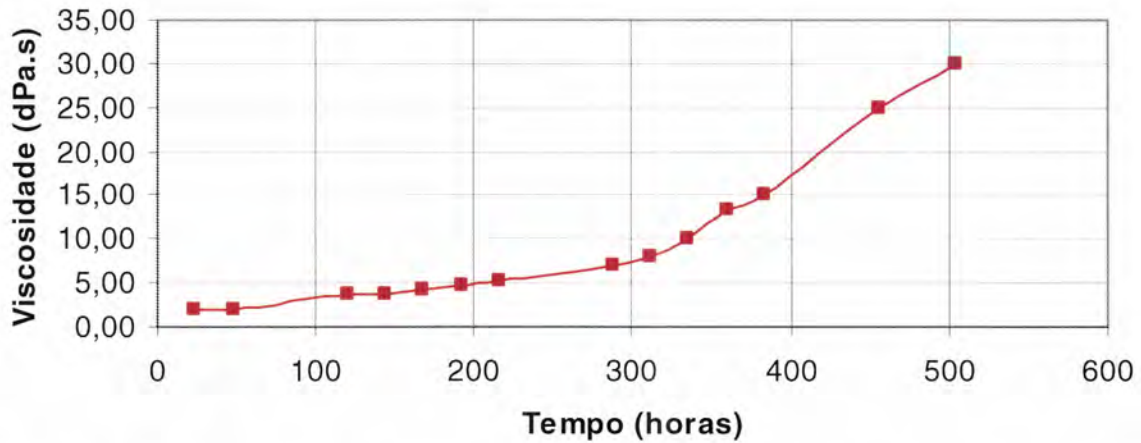


Figura 3.13 - Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 40°C, com 5 p.h.r. de catalisador

Tabela 3.9 – Tempo de uso ou vida após abertura do prepolímero com 5 p.h.r. de catalisador, a 10, 21 e 40°C

	10 °C	21°C	40°C
Tempo de uso ou vida após abertura (horas)	72	670	420

- 10 p.h.r. de catalisador

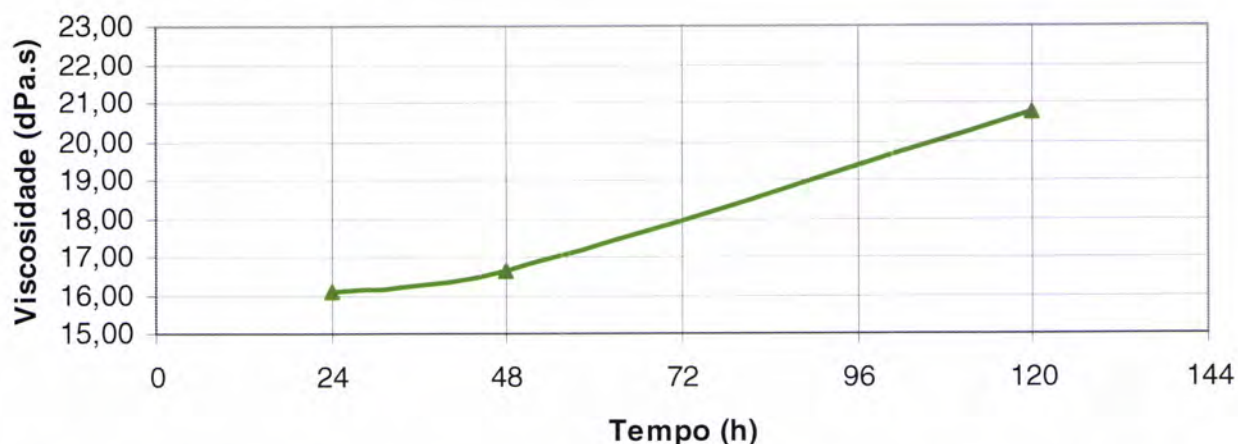


Figura 3.14– Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 10°C, com 10 p.h.r. de catalisador

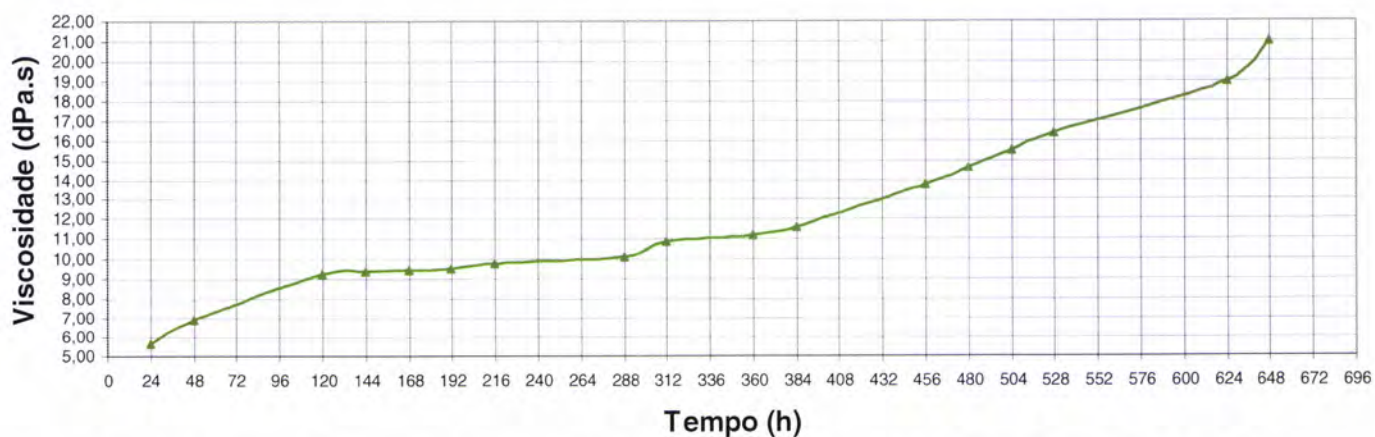


Figura 3.15 - Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 21°C, com 10 p.h.r. de catalisador

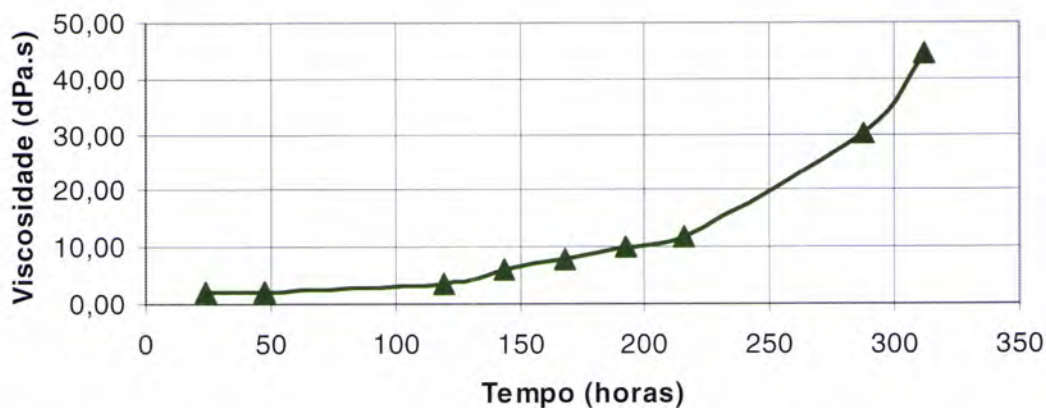


Figura 3.16 - Evolução da viscosidade ao longo do tempo a 40°C, com 10 p.h.r. de catalisador

Tabela 3.10 – Tempo de uso ou vida após abertura do prepolímero com 10 p.h.r. de catalisador, a 10, 21 e 40°C

	10 °C	21°C	40°C
Tempo de uso ou vida após abertura (horas)	105	630	250

Tabela 3.11 – Tempo de uso ou vida após abertura do prepolímero com diferentes teores de catalisador e a temperaturas diferentes

Prep.	Tempo de uso ou vida após abertura (horas)		
	10 °C	21 °C	40 °C
2 p.h.r. catalisador	75	540	460
5 p.h.r. catalisador	72	670	420
10 p.h.r. catalisador	105	630	250

Constata-se assim que a uma temperatura intermédia, os valores de Tempo de uso ou vida após abertura são superiores.

De facto, a temperaturas mais altas, ocorrem reacções tais como a formação de alofanatos que induzem aumento de reticulações. Por outro lado, a temperaturas muito baixas favorecem-se a formação de agregados e domínios com algum grau de cristalinidade que favorecem a formação de dímeros.

3.3 Caracterização da espuma obtida a partir do polímero reactivo

3.3.1 Propriedades físicas da espuma

Para o estudo das propriedades físicas da espuma, sintetizaram-se blocos de espuma fazendo reagir o prepolímero 8D1000(30) com diferentes teores de catalisador (2, 5 e 10 p.h.r.). O catalisador utilizado neste ensaio é composto por 20% ADMA 16, 80% EMOG e 4 % peso de tegostab B8123 e é designado por catalisador 1.

O prepolímero com a quantidade predefinida de catalisador foi introduzido num molde cúbico de 10 litros, sendo este molde inserido numa caixa isoladora para minimizar perdas térmicas, assegurando que a reacção de polimerização ocorre em condições quasi-adiabáticas.

- Volume total aparente (V_{TA})

A espuma paralelepípedica formada foi medida em altura, largura e profundidade, sendo V_{TA} calculado pela equação 3.7:

$$V_{TA} = \text{Largura} \times \text{Altura} \times \text{Profundidade} \quad \text{Equação 3.7}$$

Cortou-se, da espuma formada no molde cúbico de 10L, uma amostra cilíndrica com 5 cm de altura e 4,5 cm de diâmetro, tendo sido utilizado para efectuar este corte, um cortante cilíndrico.

- Volume externo da amostra (V_{AA}) ou volume do invólucro

O volume externo da amostra foi calculado pela equação 3.8:

$$V_{AA} = \text{altura da amostra} \times (\pi \cdot r^2) \quad \text{Equação 3.8}$$

- Volume real da amostra (V_{RA}) e densidade real da amostra (D_{RA})

A amostra cilíndrica foi analisada com picnómetro automático de hélio (AccuPyc 1330, Micrometrics, Norcross, GA), tendo sido obtido o volume real da amostra (V_{RA}).

A densidade real da amostra (D_{RA}) é calculada pela equação 3.9.

$$D_{RA} = \frac{\text{peso da amostra}}{V_{RA}} \quad \text{Equação 3.9}$$

- Volume da matriz (V_M) – parte sólida da amostra

O volume da parte sólida da amostra cilíndrica chamado volume da matriz (V_M) é calculado a partir da equação 3.10:

$$V_M = \frac{M_{\text{final}}}{D_{\text{RA}}} \quad \text{Equação 3.10}$$

Onde a massa final é dada por

$$M_{\text{final}} = M_{\text{total}} - M_{\text{CO}_2} \quad \text{Equação 3.11}$$

Sendo M_{CO_2} a massa do CO_2 retido em células fechadas, e

$$M_{\text{total}} = M_{\text{prepolímero}} + M_{\text{catalisador}} + M_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{Equação 3.12}$$

- Volume CO_2 Formado (V_{CO_2})

O volume teórico de CO_2 formado é dado pela equação 3.13:

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{D_{\text{CO}_2}} \quad \text{Equação 3.13}$$

Onde D_{CO_2} é a densidade do CO_2 a 25 °C que se encontra tabelada, e que pode ser utilizada desde que se considere que a sobrepressão residual é mínima.

- Volume total teórico (V_{TT})

O volume total teórico é calculado pela equação 3.14:

$$V_{\text{TT}} = V_M + V_{\text{CO}_2} \quad \text{Equação 3.14}$$

que é o volume da espuma sem qualquer perda de CO_2 .

- Teor de células abertas

O teor de células abertas foi calculado de acordo com a norma ASTM D2856. O teor de células abertas é dado pela equação 3.15.

$$\text{Teor de células abertas} = \frac{(V_{AA} - V_{RA})}{V_{AA}} \quad \text{Equação 3.15}$$

Resultados

A quantidade de prepolímero utilizado na síntese da espuma foi 200 g, variando a quantidade de catalisador em 2, 5 ou 10 p.h.r.

Na tabela 3.12. são apresentadas as características determinadas nas amostras de espuma obtidas.

Tabela 3.12 – Quadro-resumo das características físicas da espuma sintetizada

Espuma	Cat. (p.h.r.)	Peso da espuma (g)	Altura (cm)	Volume externo da amostra (cm ³)	Volume real da amostra (cm ³)	Densidade aparente (kg/m ³)	Densidade real (kg/m ³)	Teor de células abertas (%)	Volume total aparente (cm ³)	Volume total teórico (cm ³)
Prep. 2	2	2,14	5,0	79,5	2,1	26,9	1019,0	97,4	3862,7	10943,6
Prep. 5	5	1,58	5,0	79,5	1,8	19,9	877,8	97,7	5969,4	10980,9
Prep.10	10	1,29	5,0	79,5	1,7	16,2	758,8	97,9	6468,3	11029,5



Figura 3.17 – Evolução do peso da amostra cilíndrica de espuma para diferentes quantidades de catalisador



Figura 3.18 – Evolução do volume real da amostra para diferentes quantidades de catalisador

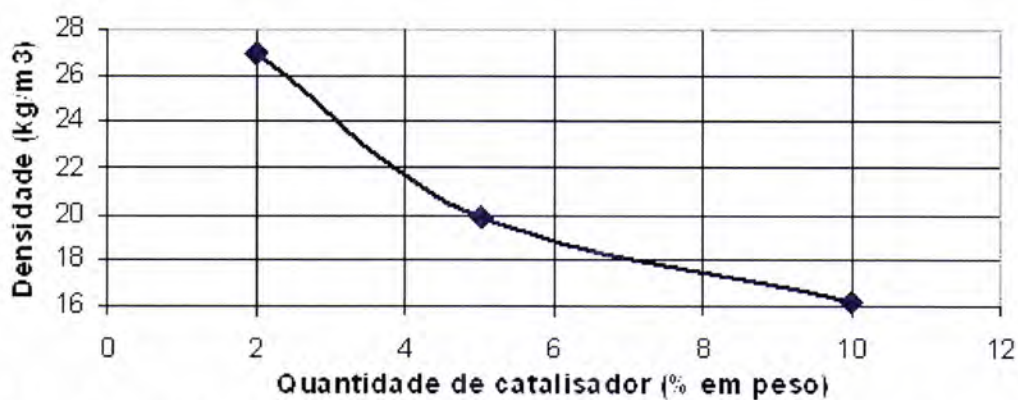


Figura 3.19 - Evolução da densidade aparente da amostra para diferentes quantidades de catalisador



Figura 3.20 - Evolução da densidade real da amostra para diferentes quantidades de catalisador

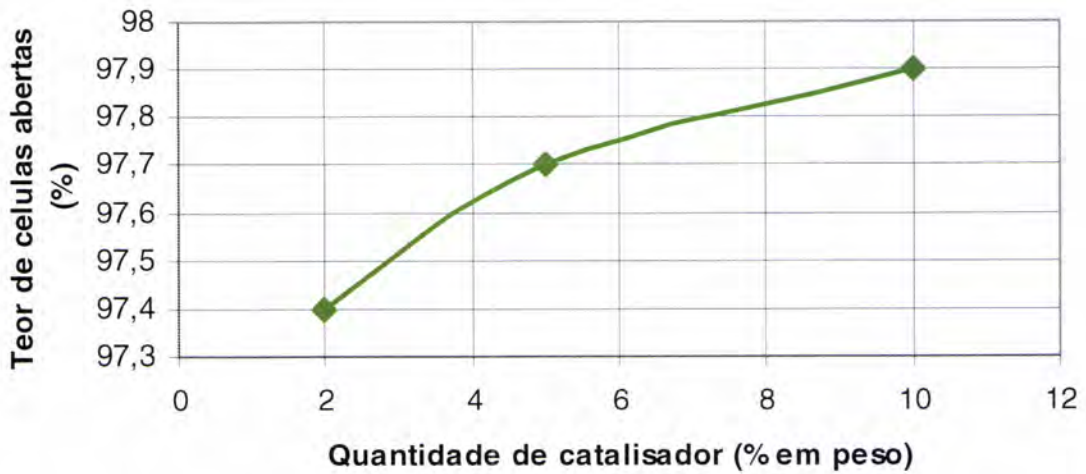


Figura 3.21 - Evolução do teor de células abertas para diferentes quantidades de catalisador

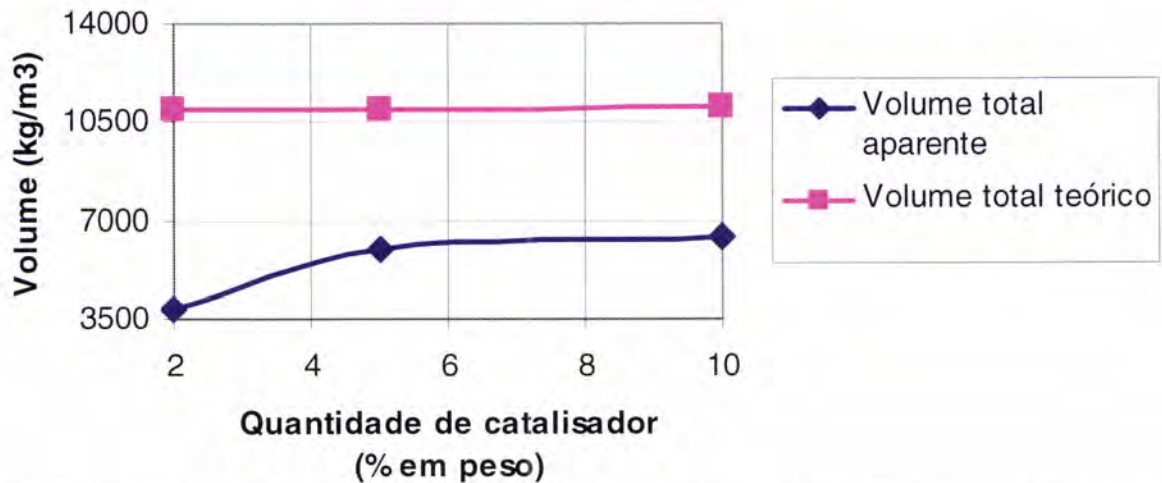


Figura 3.22 – Volume total aparente vs volume total teórico para diferentes quantidades de catalisador

Observações:

Do CO₂ que se forma há uma parte que se escapa e portanto, a densidade real é sempre maior do que a teórica em resultado da perda de CO₂, sendo essas perdas inversamente proporcionais à estabilidade da espuma líquida em crescimento.

Nos casos em que há muita coalescência de bolhas, resultam maiores perdas de CO₂. Nos casos em que há uma boa estabilidade da espuma líquida em crescimento, chegam a reter-se na textura da espuma formada, mais de 90% do CO₂ formado.

Um aspecto importante para a estabilidade da espuma líquida é o tipo de tensoactivo utilizado, tendo que ser progressivamente aumentado quando se pretende formular espumas com densidades progressivamente mais baixas. No caso em estudo, o

aumento de viscosidade que acompanha a cinética da reacção, permite reter maior quantidade de CO₂ quando a reacção ocorre de forma mais rápida. A utilização de 10 p.h.r. de catalisador permite assim obter uma espuma de densidade mais baixa.

3.3.2 Reacção de polimerização. Obtenção de dados cinéticos

Num molde de 10 l inserido numa caixa com isolamento térmico, foram produzidos blocos de espuma utilizando-se diferentes teores de catalisador. Utilizando um registador de temperatura (termopar tipo J), determinou-se a temperatura durante o crescimento da espuma. Através da análise da variação de temperatura ao longo do tempo de crescimento da espuma, pode estimar-se a % de conversão da mistura reaccional [51].

A conversão é determinada pela equação 3.16.

$$\alpha = \frac{r\Delta T}{\Delta T_{rxn}} = \frac{r(T-T_0)}{T_{ad}-T_0}$$

Equação 3.16

Onde

$r \leq 1$ é a razão das concentrações de grupos funcionais reactivos;

ΔT é a variação entre a temperatura inicial e a temperatura em cada instante t ;

ΔT_{rxn} é a variação entre a temperatura inicial (lida no termopar no instante $t = 0$) e a temperatura máxima (temperatura máxima registada no termopar);

T_{ad} é a temperatura máxima.

Resultados

Foi realizado o estudo de propriedades cinéticas da espuma, com diferentes p.h.r. de catalisador. O prepolímero testado foi o designado por 8D1000(30). A quantidade de prepolímero utilizado na síntese da espuma foi 200 g, fazendo-se variar a quantidade de catalisador em 2, 5 ou 10 p.h.r.

Através da análise da variação de temperatura ao longo do tempo de crescimento da espuma, determinou-se a % de conversão durante a reacção de formação do material celular.

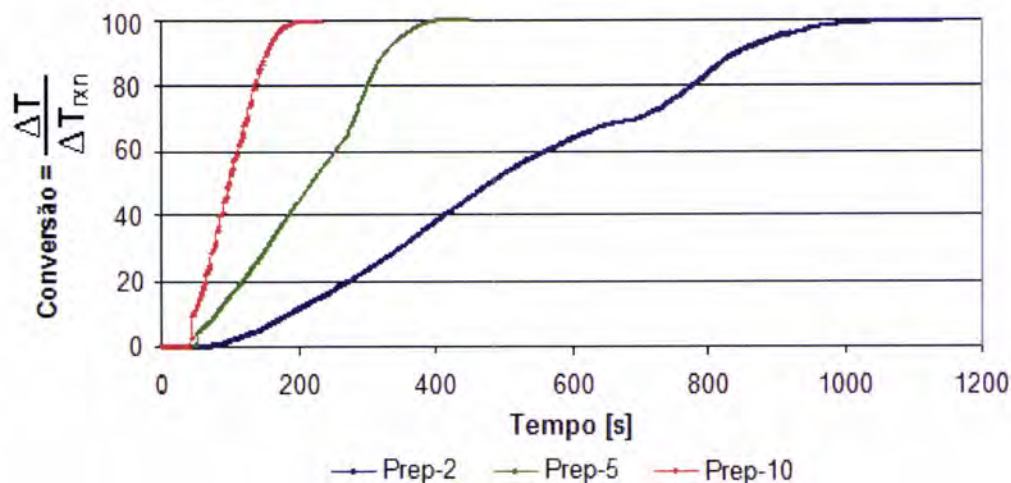


Figura 3.23 – Percentagem (%) de conversão da espuma ao longo do tempo

Através da análise dos resultados obtidos expressos na figura 3.23, verifica-se que maior quantidade de catalisador (10 p.h.r) promove uma cinética de reacção de formação de espuma mais rápida, enquanto que menor quantidade de catalisador (2 p.h.r.) conduz a um tempo de reacção mais longo, isto é, uma cinética de formação de espuma mais lenta.

3.3.3 Estudo das reacções que ocorrem durante a formação da espuma

Quando se efectua a mistura entre o prepolímero já contendo o catalisador e a água, não é fácil verificar visualmente se se forma uma única fase, ou se a água fica dispersa na forma de gotículas.

De facto, a fase de prepolímero é relativamente viscosa e escura, pelo que mesmo processando a mistura com cuidado para não introduzir bolhas de ar, ocorre turvação e as reacções têm início visível em poucos segundos. Nestas circunstâncias, não é possível por simples observação, constatar se a reacção ocorre em fase homogénea ou em fase heterogénea.

Para fazer este diagnóstico foram planeados dois tipos de ensaios:

- 1- Ensaio utilizando um composto modelo
- 2- Ensaio cinético

O ensaio utilizando um composto modelo corresponde a substituir o prepolímero reactivo por um prepolímero que tem os grupos funcionais bloqueados, para que se possa observar a mistura (prepolímero bloqueado + catalisador + água) sem que ocorra a reacção.

O ensaio cinético consiste em linhas gerais, em realizar a reacção na presença de teores diferentes de tensioactivo. Se, como se presume, a reacção ocorrer na interface, então existem gotículas de H₂O não miscíveis na mistura reaccional, e a cinética da reacção passa a depender sobretudo da área total das gotículas. Nestes casos, a cinética depende da área da interface que, por sua vez, depende da eficácia do tensioactivo eventualmente presente, bem como do grau de segmentação das gotículas que for assegurado pela agitação. A reacção, neste caso, dá-se em fase heterogénea. É assim espectável que, o tempo de creme (*cream time* – a designação *cream* ou creme é aqui usada uma vez que a superfície deixa de ter o aspecto de um líquido para apresentar o aspecto semelhante à espuma de café expresso), composta por microbolhas na superfície do líquido) e o tempo de crescimento (*rise time*) sofrem uma alteração significativa com a introdução do tensioactivo, enquanto que no *tack free time* (tempo de pega), essa alteração não deverá se tão visível.

Se a cinética depende unicamente, das concentrações dos reagentes (NCO, H₂O) e do catalisador, então a reacção dá-se em fase homogénea. Neste caso não se observam alterações significativas do tempo de creme, tempo de crescimento nem no desaparecimento da pegajosidade superficial (*tack free time*).

Ensaio utilizando um composto modelo

O composto modelo foi preparado a partir do prepolímero desenvolvido cujos grupos reactivos foram bloqueados por reacção com metanol. Desta forma, obtemos um produto com uma estrutura molecular muito próxima da do prepolímero, mas sem grupos passíveis de reacção. A diferença é apenas nos grupos funcionais terminais que representa sempre uma fracção muito pequena da massa total do prepolímero (figura 3.24).

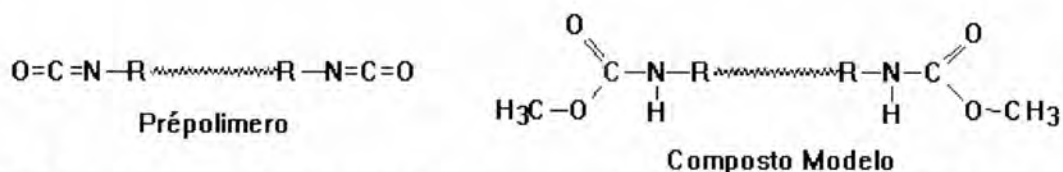


Figura 3.24 – Comparação da estrutura do prepolímero com a do respectivo composto modelo (não reactivo).

Como o metanol tem uma estrutura molecular pequena, as alterações introduzidas, quando comparamos as estruturas moleculares do composto modelo e do

prepolímero, são relativamente pequenas. Como a reacção entre o metanol e o prepolímero é muito exotérmica, optou-se por diluir tanto o metanol como o prepolímero em diclorometano, numa proporção de 1:1. Após a diluição, colocou-se a mistura metanol:diclorometano num copo, à temperatura ambiente, e colocou-se a mistura prepolímero:diclorometano numa ampola. A mistura prepolímero:diclorometano foi adicionada gota a gota sob forte agitação. No final da adição, deixou-se a mistura sob agitação durante 30 min, sendo depois colocada durante 48 h numa estufa a 40°C. Finalmente adicionaram-se mais 5 ml de excesso de metanol para compensar perdas por evaporação e agitou-se bem. Por fim retirou-se o diclorometano utilizando um evaporador rotativo. O composto modelo obtido cristalizou parcialmente.

O método de preparação do composto modelo é esquematizado na figura 3.25.

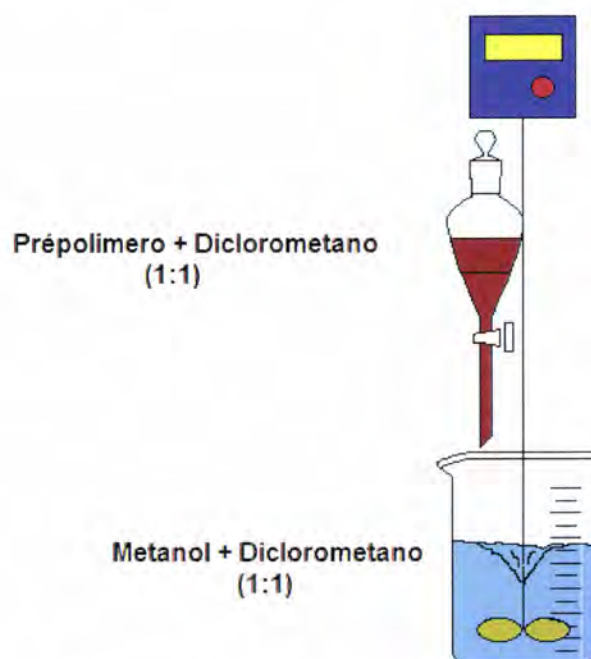


Figura 3.25 – Representação esquemática do equipamento utilizado para a preparação do composto modelo

Estudou-se a solubilidade do composto modelo em água, em MDI polimérico e no polioliol utilizado. O objectivo deste estudo é o de avaliar o comportamento dos oligómeros com estrutura parecida com o composto modelo durante a mistura reaccional do prepolímero com a água (avaliação dos coeficientes de partição).

Em tubos de ensaio que contêm cada um dos componentes (MDI polimérico, polioliol e água), mergulhados num banho termostático a 40 °C, foram-se adicionando gotas de

composto modelo e agitando com uma vareta. Estudou-se o comportamento do mesmo em cada um dos tubos de ensaio.

Ensaio cinético

Foram realizados 3 ensaios comparativos, sendo o primeiro sem tensioactivo, o segundo com 1% peso total de tensioactivo e o terceiro com 3%. O tensioactivo utilizado foi o tegostab B8123 (descrito na secção 2.2.4.3). Foram medidos o tempo de creme, o tempo de crescimento e o tempo a que ocorre ausência de pegajosidade (*tack free*). A agitação foi realizada a 400 rpm.

Resultados

Ensaio da solubilidade do composto modelo

Foi efectuado o estudo da solubilidade do composto modelo em MDI polimérico, em diol 1000 e em água. Constatou-se que o composto modelo é bastante solúvel em MDI polimérico e em diol 1000 (completamente solúvel quando adicionado 40 partes de composto modelo para 100 partes de MDI polimérico ou diol 1000), e praticamente insolúvel quando se tenta solubilizar em água (foi efectuado o teste com 5 partes de composto modelo em 100 partes de água, não se tendo observado solubilização).

Ensaio cinético

Para este ensaio, o prepolímero utilizado foi o 8D1000(30) e o catalisador utilizado foi o catalisador 1. Os resultados obtidos estão representados na tabela 3.13:

Tabela 3.13 – Resultados obtidos no ensaio cinético

Ensaio	M _{Prepolímero} (g)	M _{Catalisador} (g)	Tegostab B8123 (% peso total)	M _{água} (g)	Tempo de creme (seg)	Tempo de crescimento (seg)	Tempo desaparecimento pegajosidade (<i>Tack free time</i>)(seg)
1	30	3	0	2,5	36	190	342
2	30	3	1	2,5	11	113	244
3	30	3	3	2,5	4	112	234

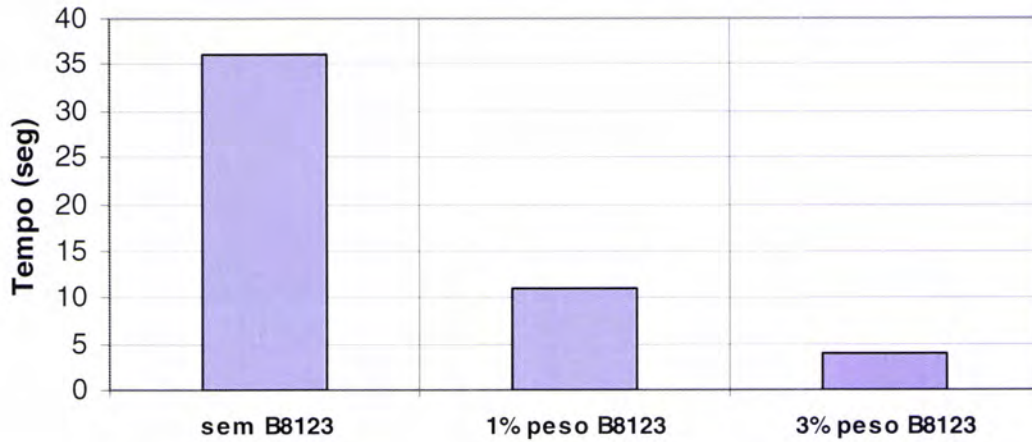


Figura 3.26 - Evolução do tempo de creme.

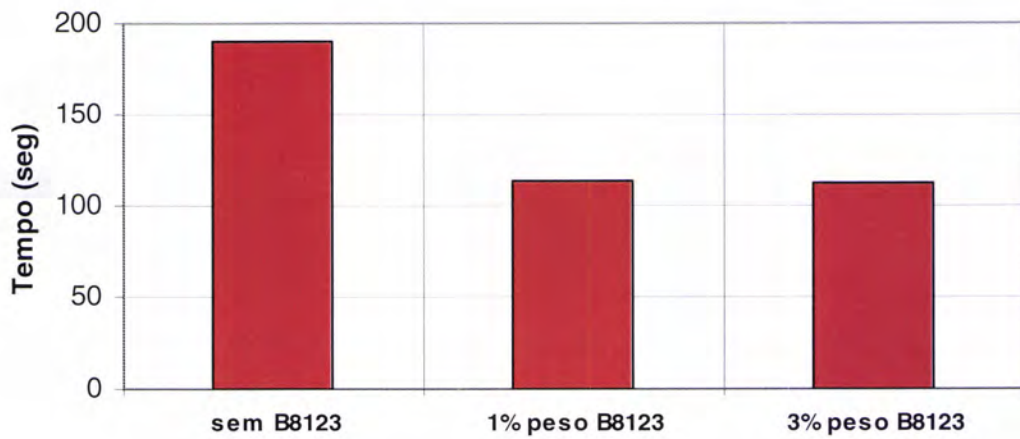


Figura 3.27- Evolução do tempo de crescimento.

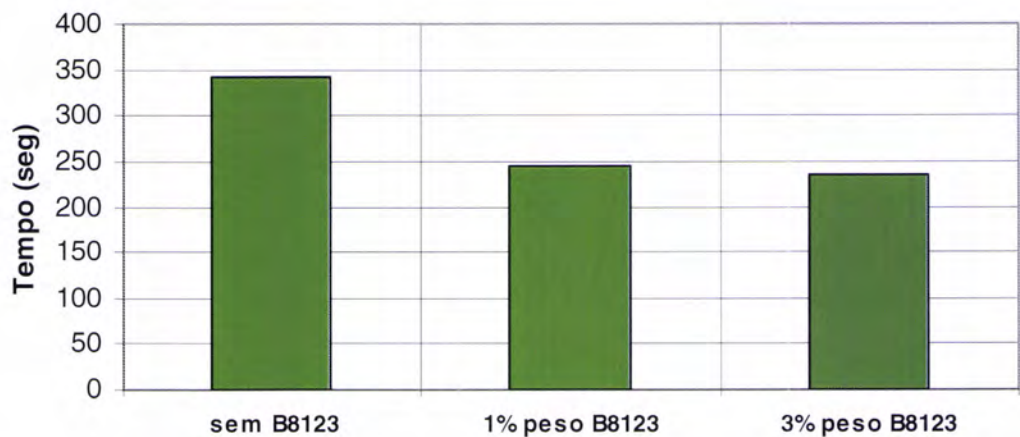


Figura 3.28 - Evolução do tempo que decorre até ao desaparecimento da pegajosidade (*Tack Free Time*).

A partir deste estudo comparativo podemos concluir que a reacção se dá predominantemente em fase heterogénea uma vez que devido à reacção ocorrer na interface à superfície das gotículas, o tempo de creme (*cream time*) e o tempo de crescimento (*rise time*) sofrem uma alteração significativa com a introdução do tensoactivo (aumento da superfície de contacto), enquanto que no tempo que decorre até ao desaparecimento da pegajosidade (*tack free time*), essa alteração não é tão visível

3.3.4 Determinação do razão de expansão e evolução da expansão da espuma

Este método, segundo a norma EN 14406:2004 [146], foi utilizado para o cálculo da razão de expansão e evolução da expansão da espuma, bem como os tempos de indução e crescimento das espumas produzidas com diferentes teores de catalisador 1 (2, 5 e 10 p.h.r.).

Equipamento

1) Equipamento de medição da expansão, composto por:

- Tubo de acrílico transparente com um diâmetro interno de 48 ± 2 mm. O comprimento total do tubo é superior a 400 mm (figura 3.29.(a) e (b))

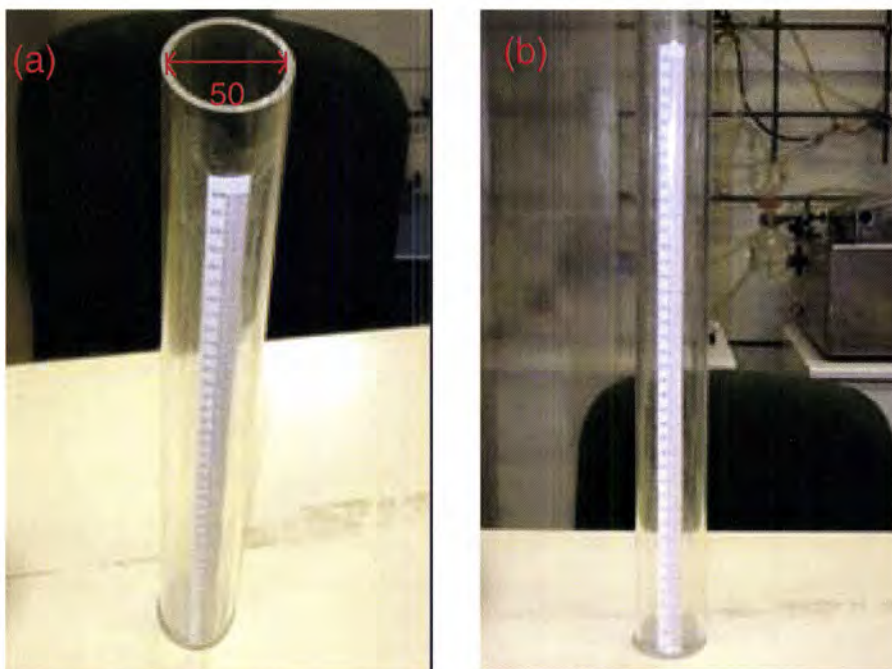


Figura 3.29 (a) e (b) – Aspecto do tubo de medição da expansão.

2) Uma régua fixa ao tubo, para a medição da altura da expansão do produto, com uma precisão de ± 1 mm e uma tampa de fundo de polipropileno.

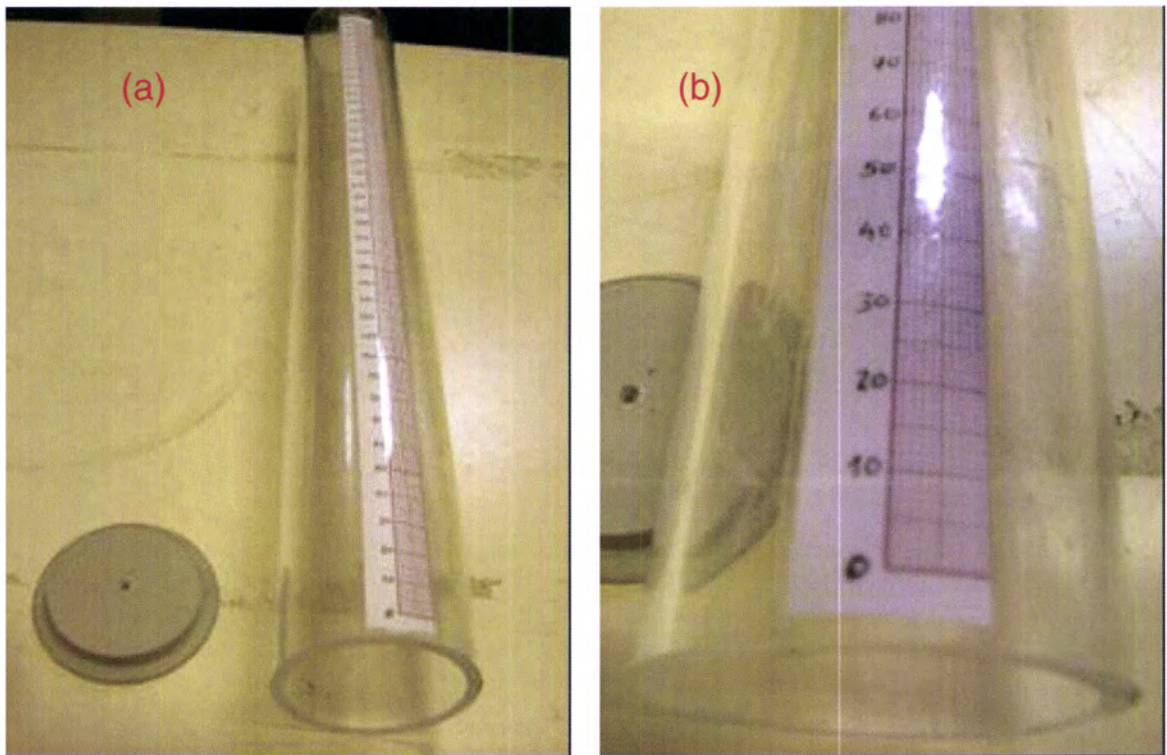
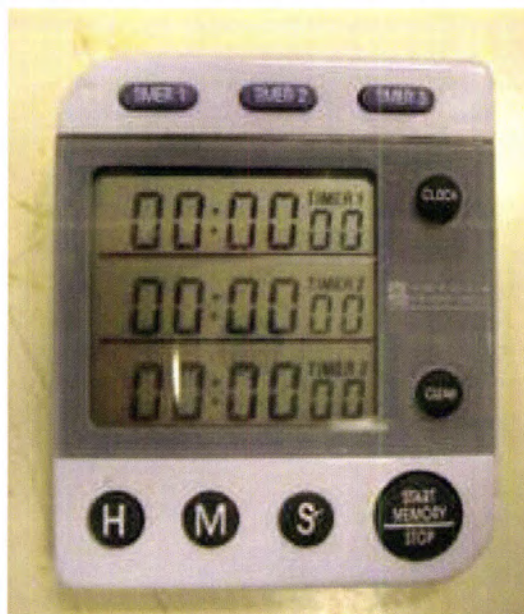


Figura 3.30 (a) e (b) – Régua fixa ao tubo com precisão de ± 1 mm

3) Cronómetro, com precisão de ± 1 s



Marca: Oregon Scientific
Modelo: WB-388

Figura 3.31 – Cronómetro utilizado

4) Motor de agitação



Marca: Heidolph

Modelo: RZR 2051 control

Figura 3.32 – Motor de agitação

5) Balança, com precisão de $\pm 0,01$ g



Marca: Sartorius

Modelo: GP 3202

Figura 3.33 – Balança de precisão

6) Medidor de humidade ambiente



Marca: Fischer

Figura 3.34 – Higrómetro

A medição da humidade ambiente é de especial importância, já que os políeis são de uma forma geral higroscópicos, e o MDI, bem como os prepolímeros, reagem muito rapidamente com a humidade atmosférica.

Procedimento

- Os ensaios foram efectuados a uma temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e com humidade relativa no intervalo $55 \pm 10\%$.

- Foram realizados ensaios com diferentes quantidades de catalisador (2,5 e 10 p.h.r.), sendo cada ensaio repetido 3 vezes.

- É colocada no tubo de medição descrito anteriormente, uma quantidade suficiente de produto, logo após a adição de catalisador, de forma a atingir a altura de 18 ± 2 mm.

- É adicionada uma quantidade de água calculada (com um excesso de 50%) de forma a assegurar que todos os grupos passíveis de reacção, poderão reagir.

- A mistura é feita com a quantidade predefinida colocada num copo e com agitação a 400 rpm durante 10 segundos. Após a agitação, transfere-se imediatamente o produto já agitado para o interior do tubo de medição da expansão.

- São efectuadas as seguintes medições:

- 1) Altura inicial da mistura reaccional líquida (H_i)
- 2) Altura máxima do produto expandido (H_m)
- 3) Alturas intermédias da expansão, lidas a cada 40 segundos
- 4) Altura final (H_f), sendo este valor lido 1 hora após atingida a altura máxima (H_m)

As alturas registadas referem-se ao topo da espuma em crescimento.

A razão de expansão final (E_f) do produto é dada pela equação 3.17:

$$E_f = \frac{H_f}{H_i}$$

Equação 3.17

onde

H_f é a altura final da espuma formada

H_i é a altura inicial do produto

A evolução da expansão é apresentada em gráficos $E_t f(t)$ onde E_t é a expansão no tempo t e é dada pela equação 3.18 :

$$E_t = \frac{H_t}{H_i}$$

Equação 3.18

onde

H_t é a altura do produto no tempo t

H_i é a altura inicial do produto

O tempo de Indução é o tempo compreendido entre o final da agitação e o início da expansão.

O tempo de crescimento é o tempo necessário até atingir o máximo de expansão, i.e. altura H_m

Resultados

Foram calculadas a razão e a evolução da expansão da espuma para teores de catalisador 1 de 2, 5 e 10 p.h.r., sendo também determinados, para cada um destes teores, os tempos de indução e de crescimento. Os resultados não tratados encontram-se no anexo 7.

Os resultados obtidos foram:

- **2 p.h.r. catalisador:**

$M_{\text{prepolímero}} = 35 \text{ gr}$

Catalisador = 0,7 gr

Água = 3 gr

Razão de expansão:

$$E_f = 248,33/19 = \underline{\underline{13,07}}$$

Evolução da expansão:

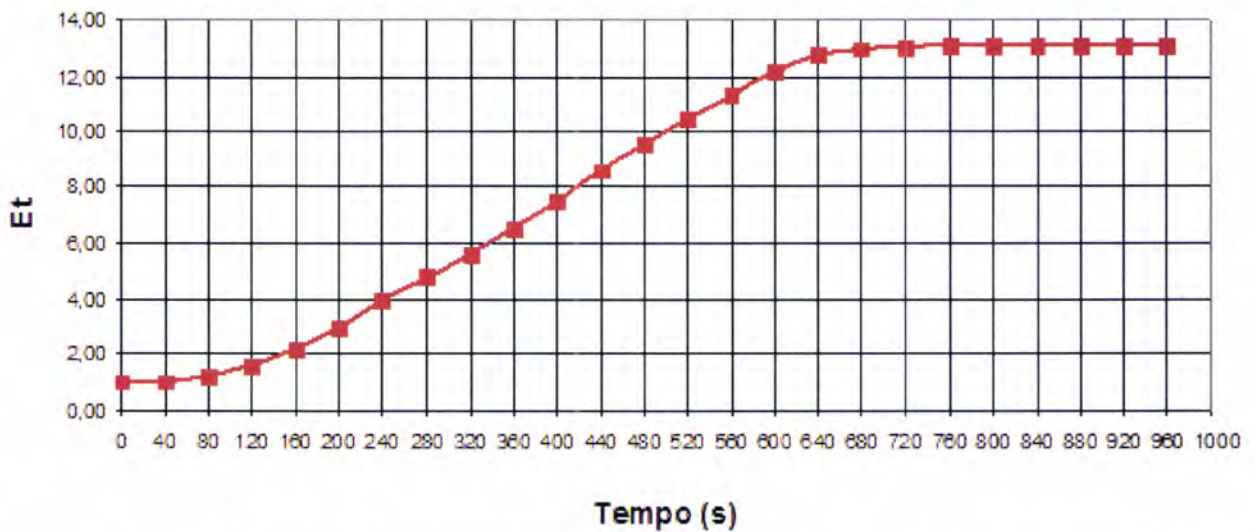


Figura 3.35 – Evolução da expansão com 2 p.h.r. de catalisador (valor médio)

Tempo de indução: aprox. 50 segundos

Tempo de crescimento: aprox. 720 segundos.

- **5 p.h.r. catalisador:**

$M_{\text{prepolímero}} = 35 \text{ gr}$

Catalisador = 1,75 gr

Água = 3 gr

Razão de expansão:

$$E_f = 275,67/17,33 = \underline{15,91}$$

Evolução da expansão:

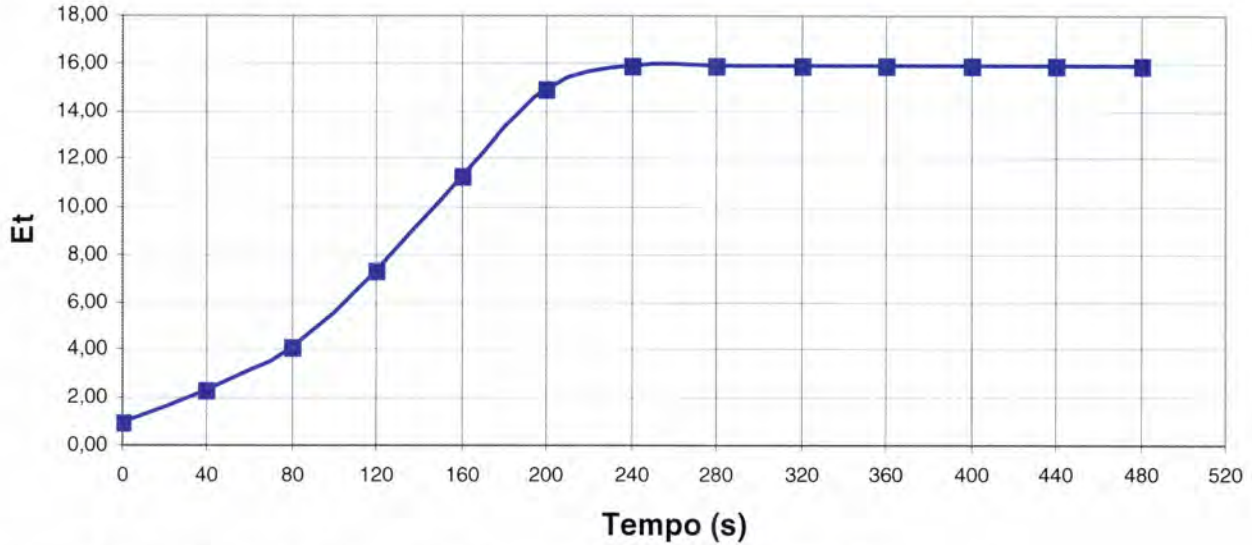


Figura 3.36 - Evolução da expansão com 5 p.h.r. de catalisador

Tempo de indução: aprox. 20 segundos

Tempo de crescimento: aprox. 280 segundos.

- **10 p.h.r. catalisador:**

$M_{\text{prepolímero}} = 35 \text{ gr,}$

Catalisador = 3,5 gr,

Água = 3 gr

Razão de expansão:

$$E_f = 335,00/18,00 = \underline{18,61}$$

Evolução da expansão:

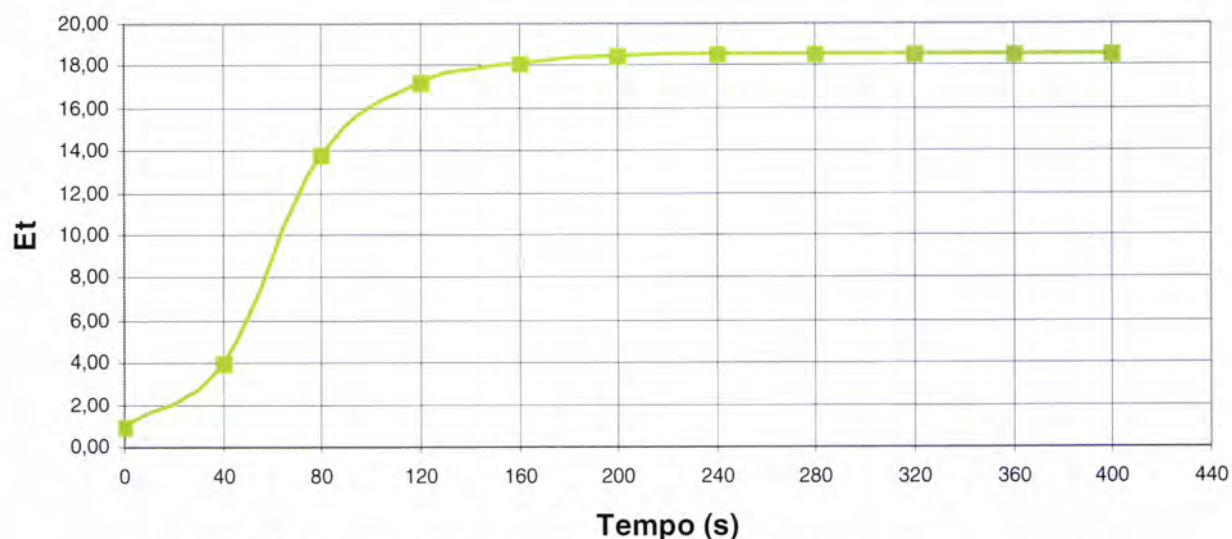


Figura 3.37 - Evolução da expansão com 10 p.h.r. de catalisador

Tempo de indução: < 5 segundos

Tempo de crescimento: aprox. 240 segundos.

Evolução da expansão:

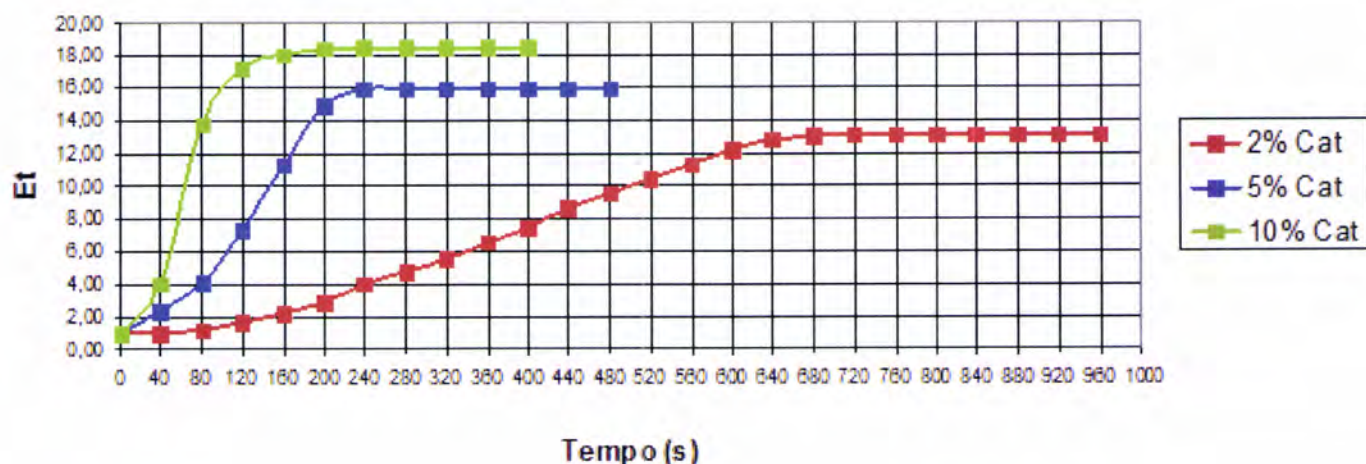


Figura 3.38 – Gráfico-resumo da evolução da expansão para as diferentes p.h.r. de catalisador

A partir deste estudo comparativo podemos concluir que existe uma influência acentuada do teor de catalisador utilizado na razão de expansão e na evolução da expansão da espuma formada. Uma maior quantidade de catalisador promove uma cinética de formação de espuma mais rápida e, devido a um aumento mais rápido da

viscosidade, existe uma menor perda de agente expensor para o exterior, agente expensor esse que permanece no interior da estrutura celular, fazendo com que a razão de expansão seja maior que quando se opera com menores teores de catalisador.

3.3.5 Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g)

A determinação da temperatura de transição vítrea foi efectuada segundo o método descrito na Norma Europeia EN 12614:2004.

Para esta determinação, utilizou-se um Labsys TGA-DTA/DSC da Setaram Instrumentation. Foram determinadas as T_g do poliuretano-ureia obtido a partir do prepolímero 8D1000(30) com diferentes teores de catalisador 1 (2, 5 e 10 p.h.r.). Foi também realizado o estudo de perda de massa em função da temperatura.

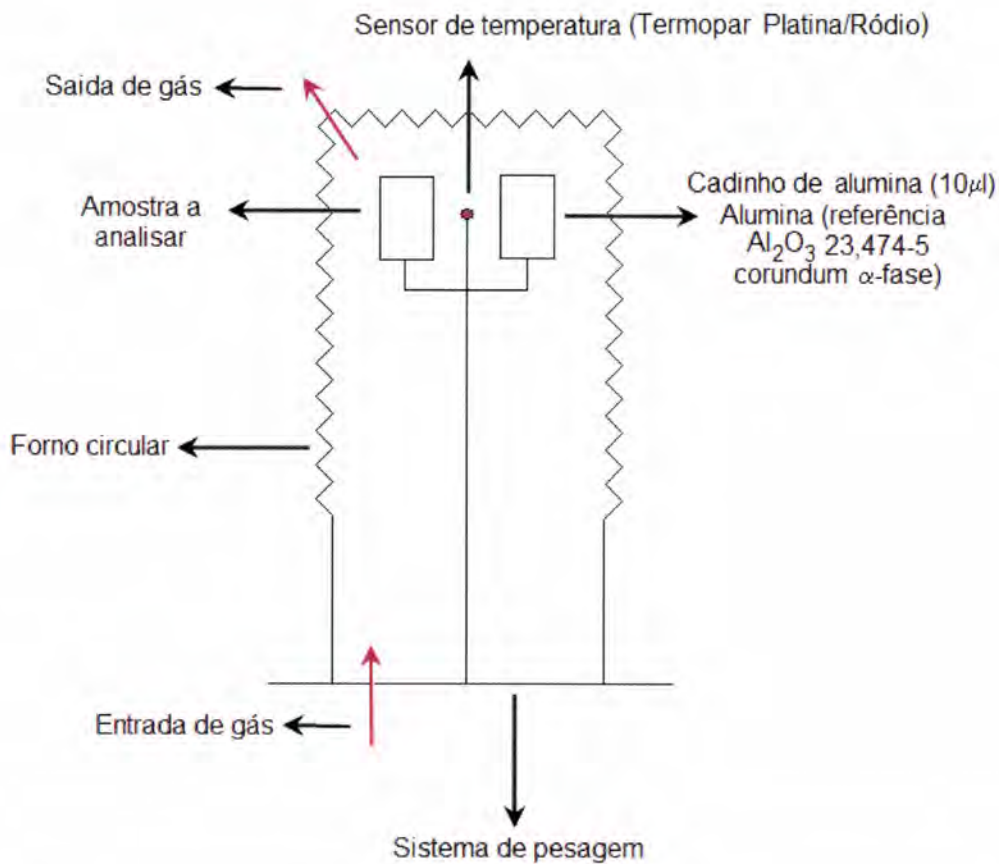


Figura 3.39 - Esquema de uma célula de medida de um aparelho de DSC

Resultados

Espuma sintetizada com 2 p.h.r. catalisador 1

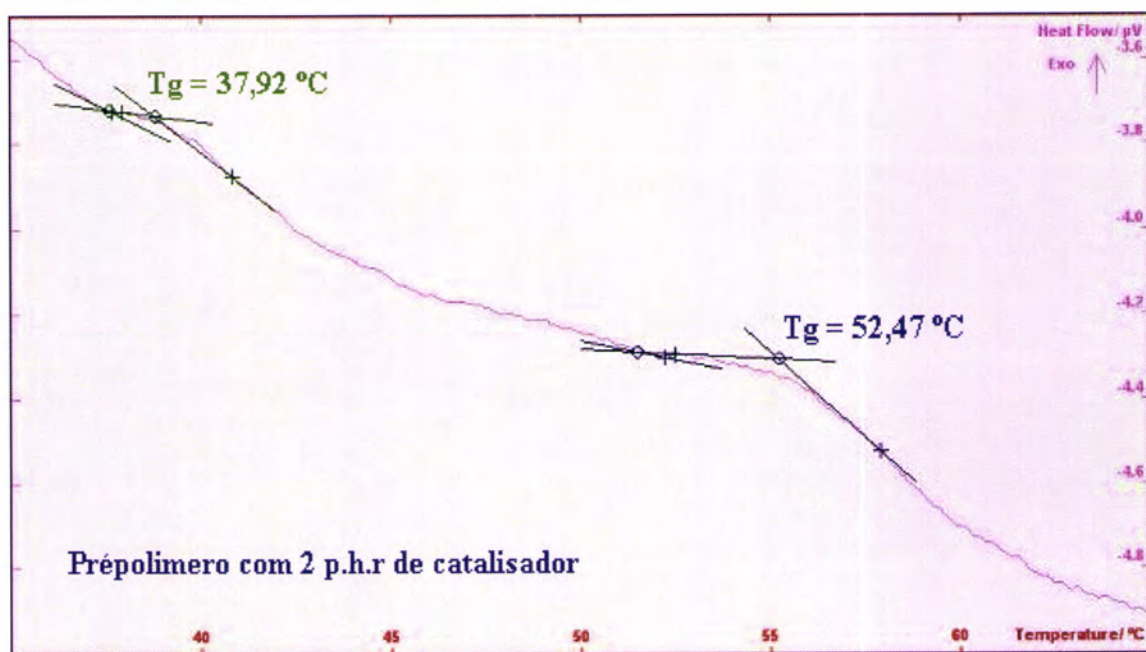


Figura 3.40 – Gráfico para a determinação das temperaturas de transição vítrea por DSC para a espuma obtida com 2 p.h.r. catalisador

Espuma sintetizada com 5 p.h.r. catalisador 1

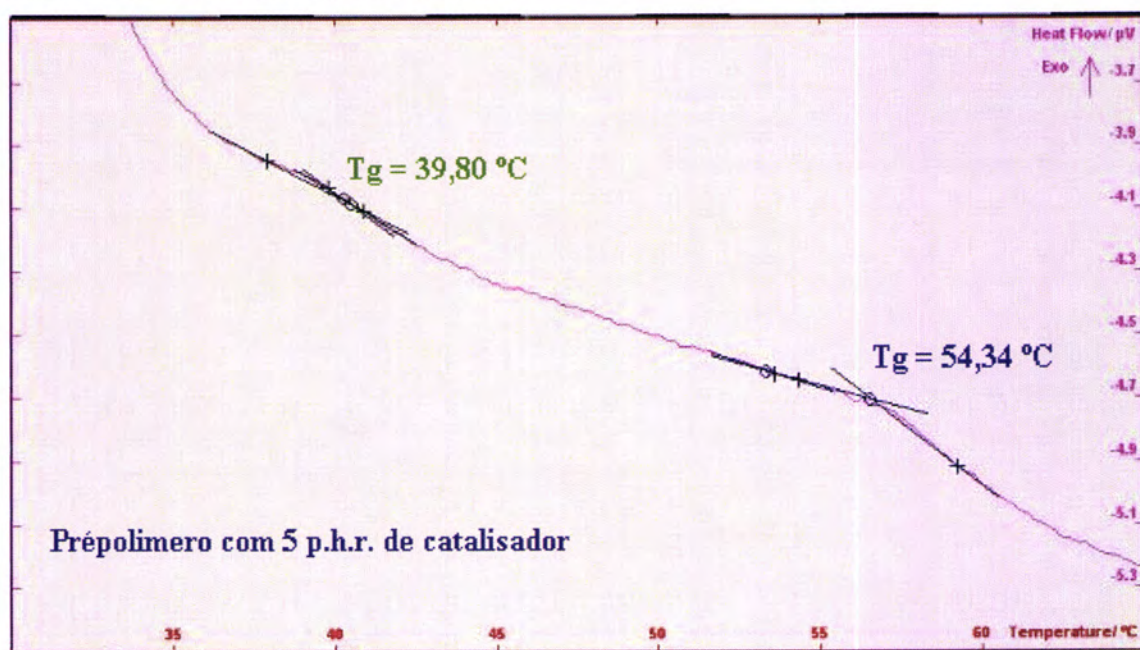


Figura 3.41 - Gráfico para a determinação das temperaturas de transição vítrea por DSC para a espuma obtida com 5 p.h.r. catalisador

Espuma formada com 10p.h.r. catalisador 1

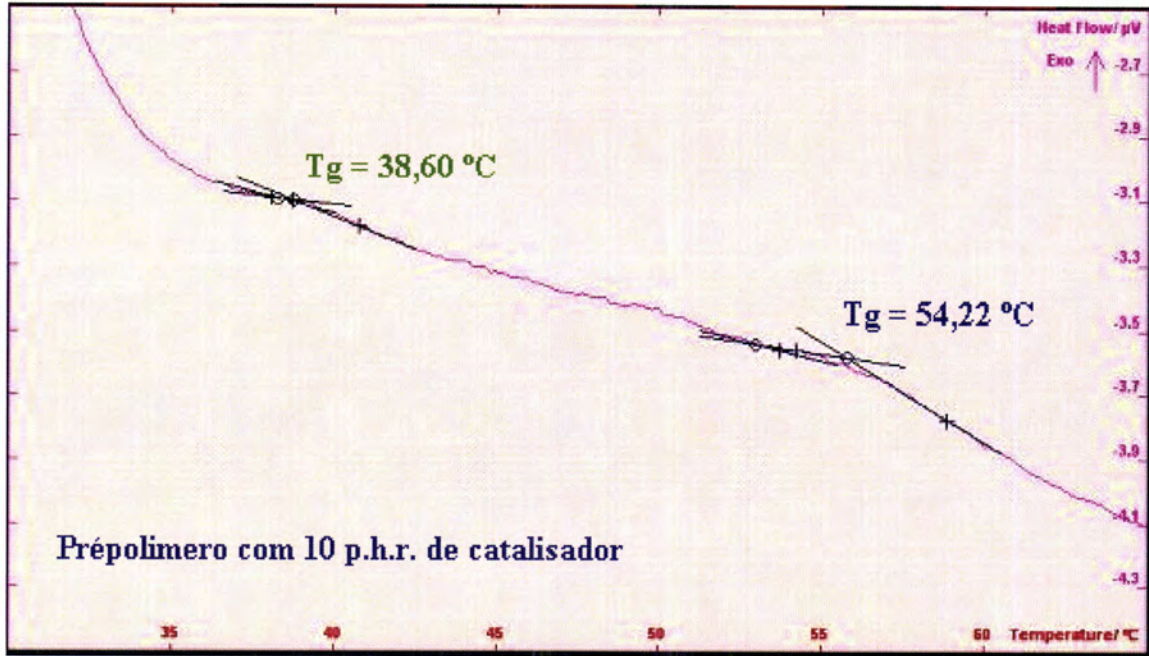


Figura 3.42 - Gráfico para a determinação das temperaturas de transição vítrea por DSC para a espuma obtida com 10 p.h.r. catalisador

Perda de massa em função da temperatura

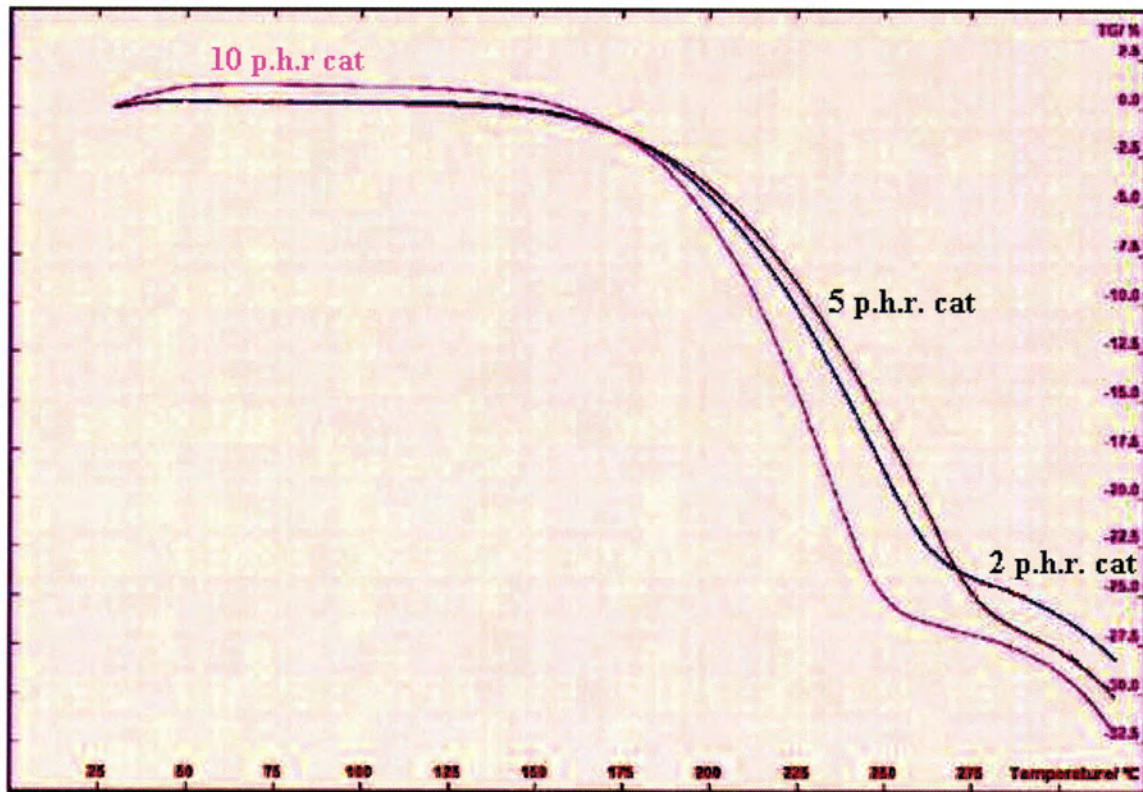


Figura 3.43 – Perda de massa em função da temperatura das espumas formadas com 2, 5 e 10 p.h.r. de catalisador 1.

A análise por DSC mostra que ocorrem duas transições nas gamas de temperatura 38 – 40 °C e 52 – 55 °C. Estes dois valores correspondem a transições diferentes, sendo a gama mais baixa de atribuir aos segmentos flexíveis com ligações éter e uretano, e a gama mais elevada correspondendo a transições dos domínios mais rígidos constituídos predominantemente por ureias reticuladas.

Verifica-se ainda que as espumas formadas com 2, 5 e 10 p.h.r de catalisador 1, apresentam muito boa estabilidade térmica, ocorrendo uma ligeira perda de massa unicamente a partir de 150°C e mais notoriamente a partir dos 180°C.

3.4 Discussão

O conjunto de ensaios realizados neste capítulo, teve como objectivo caracterizar o prepolímero de referência e a respectiva espuma formada, quanto às propriedades físico-químicas. As propriedades estudadas encontram-se resumidas na tabela 3.14.

Tabela 3.14 - Características físico-químicas do prepolímero de referência

Ensaio		Valor		Método de ensaio
Teor de NCO livre		13,5 ± 0,5		EN 1242:1998
Viscosidade		450 ± 150 cP		ISO 3219:1993
Teor matéria não-volátil		99,5 ± 0,2 %		ISO 3251:2003
Massa volúmica		1,087 g/ml		NP ISO 2811-1:1999
Tempo de vida útil	Tempo de uso ou vida após abertura (horas)			NP EN ISO 9514:1996
	2 p.h.r.	10 °C	75	
		21 °C	540	
		40 °C	460	
	5 p.h.r.	10 °C	72	
		21 °C	670	
		40 °C	420	
	10 p.h.r.	10 °C	105	
		21 °C	630	
		40 °C	250	
Tempo de armazenamento a 40°C (horas)		2400		
Teor de células abertas		97,5 ± 0,5%		ASTM D2856
Razão de expansão	2 p.h.r.	13,07		EN 14406:2004
	5 p.h.r.	15,91		
	10 p.h.r.	18,61		
Temperatura de transição vítrea (Tg)	2 p.h.r.	37,92 °C	52,47 °C	EN 12614:2004
	5 p.h.r.	39,80 °C	54,34 °C	
	10 p.h.r.	38,69 °C	54,22 °C	

PÁGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

CAPITULO 4 – Ensaio de aplicação

Ensaio de aplicação

4	Ensaio de aplicação.....	183
4.1	Ensaio de aplicação à escala laboratorial.....	183
4.1.1	Consolidação de solos	184
4.1.1.1	Ensaio de consolidação em meio seco	184
4.1.1.2	Ensaio de consolidação em meio húmido.....	188
4.1.2	Injectabilidade em coluna de areia.....	191
4.1.2.1	Injectabilidade em meio seco	193
4.1.2.2	Injectabilidade em meio húmido	194
4.1.2.3	Tensão de ruptura em compressão das amostras cilíndricas resultantes do ensaio em coluna de areia	196
4.1.3	Vedação de fendas sob passagem de água.....	198
4.1.4	Estudo das propriedades físicas de espumas obtidas em expansão livre	207
4.1.4.1	Estudo do teor de células abertas e da densidade das espumas de poliuretano sintetizadas em expansão livre	207
4.1.4.2	Estudo da estabilidade dimensional das espumas de poliuretano sintetizadas em expansão livre.....	210
4.1.4.3	Estudo do comportamento sob tracção das espumas formadas em expansão livre.....	212
4.1.4.4	Estudo da resistência à compressão das espumas de poliuretano sintetizadas em expansão livre.....	217
4.1.5	Estudo comparativo da evolução da viscosidade durante a reacção de formação de espuma	219
4.2	Ensaio de aplicação em obra.....	222
4.2.1	Aplicação em túnel de descarga de uma barragem	222
4.2.2	Aplicação em pavimento com infiltrações de parque de estacionamento subterrâneo.....	224
4.2.3	Aplicação em reservatório de água.....	226
4.3	Discussão.....	228

4 Ensaio de aplicação

4.1 Ensaio de aplicação à escala laboratorial

De forma a estudar o desempenho das formulações desenvolvidas, efectuaram-se um conjunto de ensaios de aplicação, à escala laboratorial, para comparar as diferentes formulações desenvolvidas, com 2 prepolímeros comerciais.

Foram desenvolvidas e testadas, 3 formulações cujo prepolímero base é o mesmo (8D1000(30) designado por Prep.IST), variando-se o catalisador utilizado. Testaram-se assim, 3 catalisadores, um de baixa actividade (cat1), que deverá apresentar melhores resultados na consolidação de solos, uma vez que neste caso é desejável que o prepolímero impregne o maior volume possível do substrato antes de consolidar, de forma assegurar um maior volume de acção e sendo assim preferível uma cinética de reacção mais lenta; um de actividade media (cat3) e um de alta actividade (cat5), estes últimos, devendo apresentar um melhor desempenho na vedação de fendas em que ocorre passagem de água, uma vez que se pretende um prepolímero que reaja no interior da fenda, antes de ser arrastado para o exterior, sendo desta forma preferível uma cinética de reacção de formação de espuma mais rápida. Na tabela 4.1. são apresentados os valores amina dos catalisadores usados com a formulação desenvolvida.

Efectuaram-se também um conjunto de ensaios de forma a estudar as espumas formadas com as diferentes formulações e com os prepolímeros comerciais.

Tabela 4.1 – Actividade dos catalisadores formulados

Catalisador	Valor amina (mg KOH/g)	Método de análise
Cat 1	48,00	ASTM D 2074-92 (1998)[152]
Cat 3	99,25	
Cat 5	150,20	

4.1.1 Consolidação de solos

Realizou-se um estudo de consolidação de solos, de acordo com a norma EN 1771:2004 [153], à escala laboratorial, utilizando baldes de areia, com o objectivo de estudar a eficácia de agregação dos prepolímeros injectados, através da análise comparativa do peso do bolbo agregado por unidade de polímero injectado. Comparou-se a performance de dois prepolímeros comerciais, designados por PUH100 e CUT, e de três formulações diferentes desenvolvidas, designadas Prep. IST cat1, Prep. IST cat3 e Prep. IST cat5. A quantidade de catalisador adicionado em todos os prepolímeros testados foi 2 p.h.r..

O estudo foi efectuado em duas tipologias de situação de aplicação, designadamente em meio seco e em meio húmido.

4.1.1.1 Ensaio de consolidação em meio seco

O ensaio de consolidação de solos em meio seco consistiu em colocar, em 5 reservatórios plásticos de 20 litros, areia peneirada do tipo APS30 (características no anexo 8) até uma altura de 25 cm. De seguida, colocou-se em cada recipiente um tubo de injeção (figura 4.1) que está enterrado na areia até ao fundo do recipiente e que tem 20 orifícios para permitir a saída do prepolímero, dispostos em conjuntos de 5. O tubo encontra-se fechado no fundo. A injeção foi realizada através do uso de uma bomba manual (figura 4.2). Após a introdução do tubo de aplicação, a areia foi compactada manualmente.

Os prepolímeros foram então injectados, sendo injectado cerca de 570 gramas de cada, de forma a permitir comparação.

A areia seca utilizada estava em equilíbrio com a humidade ambiente a 25°C, sendo a humidade relativa da ordem dos 50%.

Após injeção, os baldes foram guardados em sala durante 96 horas antes de se efectuar a remoção do bolbo agregado.



Figura 4.1 – Esquema do tubo de injeção que é introduzido na areia



Figura 4.2 - Bomba de injeção manual utilizada



Figura 4.3 – Procedimento de injeção em balde de areia.

A forma de injeção nos baldes de areia encontra-se ilustrada na figura 4.3. O objectivo, neste ensaio, foi injectar aproximadamente a mesma quantidade de cada prepolímero em cada balde com areia para que, após reacção, se pudessem comparar os bolbos agregados, de forma a estudar a eficácia de agregação em peso por unidade de polímero injectado. Após reacção durante 96 horas, retiraram-se os bolbos formados dos baldes, limpavam-se e pesaram-se. Na figura 4.4. podem-se observar os baldes com areia seca após injeção dos prepolímeros, podendo-se observar os bolbos formados após reacção, na figura 4.5..

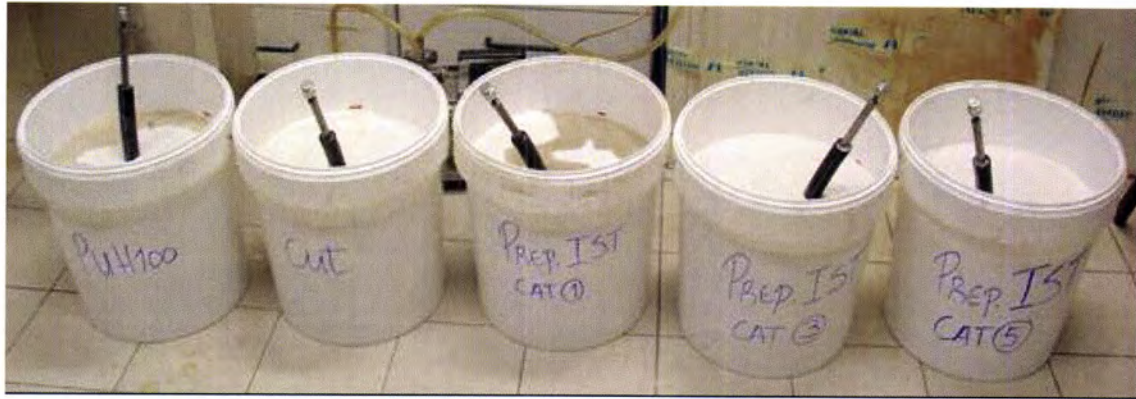


Figura 4.4 – Aspecto dos baldes com areia seca após injeção



PUH100

CUT

Prep. IST Cat1

Prep. IST Cat3

Prep. IST Cat5

Figura 4.5 – Aspecto dos bolbos agregados (meio seco)

Tabela 4.2 - Comparação da eficácia de agregação dos diferentes prepolímeros em meio seco

Prepolímero	M prepolímero injectada	M prepolímero + areia	Eficácia de agregação
PUH100	570,75	3299,8	5,78
CUT	574,34	3522,1	6,13
Prep. IST Cat 1	574,23	3469,2	6,04
Prep. IST Cat 3	568,69	2978,3	5,24
Prep. IST Cat 5	570,72	2738,9	4,80

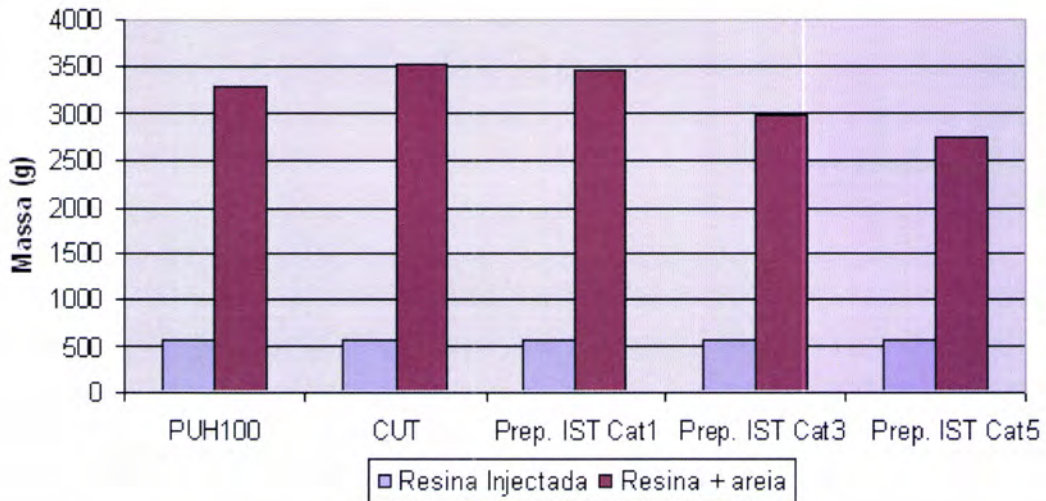


Figura 4.6 – Consolidação de solo em meio seco para os diferentes prepolímeros

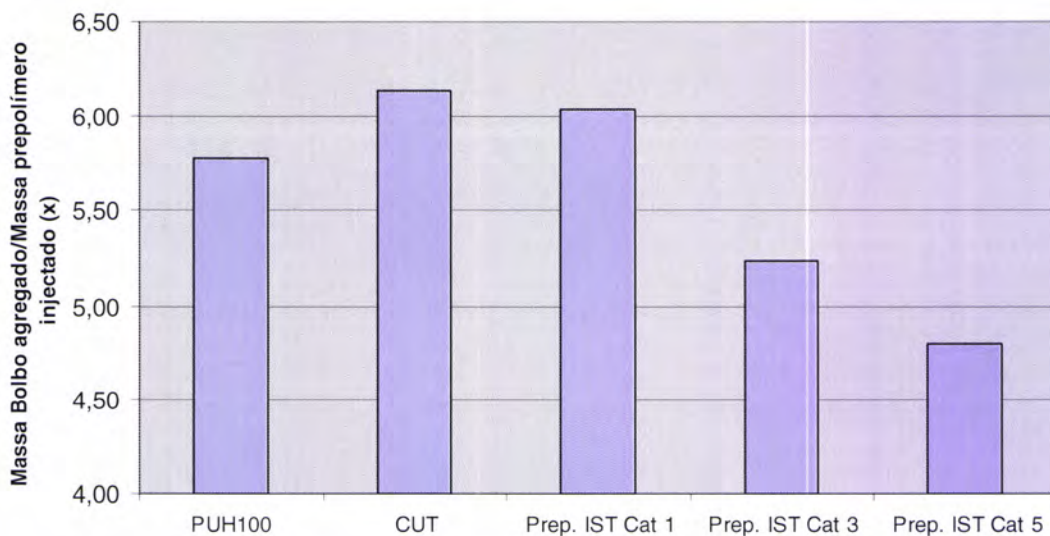


Figura 4.7 – Massa de bolbo agregado por unidade de massa de prepolímero injectado (meio seco)

Interpretando os resultados obtidos para a consolidação de solos em meio seco, podemos verificar que o prepolímero sintetizado, quando utilizado com o catalisador de menor actividade (Cat 1), apresenta um desempenho satisfatório na consolidação de solos, apresentando maior poder agregante que quando utilizado com os catalisadores de media e alta actividade (Cat 3 e Cat 5). Isto deve-se ao facto de os catalisadores 3 e 5 promoverem uma cinética de reacção mais rápida, não permitindo, o aumento mais rápido da viscosidade que ocorre, uma maior impregnação do prepolímero no substrato.

Quando comparamos os resultados obtidos com os prepolímeros comerciais e o prepolímero sintetizado, verificamos que a formulação com Cat 1, apresenta resultados

muito semelhantes ao Cut e melhores que o PUH100. Quer o prepolímero sintetizado (com catalisador Cat 1) quer o CUT, conduzem a um bolbo agregado com uma massa total que é mais de 6 vezes a massa do prepolímero injectado como se pode ver pela figura 4.7.

4.1.1.2 Ensaio de consolidação em meio húmido

O procedimento é análogo ao efectuado em meio seco, descrito na secção 4.1.1.1, sendo no entanto introduzida água no sistema pela utilização de areia molhada.

Quando o recipiente se encontra preparado com areia e tubo de injeção, introduz-se água até se obter um nível de água de cerca de 1 cm acima da areia. Faz-se então um orifício no fundo do balde e deixa-se escorrer o excesso de água durante 45 minutos. Ao fim desse tempo, o orifício é tapado e inicia-se o processo de injeção dos prepolímeros. De salientar que, pelo facto destes prepolímeros serem hidroexpansivos e poderem expandir até cerca de 20 vezes o volume inicial, dependendo da compactação do solo, e devido também a que nos ensaios anteriores, uma pequena parte do prepolímero ter vindo para a superfície, optou-se por efectuar uma injeção de apenas cerca de 235 g em vez das 570 g anteriormente utilizadas.

A aplicação dos respectivos prepolímeros em baldes com areia peneirada húmida, conforme se pode ver na figura 4.8, simulam a aplicação em condições de solo húmido. Apesar da areia ter escorrido durante 45 minutos, constata-se que o prepolímero sendo mais denso que a água, só aparece à superfície após aparecimento de uma camada de água de 1 a 2 milímetros, que sobrenada acima da areia.

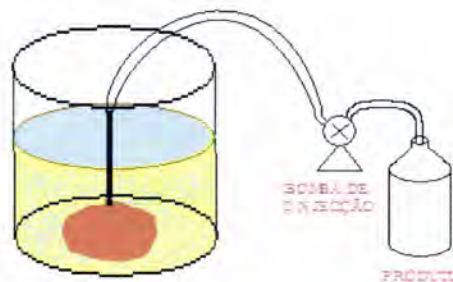


Figura 4.8 – Esquema de injeção das misturas em baldes com água e areia peneirada

Após aplicação, os baldes foram guardados por 72 horas antes de remover o bolbo para pesagem (reação com a humidade presente).

Após este período de tempo, retirou-se a areia solta e compararam-se os bolbos formados quanto ao respectivo peso e formato.

Na figura 4.9. compara-se a superfície da areia nos baldes com areia húmida após injeção dos prepolímeros, podendo-se observar os bolbos formados após reacção, na figura 4.10.



Figura 4.9 – Aspecto dos baldes com areia húmida após injeção



PUH100

CUT

Prep. IST Cat1

Prep. IST Cat3

Prep. IST Cat5

Figura 4.10 – Aspecto dos bolbos agregados (meio húmido)

Tabela 4.3 - Comparação da eficácia de agregação dos diferentes prepolímeros em meio húmido

Prepolímero	M prepolímero injectada	M prepolímero + areia	Eficácia de agregação
PUH100	234,04	1740,95	7,44
CUT	238,88	1758,45	7,36
Prep. IST Cat 1	224,90	1301,54	5,79
Prep. IST Cat 3	226,23	1149,40	5,08
Prep. IST Cat 5	226,88	819,040	3,61

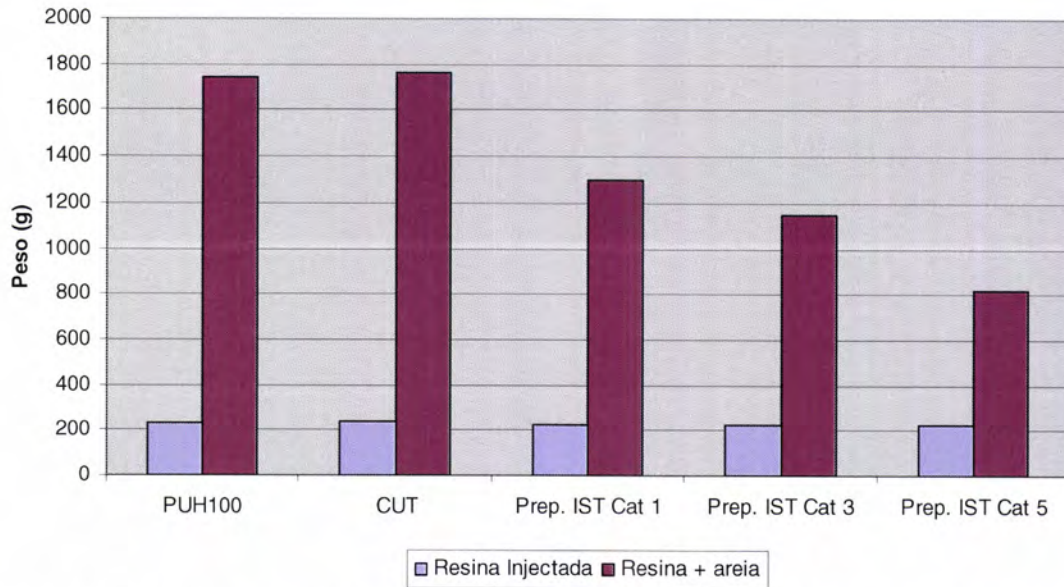


Figura 4.11 – Consolidação de solo em meio húmido para os diferentes prepolímeros

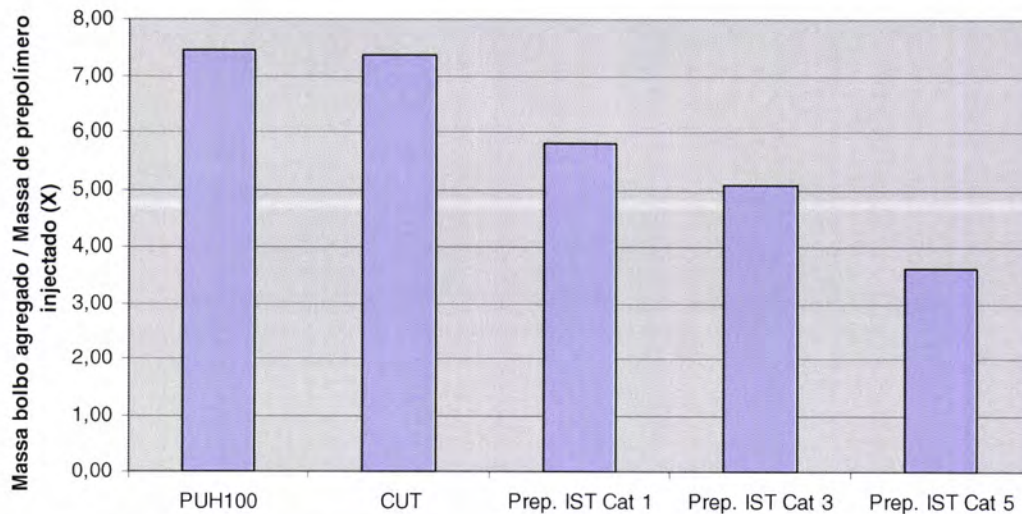


Figura 4.12 – Massa de bolbo agregado por unidade de prepolímero injectado (meio húmido)

Interpretando os resultados obtidos para a consolidação de solos em meio húmido, podemos verificar que o prepolímero sintetizado, quando utilizado com o

catalisador de menor actividade (Cat 1), apresenta um desempenho melhor na consolidação de solos, que quando utilizado com os catalisadores de media e alta actividade (Cat 3 e Cat 5). Isto deve-se ao facto de os catalisadores 3 e 5 promoverem uma cinética de reacção mais rápida, não permitindo uma maior impregnação da prepolímero no substrato.

Quando comparamos os resultados obtidos com os prepolímeros comerciais e o prepolímero sintetizado, verificamos que a formulação com Cat 1, é a que se aproxima mais dos outros prepolímeros, não apresentando, no entanto, neste ensaio performance equivalente.

Todo o prepolímero que atinge a superfície, deixa de estar em condições adequadas para agregação em volume. Os prepolímeros que formam melhor espuma, por diferença de densidade, atingem a superfície mais facilmente.

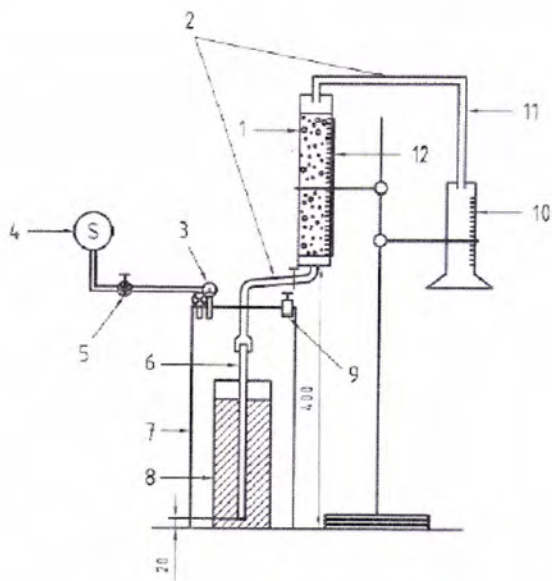
4.1.2 Injectabilidade em coluna de areia

Este método, segundo a norma europeia EN 1771 [153] é utilizado para determinar a injectabilidade do quasi-prepolímero através de uma textura porosa, encontrando-se descrito em detalhe no anexo 9.

Comparou-se a performance do quasi-prepolímero sintetizado quando ensaiado com catalisador de baixa actividade (cat 1), actividade media (cat 3) e alta actividade (cat 5), com a performance de dois prepolímeros comerciais com as designações comerciais PUH100 e CUT. Em todos os casos, foram utilizados 2 p.h.r. de catalisador para garantir melhor impregnação, uma vez que um teor mais elevado de catalisador induz a uma cinética de formação de espuma mais rápida, o que provoca entupimento rápido e prematuro da coluna.

Equipamento

- 1) Montagem experimental (figura 4.13 e figura 4.14)
- 2) Cronómetro, com precisão de $\pm 0,1$ s
- 3) Balança, com precisão de $\pm 0,01$ g
- 4) Termómetro graduado de 0°C a 200°C com uma precisão de 1°C
- 5) Areia (com as características definidas em EN 1771:2004 [153])



Legenda:

- 1 – Coluna de injeção
- 2 – Tubo flexível
- 3 – Válvula de controlo de pressão
- 4 – Bomba de ar comprimido ($\geq 0,5$ MPa)
- 5 – Válvula reguladora de pressão
- 6 – Tubo de ascensão
- 7 – Recipiente de pressão
- 8 – Contentor da amostra
- 9 – Válvula de segurança
- 10 – Recipiente de medição
- 11 – Tubo de overflow
- 12 – Escala

Figura 4.13 – Representação esquemática da montagem para realização de ensaios de injectabilidade.



Figura 4.14 – Montagem utilizada para ensaio de injectabilidade em coluna de areia

4.1.2.1 Injectabilidade em meio seco

Foi efectuado o ensaio de injectabilidade em coluna de areia utilizando areia seca, tendo-se comparado os resultados obtidos com os diferentes prepolímeros. Foi utilizado, para todos os casos estudados, um teor de catalisador de 2 p.h.r. em peso.

A temperatura a que decorreu o ensaio foi de 18 °C.

Tabela 4.4 - Injectabilidade em coluna de areia em meio seco

Altura na coluna (mm)	Tempo (seg)				
	PUH100	Cut	Prep IST cat1	Prep IST cat3	Prep ICT cat5
50	28	26	23	27	20
100	65	54	88	101	80
150	124	86	186	215	173
200	206	133	349	367	295
250	310	197	553	568	452
300	428	268	759	822	655
350	585	338	1029	1096	938
Excesso 20 ml	nd	743	2158	nd	nd
Massa da coluna antes da injeção	528,82	530,68	533,7	531,91	527,32
Massa da coluna após injeção	589,85	603,38	605,66	600,81	588,04
Massa de prepolímero injectado	61,03	72,7	71,96	68,9	60,72

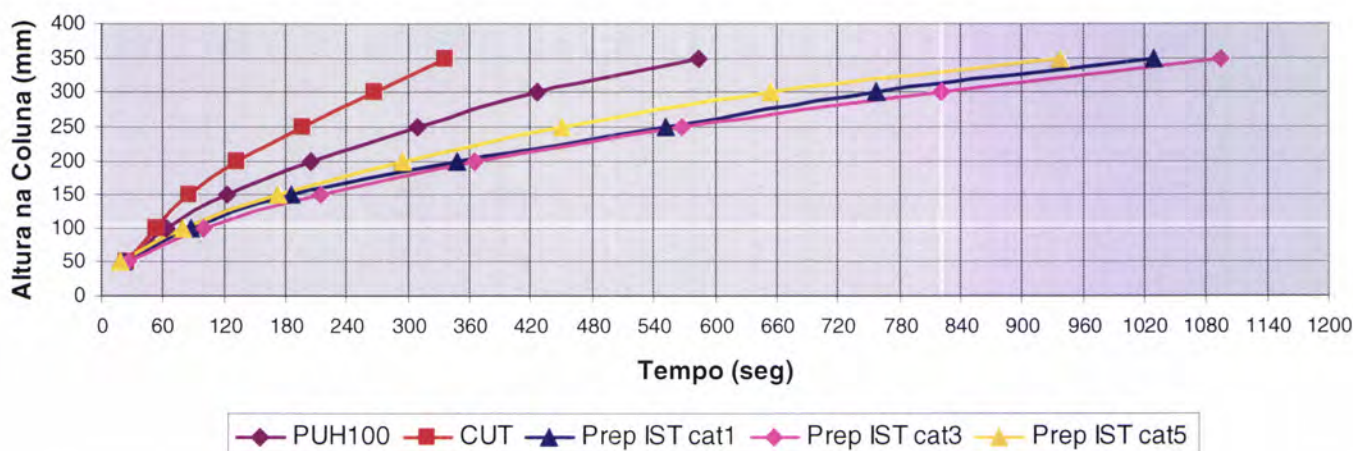


Figura 4.15 – Injectabilidade em coluna de areia em meio seco

Foi possível realizar o enchimento da coluna com todos os prepolímeros ensaiados. No entanto, no caso dos prepolímeros PUH100 e Prep IST Cat 5, constata-se que o prepolímero sai da coluna já na forma de espuma, não sendo possível recolher por

over flow os 20 ml previstos na norma. No caso do prepolímero Prep. IST Cat 3, quando estavam recolhidos 12 ml, formou-se, no copo de recolha, espuma que começou a crescer, não permitindo obter 20 ml de líquido. Estes três prepolímeros são classificados, de acordo com a metodologia da norma, de aceitáveis em meio seco, sendo, no entanto, o PUH100 mais rápido a impregnar que os outros prepolímeros. No ensaio dos prepolímeros CUT e Prep. IST Cat 1, foi possível recolher os 20 ml, apesar de, em ambos se verificar alguma formação de espuma na proveta de recolha. A classificação destes prepolímeros é designada de fácil em meio seco, sendo, no entanto, o prepolímero CUT bastante mais rápido a impregnar. O prepolímero sintetizado apresenta uma viscosidade superior (4,5 poise contra 1,2 do CUT, a 25°C) de que resulta uma perda de carga mais elevada e consequente menor fluxo sob pressão constante.

4.1.2.2 Injectabilidade em meio húmido

Repetiu-se o ensaio mas utilizando agora areia húmida. O teor de catalisador utilizado foi de 2 p.h.r. em peso e a temperatura de ensaio foi de 18 °C.

Tabela 4.5 - Injectabilidade em coluna de areia em meio húmido

Altura na coluna (mm)	Tempo (seg)									
	PU H100		Hydroactive CUT		Prep. IST cat 1		Prep. IST cat 3		Prep. IST cat 5	
0	0		0		0		0		0	
50	25		17		21		24		35	
100	52		33		75		85		97	
150	102		58		163		170		192	
200	209		96		262		287		---	
250	---		150		338		---		---	
300	---		237		672		---		---	
350	---		478		---		---		---	
Tempo / Altura máxima na coluna	273	215	490	352	710	305	378	223	280	175
M2	520,8		513,93		543,4		518,62		523,64	
M4	533,28		528,59		566,06		532,08		536,51	
M na coluna	12,48		14,66		22,66		13,46		12,87	

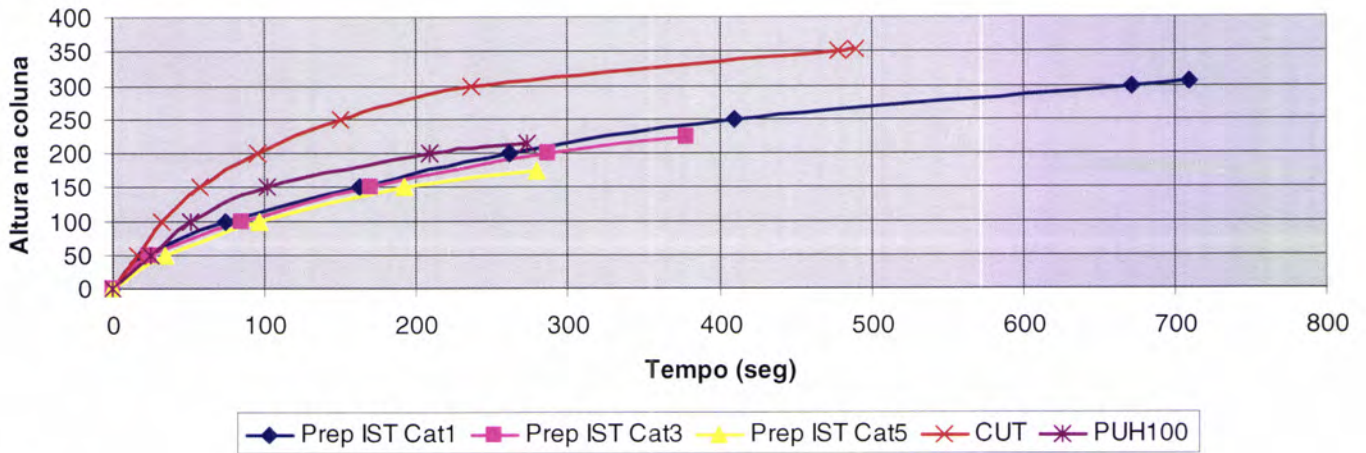


Figura 4.16 – Injectabilidade em coluna de areia em meio húmido

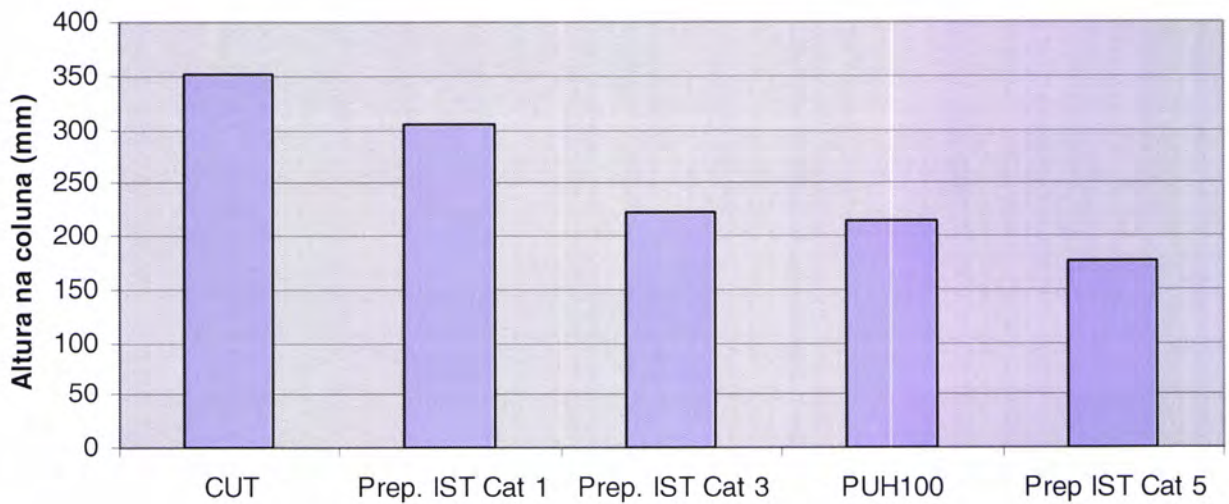


Figura 4.17 – Altura máxima atingida na coluna no ensaio em meio húmido

Em meio húmido, a classificação de todos os prepolímeros analisados é de difícil injectabilidade, uma vez que nenhum deles conseguiu encher completamente a coluna. O prepolímero que atingiu nível mais elevado foi o designado por CUT, que atingiu 352 mm, seguido do Prep. IST Cat 1 com 305 mm, o Prep. IST Cat 3, com 223 mm, o PUH100, com 215 mm e o Prep IST Cat 5, com 175 mm. De salientar que, uma vez que todos estes prepolímeros são hidroexpansivos, é de esperar que a cinética de reacção de formação da espuma seja mais rápida em meio húmido, provocando o entupimento prematuro da coluna de areia.

4.1.2.3 Tensão de ruptura em compressão das amostras cilíndricas resultantes do ensaio em coluna de areia

Pretende-se, com este ensaio, estudar a tensão de ruptura dos blocos cilíndricos de areia com prepolímero reticulada intersticial que se formaram nos ensaios de injeção em coluna de areia.

Procedimento

As colunas resultantes do ensaio descrito na secção 4.1.2, são, após injeção, seladas e guardadas a temperatura controlada (21 ± 2 °C) e $60 \pm 10\%$ de humidade relativa, durante 28 dias após o início da injeção (T_0). Após este período de tempo, as colunas são cortadas perpendicularmente ao seu eixo, de forma a obter pelo menos 6 amostras cilíndricas. A cada amostra é depois retirado o invólucro que constituía o tubo da coluna exterior. Este procedimento deve ser realizado para colunas injectadas quer em meio seco e meio húmido.

Antes do ensaio de determinação da tensão de ruptura, as amostras são medidas em comprimento e diâmetro. As amostras são colocadas entre os pratos da máquina universal de ensaios mecânicos, para que o contacto da amostra com os pratos seja feito segundo a geratrix.

Para cada amostra, a carga máxima aplicada durante o ensaio é designada por F , sendo a tensão de ruptura em compressão f calculada em N/mm^2 usando a equação 4.1.

$$f = \frac{2 \times F}{\pi \times d \times L} \quad \text{Equação 4.1}$$

onde

F é a carga máxima aplicada, em newtons;

d é o diâmetro da amostra, em milímetros;

L é a altura da amostra, em milímetros;

f é a tensão de ruptura, em newtons por milímetro quadrado.

Para cada coluna (tipo de ensaio), a tensão de ruptura é dada pela média dos valores obtidos para seis amostras.

Resultados obtidos,

Comparou-se a tensão de ruptura das amostras obtidas com o prepolímero de referência 8D1000(30) quando ensaiado com catalisador de baixa actividade (cat 1), sendo designado por prep. IST Cat1, actividade media (cat 3), designado por prep. IST Cat3 e alta actividade (cat 5), designado por prep. IST cat5, com a obtida com dois prepolímeros comerciais com as designações comerciais PUH100 e CUT. Em todos os casos, foram utilizados 2 p.h.r. de catalisador.

No caso da condição em meio seco, ao fim de 28 dias os prepolímeros ainda não tinham reagido completamente, tendo ocorrido derrame para o exterior quando se tentou cortar as amostras. Este fenómeno deve-se ao facto de todos os prepolímeros ensaiados serem hidroactivos, necessitando de água para reagirem. Uma vez que, em meio seco, a reacção ocorre muito mais lentamente e em pequena extensão, pois os prepolímeros reagem unicamente com a pouca humidade presente no meio, é de esperar que a cinética de formação da espuma ainda esteja longe de estar finalizada ao fim de 28 dias em meio confinado. Desta forma, o ensaio de determinação da tensão de ruptura foi realizado unicamente na condição de meio húmido.

Todos os provetes foram medidos quanto ao diâmetro e comprimento, 10 vezes, tendo-se utilizado o valor médio.

O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaios Instron 4302 com uma célula de carga de 10kN e com uma velocidade de aproximação dos pratos de 2 mm/minuto.

Os valores de tensão de ruptura para cada prepolímero ensaiado, encontram-se apresentados na figura 4.18, onde constam os valores médios de 6 amostras para cada prepolímero e estando também representado o respectivo desvio padrão.

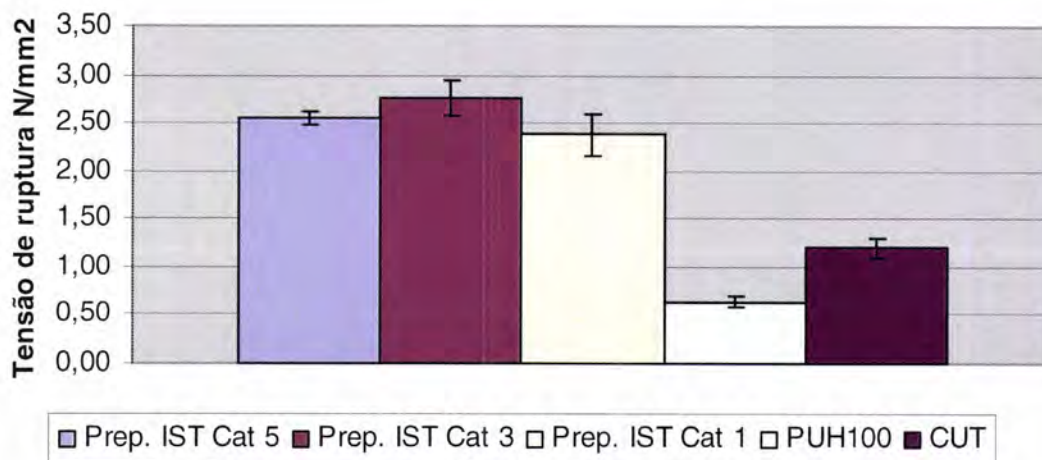


Figura 4.18 – Tensão de ruptura obtida para os agregados de areia obtidos com os prepolímeros ensaiados.

Observações

Podemos observar que a tensão de ruptura obtida para o prepolímero de referência 8D1000(30) com diferentes catalisadores é bastante superior à obtida com os prepolímeros comerciais. Desta forma, podemos dizer que os agregados formados com o prepolímero de referência com diferentes catalisadores, apresentam uma resistência superior à obtida com os prepolímeros comerciais ensaiados, chegando a ser cerca de cinco vezes superior quando comparado com o produto PUH100 e cerca de duas vezes e meia quando comparado com o produto CUT. Assim, podemos afirmar que o poder de consolidação do solo, obtido com o produto desenvolvido é maior que o obtido com os produtos de *benchmarking*.

4.1.3 Vedação de fendas sob passagem de água

Efectuou-se o estudo comparativo de performance na vedação de uma fenda com passagem de água, utilizando os dois prepolímeros comerciais (PUH100 e CUT) bem como o prepolímero sintetizado, com os catalisadores de media actividade (Cat 3) e alta actividade (Cat 5). O catalisador de baixa actividade não foi testado, uma vez que se pretende que a cinética de formação da espuma e consequente vedação da fenda ocorra de forma rápida.

O ensaio é realizado em dispositivo concebido no âmbito deste trabalho para o teste e constituído por duas placas de vidro que comprimem um cilindro flexível de borracha de diâmetro conhecido (figura 4.19).



Figura 4.19 - Compressão do tubo de borracha pelas placas de vidro

No ponto mais baixo está localizada uma fenda, podendo ser controlada a respectiva abertura (figura 4.20). Na cavidade assim criada entre as placas de vidro é introduzida água de forma controlada de forma a manter o nível aproximadamente constante. O prepolímero é injectado a 60 cm da fenda, e devido à maior densidade do prepolímero, desce ao longo das placas de vidro, sempre em contacto com a água. Quando chega à fenda, a reacção de polimerização já esta numa fase avançada, o que faz com que se dê início à formação da espuma, selando a fenda e parando a passagem de água.

Recorrendo à equação de Bernoulli,

$$\frac{P_1}{\rho \cdot g} + \frac{V_1^2}{2g} + Z_1 = \frac{P_2}{\rho \cdot g} + \frac{V_2^2}{2g} + Z_2$$

Equação 4.2

e controlando a altura da água no interior das placas de vidro, conseguimos estimar o caudal de água que passa pela fenda.

A interrupção do cordão no ponto mais baixo cria uma fenda com 1 mm de espaçamento, tendo o cordão de borracha 5 mm de diâmetro.



Figura 4.20 – Fenda para a passagem de água

Com 2 p.h.r. de catalisador, o prepolímero reage lentamente durante a passagem através da água, atingindo a zona da fenda ainda no estado líquido. Optou-se por simular uma fenda com um caudal de 1,11 litros por minuto (calculado pela equação de Bernoulli para uma fenda de 1mm x 5mm e uma altura de água de 700mm, como se pode ver na figura 4.22). De forma a confirmar o caudal que sai da fenda, pesou-se a água que sai da fenda durante 2 minutos (tabela 4.6). O valor médio do caudal por minuto foi de 0,985 L/min.

Tabela 4.6 – Determinação experimental do caudal que sai da fenda

Tempo (minutos)	Peso (g)
2:00	1960
2:01	1985
2:00	1965
Caudal médio (L/min)	0,985

O prepolímero é injectado a 60 cm acima da fenda de forma a promover o contacto com a água, essencial para a reacção. Neste conjunto de ensaios foram utilizados 10 p.h.r. de catalisador, uma vez que se pretende que a reacção de polimerização ocorra rapidamente.

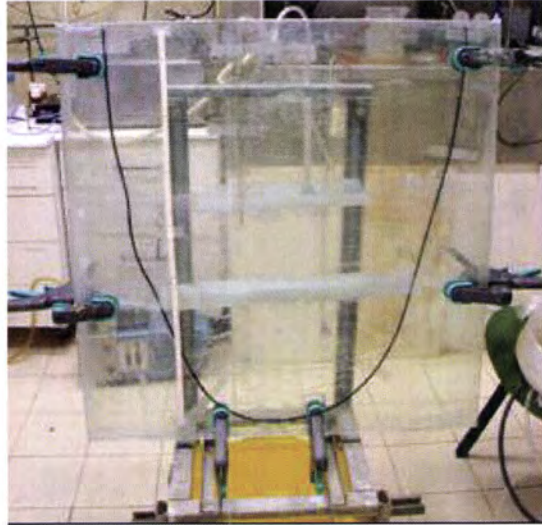


Figura 4.21 – Aspecto geral da montagem

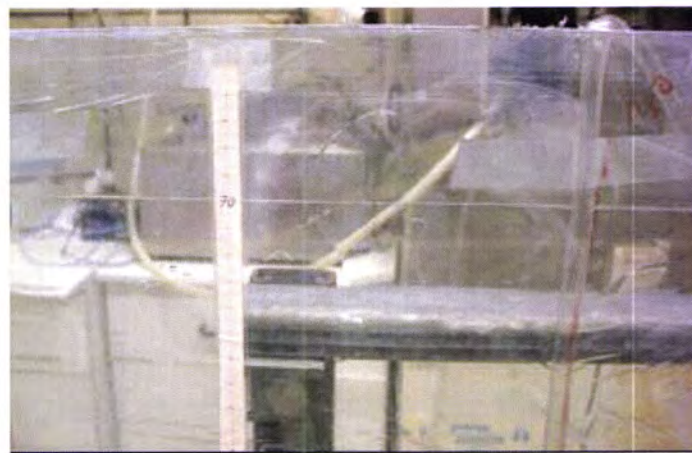


Figura 4.22 – Nível da água a 70 cm da fenda

Ensaio do prepolímero CUT com 10 p.h.r. de catalisador:

Testou-se o prepolímero comercial designado por CUT, tendo-se injectado cerca de 370 g de prepolímero a que foram adicionados 10 p.h.r. de catalisador. Na figura 4.23 é possível observar as diferentes fases por que passou o prepolímero, até se atingir a vedação total da fenda.

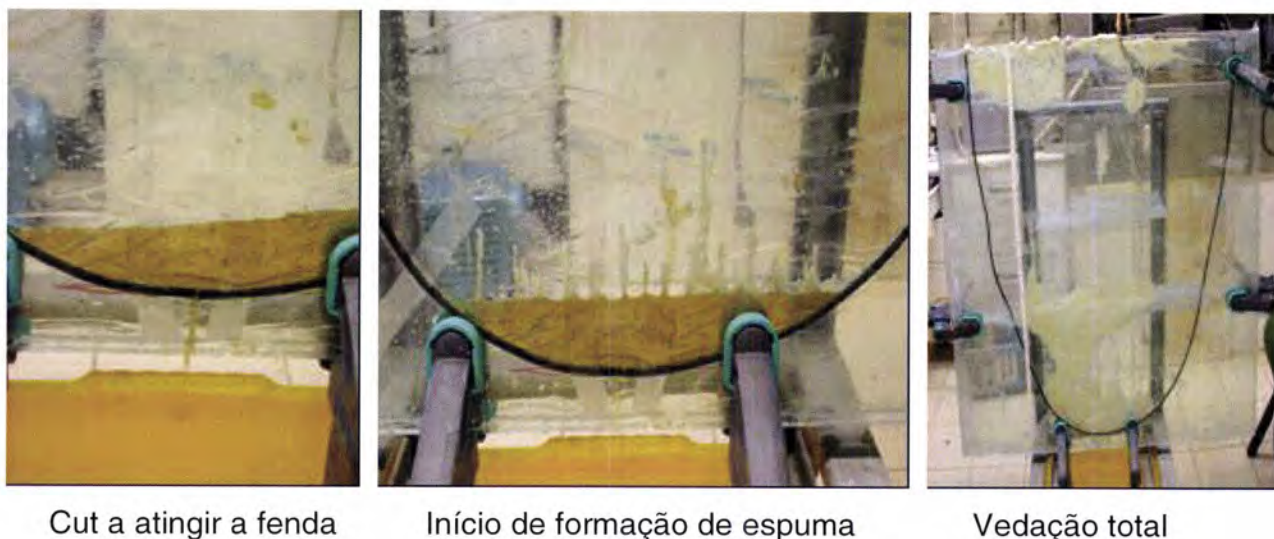


Figura 4.23 – Aplicação do prepolímero CUT em vedação de fenda

20 segundos – Atingiu a fenda parando a passagem de água, saindo apenas algum prepolímero;

150 segundos – Já visível a formação de espuma. Fenda selada (obstrução pelo líquido viscoso);

480 segundos – Visível libertação de CO₂ e formação de espuma;

Ensaio do prepolímero PUH100 com 10 p.h.r. de catalisador (1):

Testou-se o prepolímero comercial designado por PUH100, tendo-se injectado cerca de 150 g de prepolímero a que foram adicionados 10 p.h.r. de catalisador. Uma vez que no ensaio com o prepolímero CUT tinha sido necessário cerca de 100 g até ocorrer obstrução da fenda, e partindo do princípio que os prepolímeros teriam desempenhos análogos, optou-se por injectar somente 150 g de prepolímero.

Após a introdução das 150 g de prepolímero, constatou-se que todo o prepolímero se escapou pela fenda, não tendo sucesso a vedar a mesma.

Na figura 4.24, é possível observar o prepolímero a escapar-se pela fenda. Pequenos vestígios de prepolímero ficam agarrados ao vidro, reagindo e formando espuma, mas não sendo suficiente para selar a fenda, continuando a passar água pela mesma.

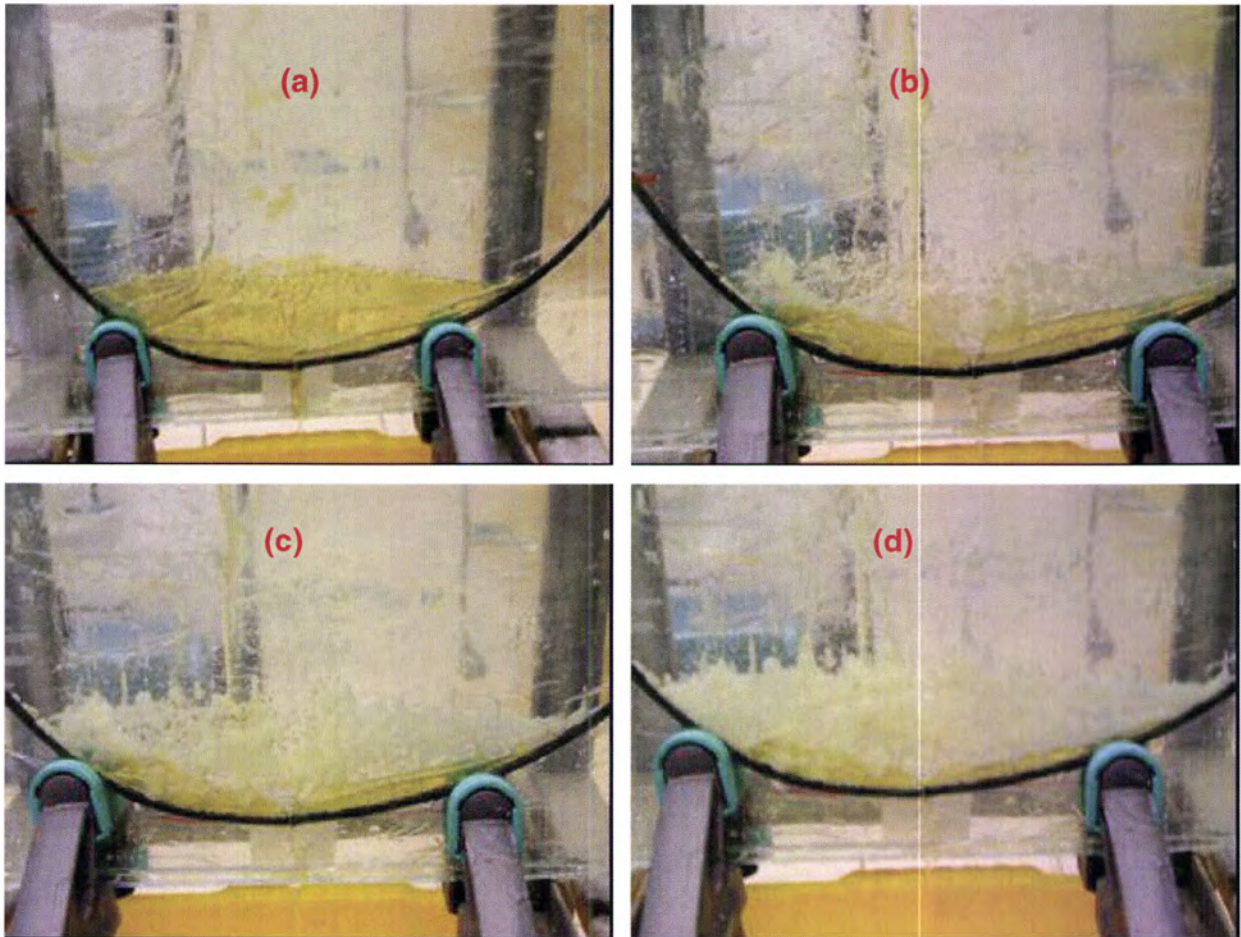


Figura 4.24 (a), (b), (c), (d) – PUH100 – o prepolímero escapa-se pela fenda

Foram então introduzidos mais 200 g de mistura PUH100 + catalisador. A espuma que se tinha formado na primeira injeção, serviu de ponto de ancoragem para o prepolímero agora injectado, que reagiu e vedou a fenda. Após a 2ª injeção, foram necessários cerca de 420 segundos até a fenda estar completamente vedada (figura 4.25).

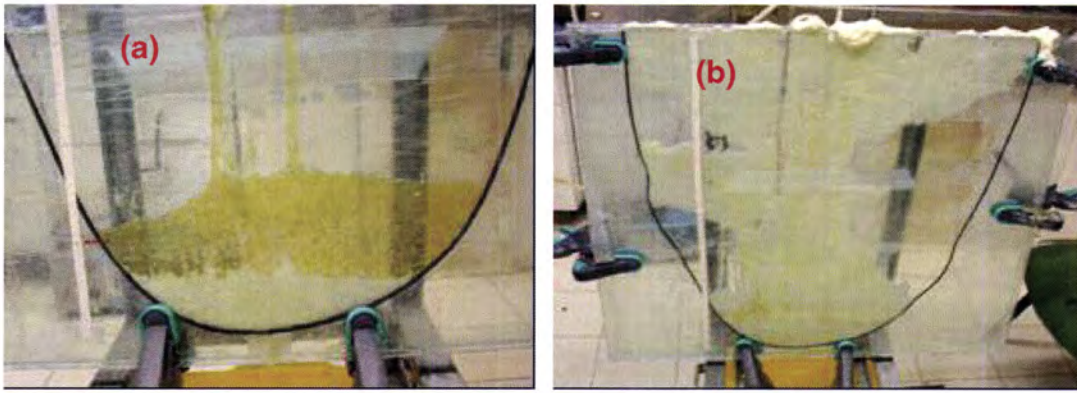


Figura 4.25 (a), (b) – PUH100 – Nova injeção conseguiu selar a fenda

Ensaio do prepólímero PUH100 com 10 p.h.r. de catalisador (2):

De forma a confirmar os resultados do ensaio anterior, repetiu-se o ensaio agora com injeção de aproximadamente 360 g de mistura prepólímero + catalisador. Como se pode verificar pela figura 4.26. O prepólímero saiu todo pela fenda sem ter ocorrido obstrução.

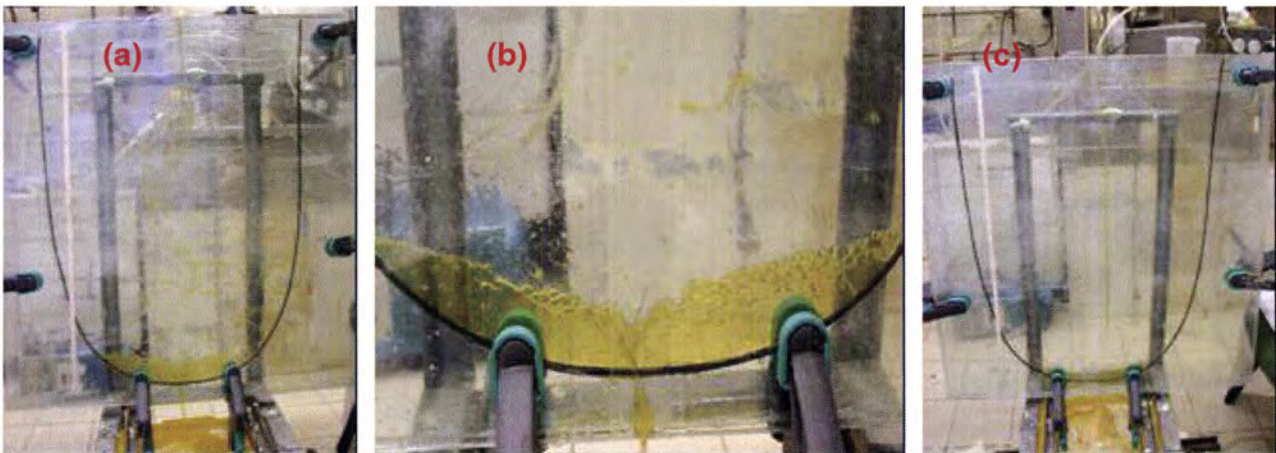
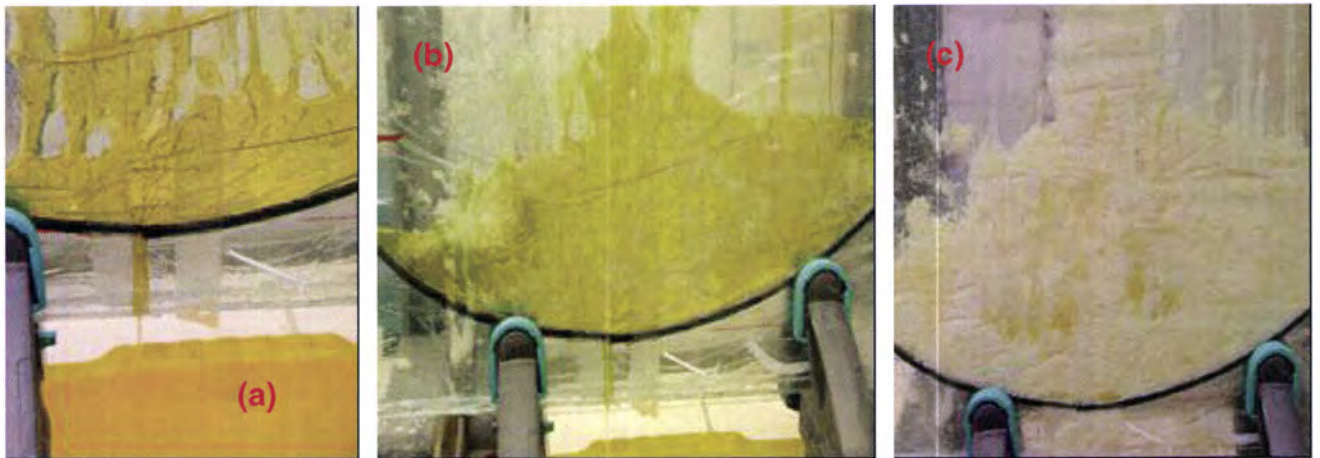


Figura 4.26 (a), (b), (c) – PUH100 – o prepólímero atinge a fenda e escapa-se pela mesma sob o fluxo de água

Ensaio do Prep. IST com 10 p.h.r. de catalisador 3:

Testou-se o prepólímero sintetizado com o catalisador de media actividade, tendo-se injectado cerca de 300 g de prepólímero com um teor de catalisador de 10 p.h.r.. Na figura 4.27. é possível observar as diferentes fases por que passou o prepólímero, até se atingir a vedação total da fenda.



Prepolímero atinge a fenda Início de formação de espuma Vedação total

Figura 4.27 (a), (b), (c) – Aplicação do prepolímero Prep.IST Cat3 em vedação de fenda

20 segundos – Atingiu a fenda impedindo a passagem de água, saindo apenas um fio de prepolímero;

120 segundos – Começou a sair escoamento interrompido c/ formação de espuma;

300 segundos – Vedação da fenda quase total, apenas com passagem de prepolímero gota a gota a cada 5 segundos;

360 segundos – Vedação total da Fenda;

Ensaio do Prep. IST com 10 p.h.r. de catalisador 5:

Testou-se o prepolímero sintetizado com o catalisador de alta actividade, tendo-se injectado cerca de 300 g de prepolímero com um teor de catalisador de 10 p.h.r.. Na figura 4.28. é possível observar as diferentes fases por que passou o prepolímero, até se atingir a vedação total da fenda.

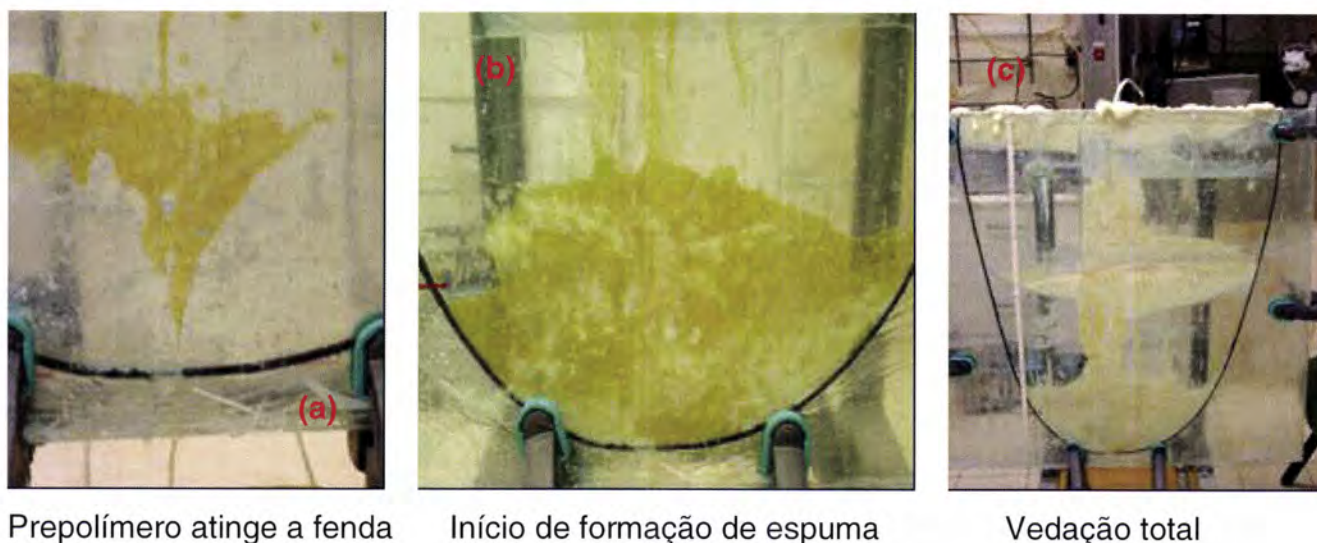


Figura 4.28 (a), (b), (c) – Aplicação do prepolímero Prep.IST Cat5 em vedação de fenda

20 segundos – Atingiu a fenda parando a passagem de água, saindo apenas um fio de prepolímero;

120 segundos – Saída do prepolímero pela fenda gota a gota;

180 segundos – Vedação total da Fenda;

600 segundos – Todo o prepolímero reagido. Espuma formada;

Para a fenda descrita com um caudal de água de aproximadamente 1,1 litros por minuto, o prepolímero que mostrou pior desempenho de obstrução da fenda foi o prepolímero PUH100, pois no primeiro ensaio, o prepolímero escapou todo pela fenda, ficando alguma espuma entre os vidros que, quando se injectou a segunda vez, serviram de ponto de ancoragem para o prepolímero injectado, até que este reagisse. Quando se repetiu o ensaio com maior quantidade de prepolímero PUH100, todo o prepolímero escapou pela fenda, reagindo no exterior, não obstruindo a mesma. Os prepolímeros CUT e prepolímeros sintetizados Prep IST Cat 3 e Cat 5, conseguiram obstruir a fenda com sucesso. O desempenho do prepolímero CUT e Prepolímero Prep. IST Cat 5, é bastante semelhante, demorando, o prepolímero Prep. IST Cat 3, mais algum tempo até selar a fenda (cerca de mais 150 segundos).

4.1.4 Estudo das propriedades físicas de espumas obtidas em expansão livre

Efectuou-se um conjunto de ensaios, de forma a estudar as propriedades físicas das espumas formadas a partir do prepolímero sintetizado, Prep. IST utilizando o catalisador de baixa actividade (Cat1), de actividade média (Cat 3) e de alta actividade (Cat 5), comparando-se os valores obtidos com as espumas obtidas com 2 prepolímeros comerciais, designados por PUH100 e CUT.

4.1.4.1 Estudo do teor de células abertas e da densidade das espumas de poliuretano sintetizadas em expansão livre

Comparou-se o teor de células abertas e a densidade aparente das espumas de poliuretano sintetizadas. Para a realização deste estudo, utilizou-se um picnómetro de hélio (AccuPyc 1330, Micrometrics, Norcross, GA).

A espuma de poliuretano sintetizada com o prepolímero PUH100, tinha inicialmente um diâmetro de 17 cm correspondente ao diâmetro do molde, tendo retraído posteriormente para uma dimensão diametral da ordem de 7 cm. Foi mesmo assim possível cortar-se o provete e fazer a análise, mas depois de retirar o provete do picnómetro, ocorreu alguma expansão. Desta forma, os valores obtidos de teor de célula aberta e de densidade aparente, estão neste caso afectados por um erro resultante das variações descritas.

Estudaram-se as espumas sintetizadas a partir dos prepolímeros analisados, utilizando diferentes teores de catalisador (2 e 10 p.h.r.). Em cada uma das amostras de espuma, cortou-se uma amostra cilíndrica com 5 cm de altura e 4,5 cm de diâmetro (provete), sendo utilizado um cortante cilíndrico para efectuar este corte.

Espumas formadas com teor de catalisador de 10 p.h.r.

Tabela 4.7 — Propriedades das espumas obtidas com 10 p.h.r. de catalisador

	L (cm)	m (g)	r (cm)	Va (cm ³)	Vr (cm ³)	Da (g/cm ³)	% Células abertas
PU H100	5,0	18,99	2,25	79,52	33,875	0,2388	57,40
Cut	4,9	1,91	2,25	77,93	2,314	0,0245	97,03
Prep IST cat 1	5,0	3,84	2,25	79,52	3,721	0,0483	95,32
Prep IST cat 3	5,0	3,80	2,25	79,52	3,627	0,0478	95,44
Prep IST cat 5	4,9	2,51	2,25	77,93	2,848	0,0322	96,35

onde L , m e r são respectivamente a altura, a massa e o raio do provete, V_{AA} é o volume externo, V_{RA} é o volume real e D_A é a densidade aparente.

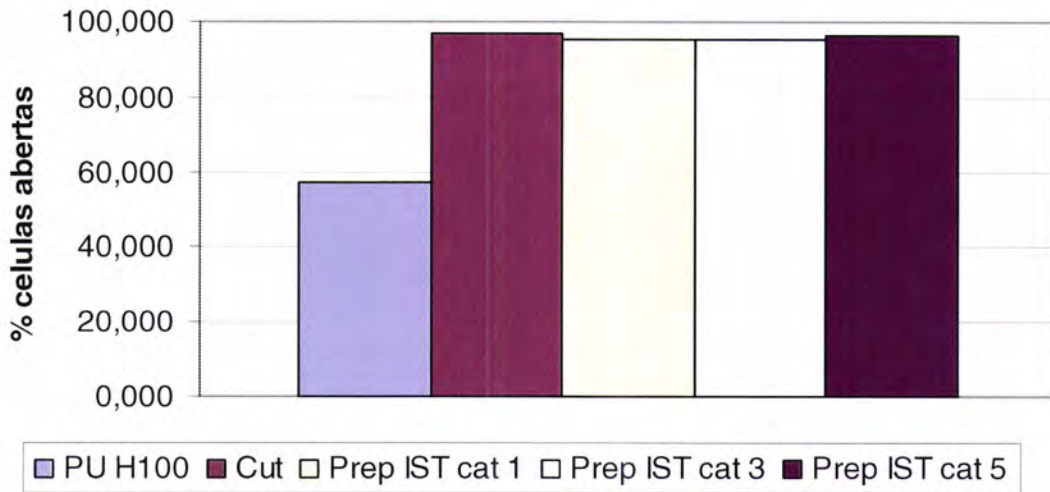


Figura 4.29 – Teor de células abertas das espumas obtidas utilizando um teor de catalisador de 10 p.h.r.

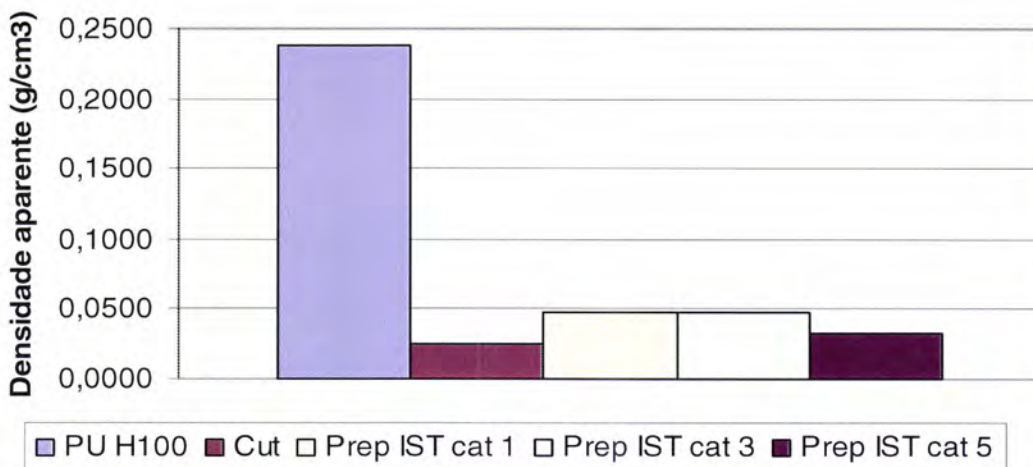


Figura 4.30 – Densidade aparente das espumas obtidas utilizando um teor de catalisador de 10 p.h.r.

Espumas formadas com teor de catalisador de 2 p.h.r.

Tabela 4.8 -Propriedades das espumas obtidas com 2 p.h.r. catalisador

	L (cm)	m (g)	r (cm)	Va (cm ³)	Vr (cm ³)	Da (g/cm ³)	% Células abertas
PU H100	4,90	3,89	2,25	77,93	3,479	0,0499	95,54
Cut	4,90	2,02	2,25	77,93	2,477	0,0259	96,82
Prep IST cat 1	5,10	2,38	2,25	81,11	2,354	0,0293	97,10
Prep IST cat 3	4,90	1,97	2,25	77,93	1,818	0,0253	97,67
Prep IST cat 5	5,10	1,80	2,25	81,11	1,873	0,0222	97,69

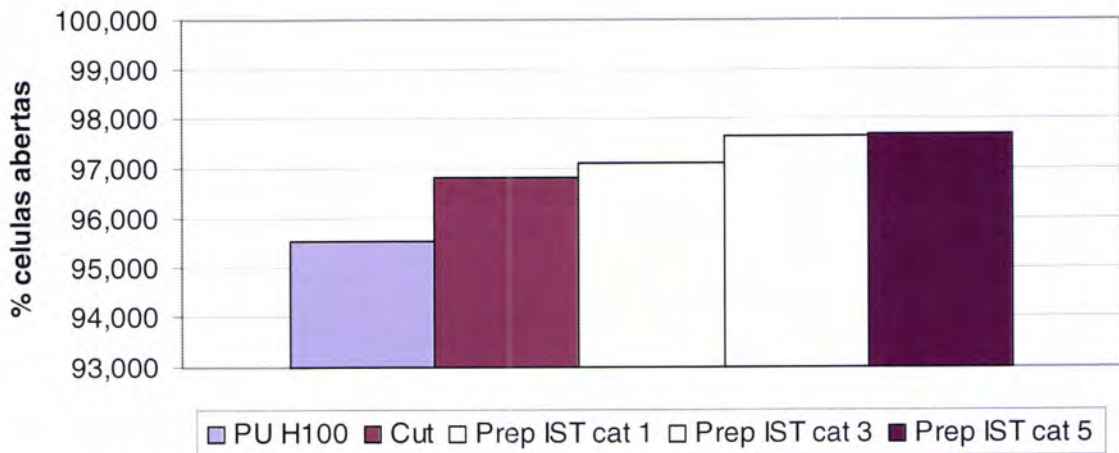


Figura 4.31 - Teor de células abertas das espumas obtidas utilizando um teor de catalisador de 2 p.h.r.

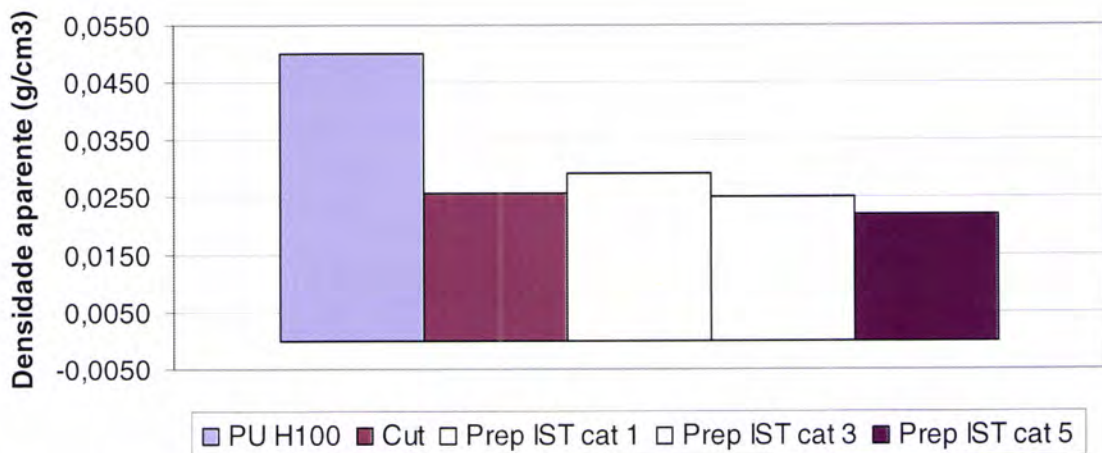


Figura 4.32 – Densidade aparente das espumas obtidas utilizando um teor de catalisador de 2 p.h.r.

Interpretando os resultados obtidos, podemos verificar que os valores de teor de células abertas e de densidade das espumas de poliuretano sintetizadas com o prepolímero PUH100, são bastante diferentes dos valores obtidos para os outros prepolímeros testados. Estas diferenças devem-se ao facto de a espuma de poliuretano sintetizada com o prepolímero PUH100, nas mesmas condições dos outros prepolímeros, apresenta um elevado grau de retracção, influenciando, de forma acentuada, os resultados obtidos de teor de células abertas e de densidade da espuma.

Interpretando os resultados que foram obtidos com o prepolímero sintetizado, utilizando diferentes catalisadores (cat 3 e cat 5), verifica-se que a utilização de catalisadores de diferente actividade não influencia de forma acentuada as propriedades da espuma final, obtendo-se um valor de teor de célula aberta, para espumas formadas com 10 p.h.r. de catalisador, de cerca de 95%, e uma densidade próxima dos 40 kg.m⁻³. Quando comparamos estes valores com os obtidos com o prepolímero CUT, observa-se que apresentam um teor de células abertas mais baixo que a espuma de poliuretano sintetizada com o prepolímero CUT, sendo também ligeiramente mais densas. Quando analisamos as espumas sintetizadas com 2 p.h.r. de catalisador, verificamos que o teor de células abertas é praticamente o mesmo (cerca de 97%) e a densidade ronda os 25 kg.m⁻³. Comparando com o prepolímero CUT verificamos que o teor de células abertas é muito parecido (cerca de 97%), apresentando também um valor de densidade muito semelhante.

4.1.4.2 Estudo da estabilidade dimensional das espumas de poliuretano sintetizadas em expansão livre

De forma a estudar a estabilidade dimensional das espumas formadas, compararam-se as espumas de poliuretano sintetizadas com os prepolímeros PUH100, CUT e Prep. IST com os três catalisadores estudados, de forma a estudar a eventual retracção das espumas. As espumas sintetizadas, foram preparadas com 100 g de prepolímero, com 10 p.h.r. de catalisador e com a adição de 4,5 g de água. A mistura foi agitada a 400 RPM até à fase de creme, deixando depois a espuma formar-se livremente. Estudaram-se as características dimensionais das espumas formadas ao longo do tempo.

Espumas formadas

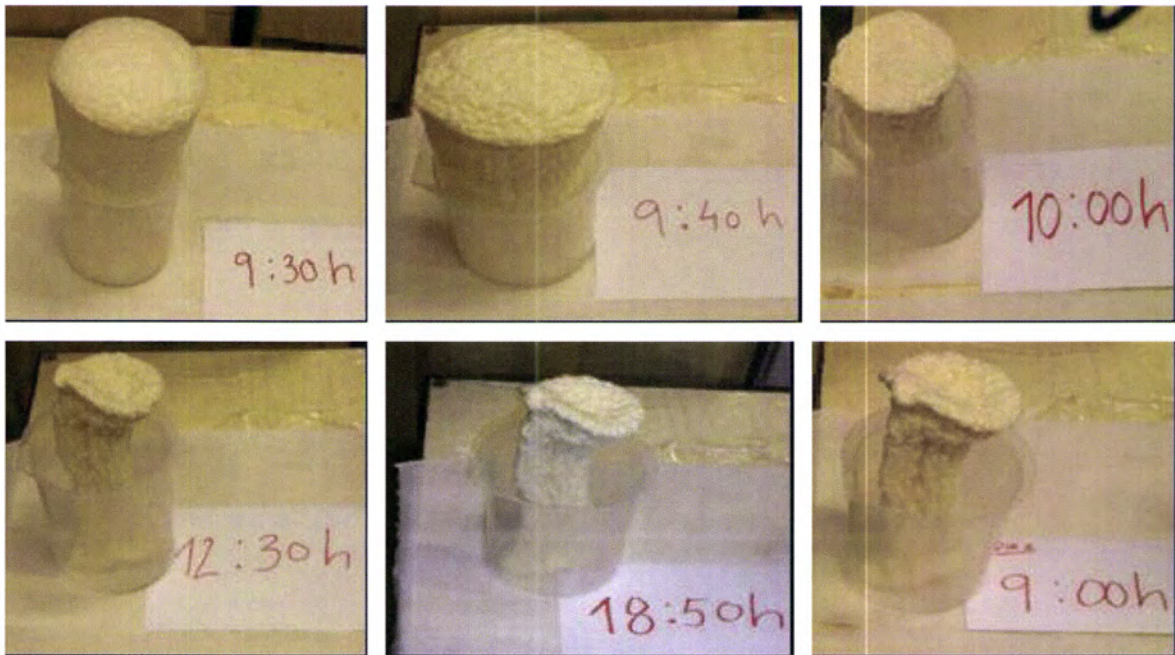


Figura 4.33 – Evolução da retracção da espuma do prepólímero PUH100, ao longo do tempo

Restantes prepólímeros



Figura 4.34 – Evolução da retracção, ao longo do tempo, dos prepólímeros ensaiados

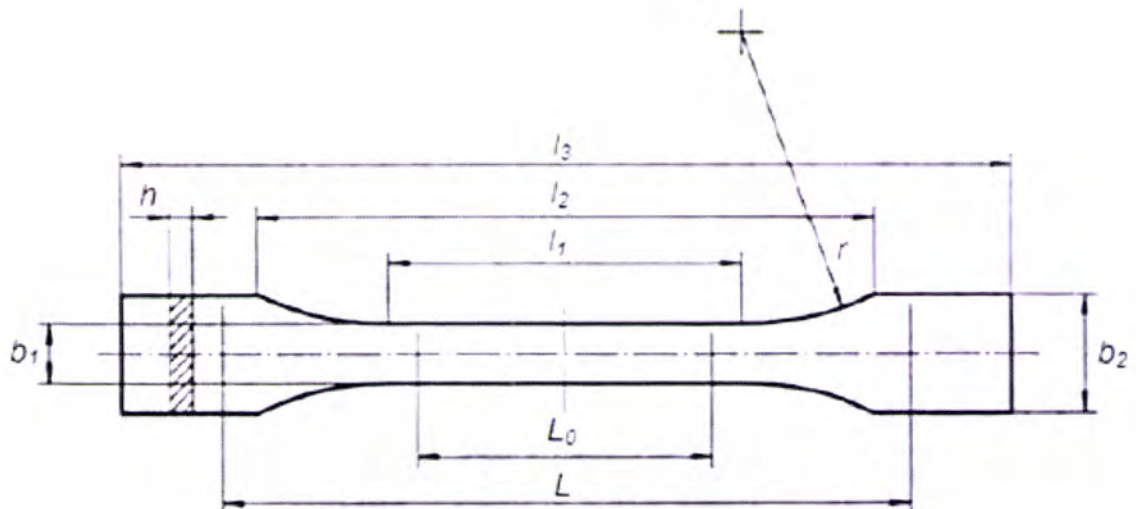
Comparando a estabilidade ao longo do tempo das espumas formadas com os prepolímeros testados, podemos verificar que o prepolímero PUH100, quando aplicado nas mesmas condições dos outros prepolímeros, apresenta retracção muito acentuada como se pode observar na figura 4.33, ao contrario do prepolímero CUT e do prepolímero sintetizado quando testados com catalisadores de diferentes actividades (figura 4.34). As amostras de espuma apresentam-se bastante estáveis ao longo do tempo, não se detectando qualquer alteração quanto à retracção da espuma formada.

4.1.4.3 Estudo do comportamento sob tracção das espumas formadas em expansão livre

Estudou-se o comportamento sob tracção das espumas, de acordo com a norma ISO 527-1:1993 [154], com o objectivo de estudar as propriedades das espumas obtidas a partir dos prepolímeros ensaiados. Comparou-se a resistência à tracção, o alongamento e o modulo de Young das amostras obtidas com o prepolímero de referência 8D1000(30) quando ensaiado com catalisador de baixa actividade (cat 1), sendo designado por prep. IST Cat1, actividade media (cat 3), designado por prep. IST Cat3 e alta actividade (cat 5), designado por prep. IST cat5, com as obtidas com dois prepolímeros comerciais com as designações comerciais PUH100 e CUT. Em todos os casos, foram utilizados 2 e 10 p.h.r. de catalisador.

O equipamento utilizado foi uma máquina universal de ensaios Instron 4302 com uma célula de carga de 500N e com uma velocidade de afastamento das garras de 5 mm/minuto.

Cortaram-se provetes das espumas formadas com cada um dos prepolímeros e catalisadores ensaiados, com as dimensões apresentadas na figura 4.35.



Dimensões do Provete		(mm)
l_3	Comprimento total	157
l_1	Comprimento da porção paralela mais estreita	40
r	Raio	23
l_2	Distancia entre as porções paralelas maiores	70
b_2	Largura nas extremidades	25
b_1	Largura na porção mais estreita	14
h	Espessura	12
L_0	Largura da zona de análise	30
L	Distancia inicial das amarras	105

Figura 4.35 – Características dos provetes cortados.

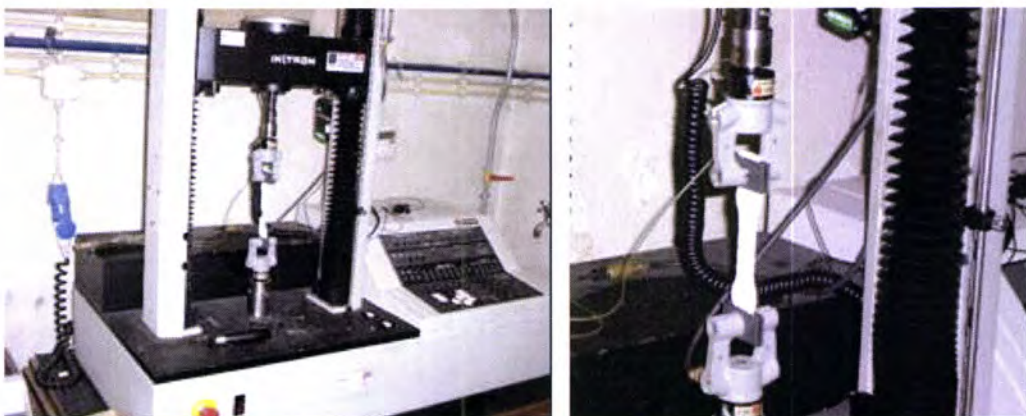


Figura 4.36 – Vista geral e detalhe do ensaio de comportamento sob tracção das espumas formadas.

Resultados

Para cada prepolímero ensaiado, foram ensaiados 5 provetes de espuma, sendo os resultados apresentados, a média dos valores obtidos e estando também representado o desvio padrão para cada caso.

Espumas obtidas com 2 p.h.r. de catalisador:

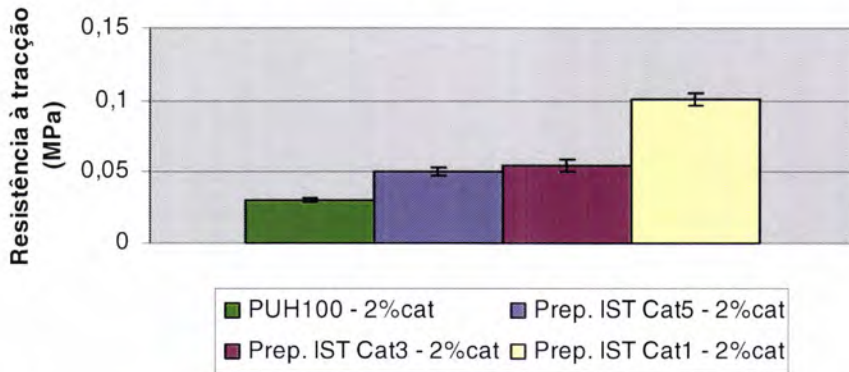


Figura 4.37 – Resistência à tracção das espumas obtidas com 2 p.h.r. de catalisador

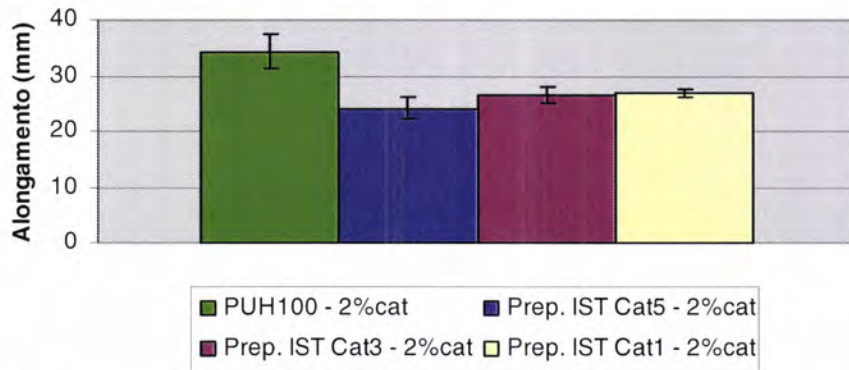


Figura 4.38 – Alongamento à ruptura das espumas obtidas com 2 p.h.r. de catalisador

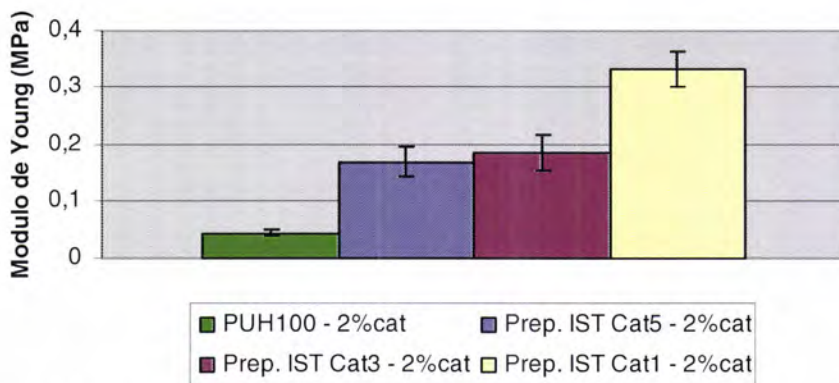


Figura 4.39 – Modulo de Young das espumas obtidas com 2 p.h.r. de catalisador

Espumas obtidas com 10 p.h.r. de catalisador:

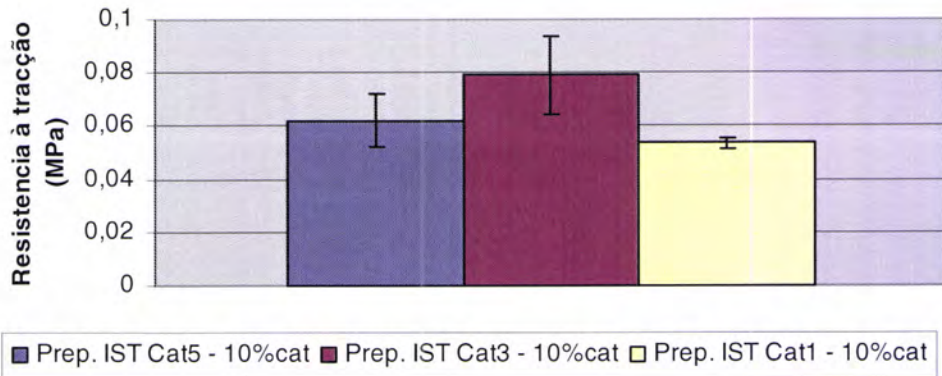


Figura 4.40 – Resistência à tracção das espumas obtidas com 10 p.h.r. de catalisador

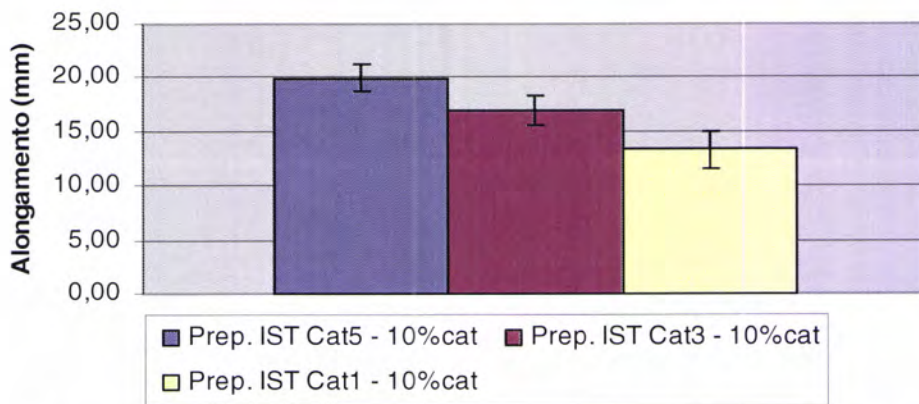


Figura 4.41 – Alongamento à ruptura das espumas obtidas com 10 p.h.r. de catalisador

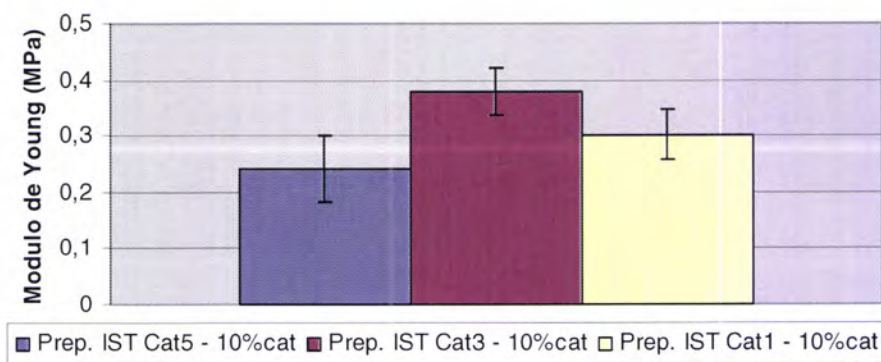


Figura 4.42 – Modulo de Young das espumas obtidas com 10 p.h.r. de catalisador

Observações

Os provetes obtidos com o prepolímero comercial CUT, apresentavam elevada friabilidade, tanto com 2 como com 10 p.h.r. de catalisador, rompendo quando eram

colocados nas garras de fixação da máquina de tracção, como se pode ver na figura 4.43.



Figura 4.43 – Rompimento dos provetes obtidos com o prepolímero CUT na zona das garras, devido a elevada friabilidade

Desta forma, não foi possível obter por este método valores de tensão de ruptura, alongamento e módulo de Young para o prepolímero CUT. O prepolímero PUH100 apresenta, como descrito na secção 4.1.4.2, elevado grau de retracção, especialmente com 10 p.h.r. de catalisador. Desta forma, só estão disponíveis resultados para os provetes obtidos com 2 p.h.r. de catalisador, sendo no entanto importante referir que a espuma, de onde se cortaram estes provetes, também apresentou elevada retracção, embora menor que a obtida com 10 p.h.r. de catalisador.

A espuma obtida com o prepolímero sintetizado com os três catalisadores testados, apresenta-se bastante estável, não sendo detectável retracção nem friabilidade.

No caso da utilização de 2 p.h.r. de catalisador, constata-se que quer a resistência à tracção quer o módulo de Young melhoram com a utilização de catalisadores mais activos, o que mostra o importante papel da conversão no comportamento mecânico.

Com 10 p.h.r. de catalisador, as diferenças já não são tão marcadas (dado que o excesso de catalisador é, neste caso, muito elevado).

4.1.4.4 Estudo da resistência à compressão das espumas de poliuretano sintetizadas em expansão livre

Realizou-se o estudo da resistência à compressão das espumas formadas com teores de catalisador de 2 e 10 p.h.r., dos prepolímeros comerciais e do prepolímero sintetizado e reagido com a utilização de catalisador de baixa actividade (cat 1), media actividade (cat 3) e alta actividade (cat 5).

Para a realização deste ensaio, utilizou-se uma máquina universal de ensaios de marca Instron, modelo 4302 (figura 4.44).

As amostras testadas consistiam em provetes com 50 milímetros de altura e 45 mm de diâmetro (figura 4.45).

As amostras foram comprimidas entre pratos que se aproximavam a uma velocidade de 5 milímetros por minuto, sendo registada a força resultante da compressão.



Figura 4.44 – Equipamento usado para medição da resistência à compressão



Figura 4.45 – Provete usado para ensaio de resistência à compressão

Espumas formadas com um teor de catalisador de 2 p.h.r.

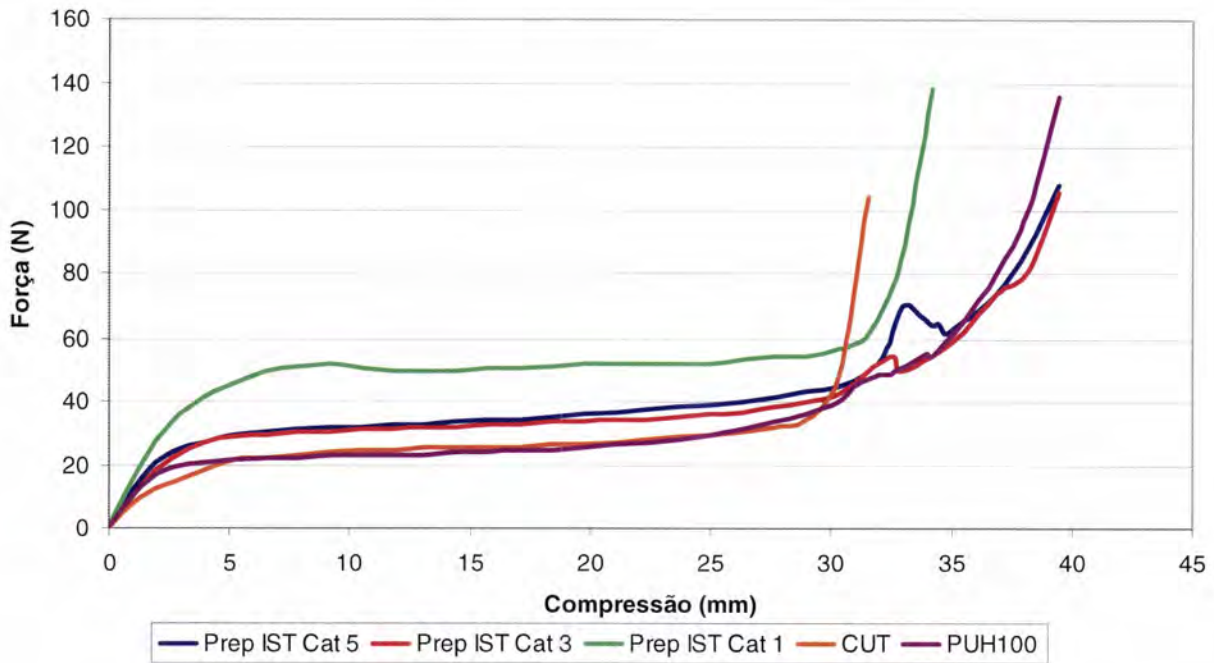


Figura 4.46 – Resistência à compressão das espumas formadas com 2 p.h.r. de catalisador

Espumas formadas com um teor de catalisador de 10 p.h.r.

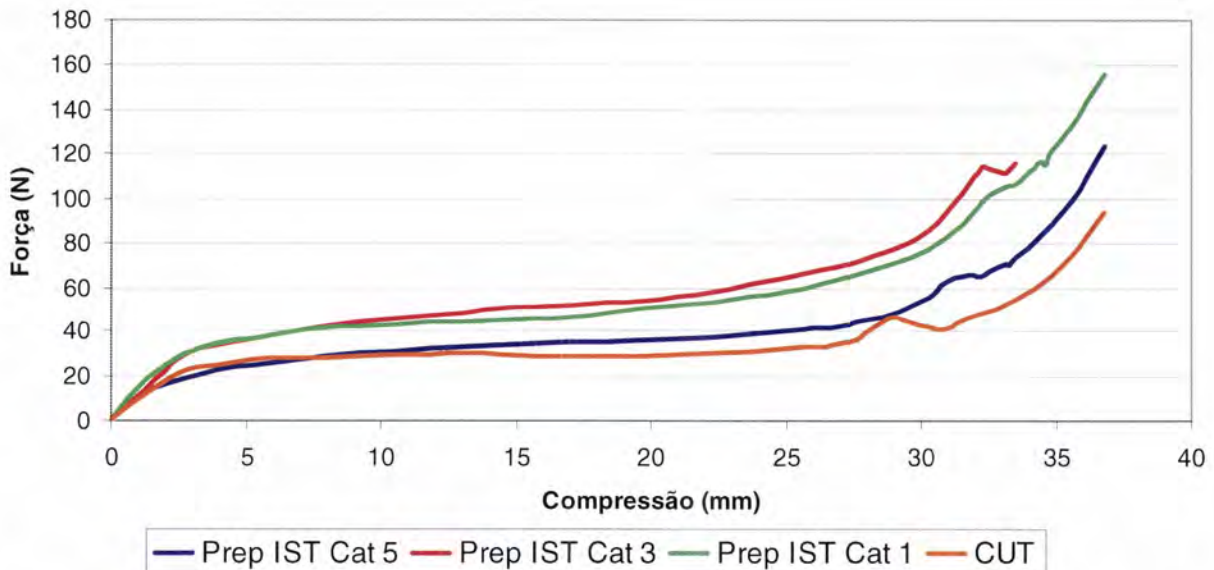


Figura 4.47 – Resistência à compressão das espumas formadas com 10 p.h.r. de catalisador

Os gráficos das figura 4.46 e figura 4.47 mostram que a resistência à compressão da espuma obtida em expansão livre a partir do prepolímero sintetizado, é sempre superior à obtida para as duas amostras de “benchmarking”. Não foi possível analisar a espuma do prepolímero PUH100 com teor de catalisador de 10 p.h.r., devido à elevada retracção que esta apresenta. De notar que quanto à coesão, as amostras obtidas com o prepolímero sintetizado apresentam maior coesão, porque se constata, nos cilindros cortados para os ensaios de compressão (provetes), que as amostras dos prepolímeros CUT e PUH100 se esfrelam com muita facilidade, apresentando muito baixa coesão (amostras friáveis).

4.1.5 Estudo comparativo da evolução da viscosidade durante a reacção de formação de espuma

Este ensaio foi desenvolvido no âmbito deste trabalho para permitir estudar o comportamento das espumas no preenchimento de fendas a reparar, estudando, para isso, a viscosidade das espumas com diferentes teores de catalisador. Para tal, preparou-se uma montagem (figura 4.48) que consiste numa caixa com quatro funis. Os funis têm percursos diferentes (mais curtos ou mais longos), variando entre 7cm para o funil com maior percurso, 6 cm para o 2º funil, 5 cm para o 3º e 4 cm para o 4º, que é o que tem percurso menos longo.

Por baixo de cada funil, encontra-se um copo de recolha, previamente pesado.



Figura 4.48 – Esquema da montagem experimental utilizada no ensaio comparativo de progressão da espuma.

Estudo da previsão da progressão da espuma ao longo da fenda:

Imediatamente após a mistura do prepolímero com o catalisador e a água e quando se observa o ponto de creme, a mistura é deitada na caixa superior, de forma a preencher de modo uniforme o espaço, começando a fluir pelos funis. Os percursos dentro do tubo dos funis são diferentes pelo que prepolímeros cuja espuma tem baixa viscosidade aparente e portanto com boa capacidade de preencher pequenas fendas, debitam quantidades grandes para os copos de recolha. Prepolímeros que dão origem a espumas com viscosidade aparente elevada resultam em pesos nos copos de recolha menores (mais espuma retida nos funis). Com este tipo de ensaio, também é possível verificar a influência de se utilizar um catalisador de maior ou menor actividade, uma vez que uma cinética de reacção de formação de espuma mais rápida, é confirmada com a menor capacidade de recolha nos copos.

Neste ensaio, foram estudados dois prepolímeros comerciais (PUH100 e CUT) e o prepolímero sintetizado, testado com catalisador de baixa actividade (cat 1), media actividade (cat 3) e alta actividade (cat 5). O teor de catalisador utilizado foi de 10 p.h.r., uma vez que, com um menor teor de catalisador, o prepolímero sairia totalmente pelos funis antes de reagir e formar a espuma.

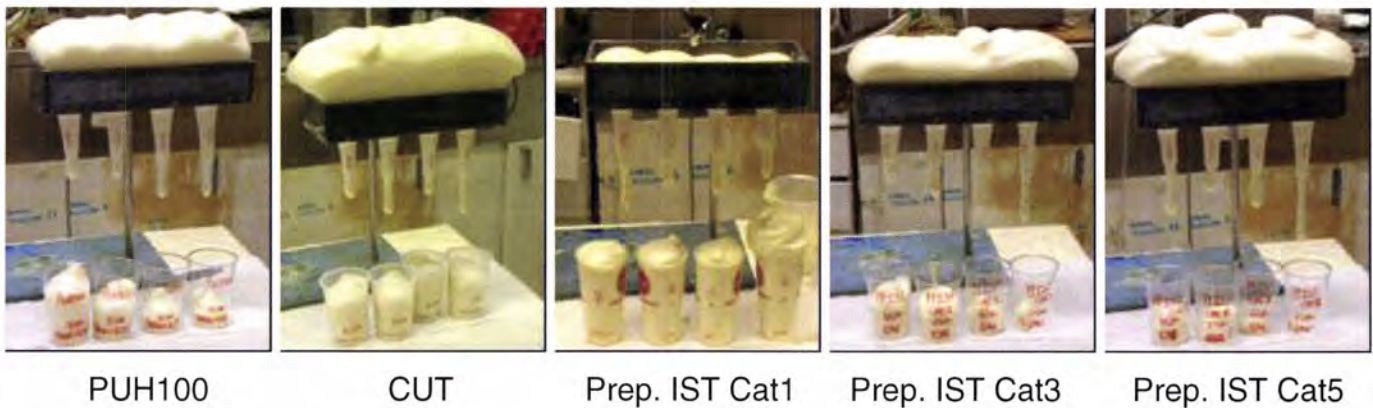


Figura 4.49 – Ensaio de progressão da espuma dos diferentes prepolímeros testados

Tabela 4.9 – Peso da espuma nos copos de recolha para os prepolímeros testados

Copo	Peso da espuma nos copos de recolha (g)				
	PUH100	CUT	Prep. IST Cat1	Prep. IST Cat3	Prep. IST Cat5
4	11,62	27,84	27,38	8,33	4,72
5	7,85	15,26	20,14	7,75	2,63
6	5,13	12,48	19,77	4,66	1,34
7	4,37	12,01	19,25	2,37	1,12

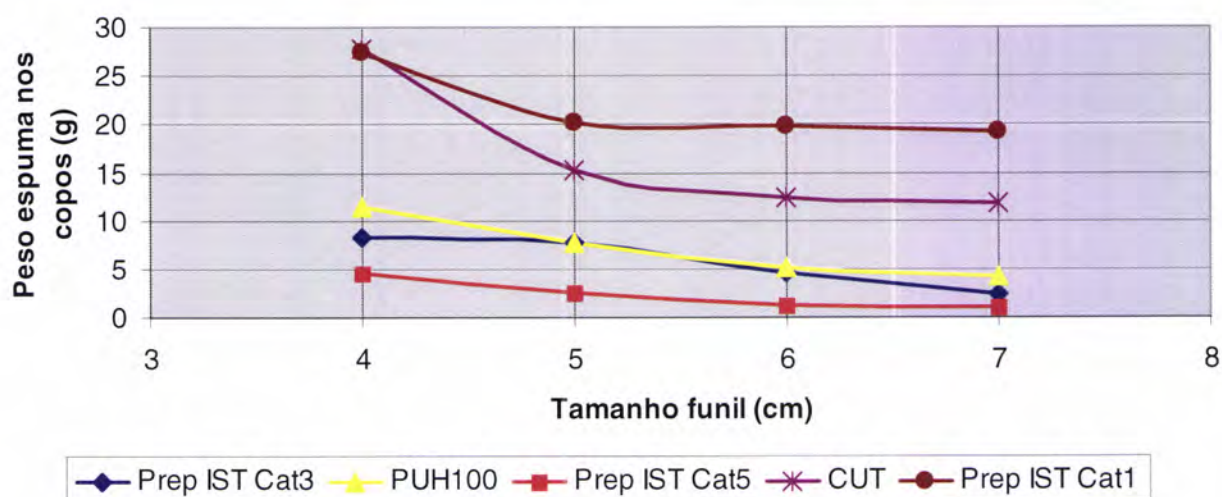


Figura 4.50 – Medida da capacidade de progressão da espuma dos diferentes prepolímeros ensaiados

Analisando o gráfico da figura 4.50, constatamos que o prepolímero sintetizado, se utilizado com o catalisador de menor actividade (Cat 1), apresenta a maior capacidade de progressão numa fenda. É também visível que, com o aumento da actividade do catalisador utilizado, a capacidade de progressão pela fenda diminui (Cat 3 e Cat 5). Esta informação é bastante útil, uma vez que, se se pretender selar uma fenda de maiores dimensões, justifica-se a utilização de um catalisador de maior actividade, de forma a garantir a rápida vedação da fenda. Se a fenda a reparar for de menores dimensões, é conveniente a utilização de um catalisador de menor actividade, de forma a garantir a máxima progressão na fenda, antes de ocorrer a formação da espuma.

Da análise dos prepolímeros comerciais, o prepolímero PUH100 apresenta um desempenho muito semelhante ao do Prep. IST Cat3, enquanto que o prepolímero CUT é o que se aproxima mais do desempenho demonstrado pelo Prep. IST Cat1.

4.2 Ensaio de aplicação em obra

Com o objectivo de confirmar os resultados obtidos à escala laboratorial, foram realizados ensaios do prepolímero sintetizado em três situações de aplicação em obra:

- Vedação de fendas num túnel de descarga de uma barragem.
- Vedação de fendas no pavimento do piso inferior de um parque de estacionamento subterrâneo.
- Vedação de fugas de água em reservatório de água.

4.2.1 Aplicação em túnel de descarga de uma barragem

A aplicação do prepolímero sintetizado no túnel de descarga de uma barragem (figura 4.51), teve como objectivo a vedação de juntas e fissuras com passagem de água como se pode ver na figura 4.52.



Figura 4.51 – Túnel de descarga



Figura 4.52 (a), (b) – Aplicação do prepolímero sintetizado em juntas e fissuras

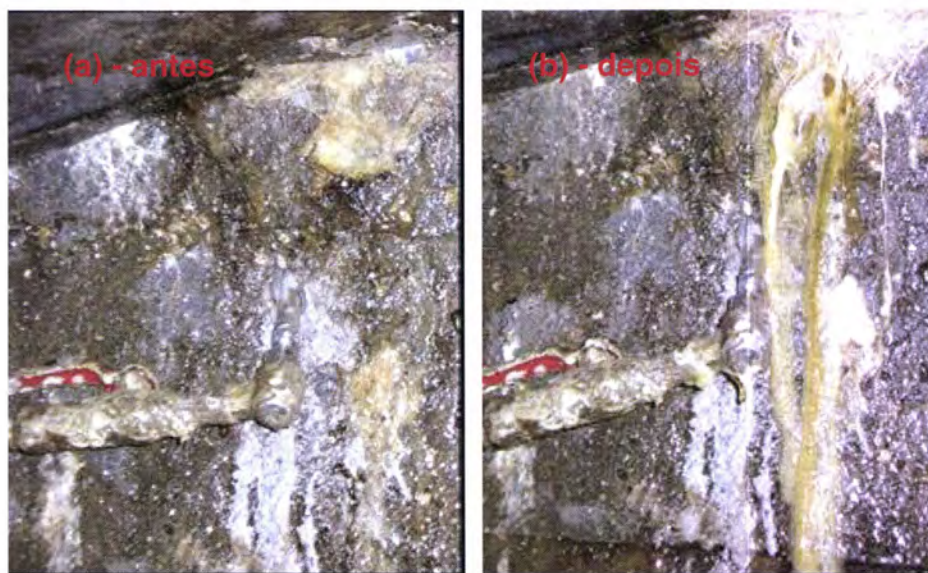


Figura 4.53 (a), (b) – Aplicação do prepolímero sintetizado em vedação de juntas

Como se pode ver na figura 4.53, o processo de injeção do prepolímero consistiu em efectuar perfuração que atravessasse a junta a selar, sendo depois injectado o prepolímero sintetizado com um teor de catalisador de 6 p.h.r. de forma a garantir uma maior progressão pela junta, encontrando água no interior e iniciando o processo de formação de espuma que sela a junta. Na figura 4.53 (a) vemos o aspecto da junta antes da injeção, e na (b), é observável o prepolímero a sair pela junta, iniciando-se o processo de vedação.

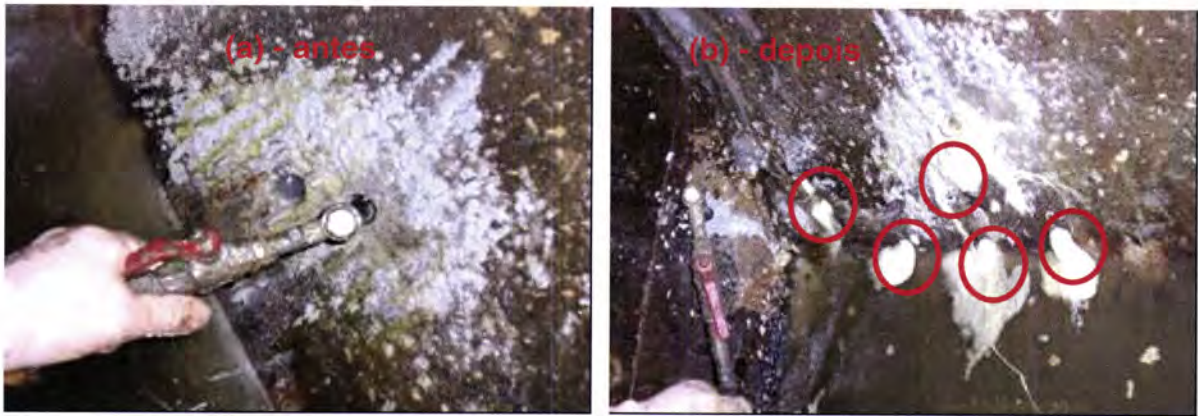


Figura 4.54 (a), (b) – Aplicação do prepolímero sintetizado em vedação de fissuras

No caso indicado pela figura 4.54. (a), utilizou-se um teor maior de catalisador, uma vez que a fissura a reparar era de grandes dimensões, sendo necessária uma cinética de formação de espuma bastante rápida para evitar que o prepolímero se escapasse antes de reagir. Como se pode ver na figura 4.54. (b) verificou-se que após a injeção do prepolímero sintetizado com um teor de catalisador de 10 p.h.r., a fissura principal foi selada, tendo-se assim também selado mais 4 fissuras de menor dimensão que não eram visíveis.

Os aplicadores com formação específica consideraram que o prepolímero sintetizado apresentou um comportamento bastante satisfatório na vedação de juntas e fissuras em obra.

4.2.2 Aplicação em pavimento com infiltrações de parque de estacionamento subterrâneo

O outro ensaio de campo consistiu na aplicação do prepolímero sintetizado, num parque de estacionamento subterrâneo (figura 4.55). Neste caso, a infiltração de água dava-se no pavimento do parque subterrâneo através de fissuras. Nesta situação, optou-se por utilizar um menor teor de catalisador (2 p.h.r.), de forma a assegurar que o prepolímero consiga penetrar bem nas fissuras antes de reagir e expandir.



Figura 4.55 – Aspecto do pavimento do parque de estacionamento subterrâneo.



Figura 4.56 – Perfuração do buraco de injeção

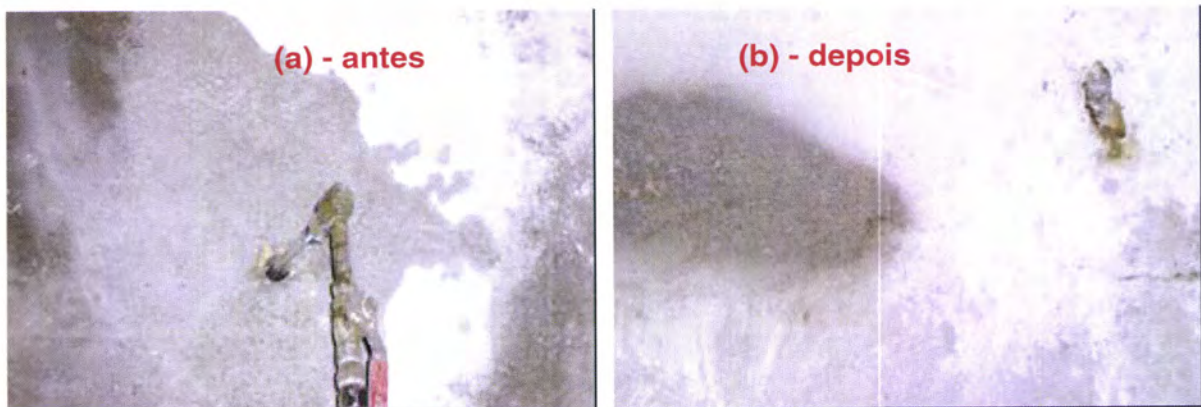


Figura 4.57 (a), (b) – Aplicação do prepolímero sintetizado no pavimento

Como podemos observar na figura 4.57. (a), o aspecto húmido do pavimento à volta do *packer* de injeção está bem presente. Após a injeção do prepolímero sintetizado, o aspecto húmido à volta do *packer* diminui consideravelmente, indicando que as fissuras por onde a água penetrava, se encontram agora seladas.



Figura 4.58 – Aparecimento da espuma ao longo da fissura

Na figura 4.58. é visível a aplicação do prepolímero na reparação de uma fissura. Pode-se observar a extensão da reparação da fissura num mesmo furo de injeção. O aparecimento da espuma na fissura significa o início do processo de vedação.

O prepolímero apresentou o comportamento desejado, tendo funcionado na vedação das fissuras no pavimento do parque de estacionamento subterrâneo.

4.2.3 Aplicação em reservatório de água

A aplicação do prepolímero sintetizado num reservatório de água (figura 4.59), teve como objectivo a vedação de juntas e fissuras com passagem de água como se pode ver na figura 4.60..



Figura 4.59 – Reservatório de água



Figura 4.60 (a), (b) – Problemas a resolver no reservatório de água



Figura 4.61– Aplicação do prepolímero sintetizado em vedação de juntas



Figura 4.62 (a), (b) – Antes e depois da aplicação do prepolímero no reservatório de água

Como se pode ver na figura 4.61., o processo de injeção do prepolímero consistiu em efectuar perfuração que acesse a junta a selar, sendo depois injectado o prepolímero sintetizado com um teor de catalisador de 10 p.h.r. de forma a garantir uma maior progressão pela junta, encontrando água no interior e iniciando o processo de formação de espuma que sela a junta. O catalisador utilizado foi o catalisador 5 de maior actividade, uma vez que se pretendia uma vedação rápida. Podemos ver o aspecto da junta antes da injeção, e após a injeção, é observável o prepolímero a sair pela junta, iniciando-se o processo de vedação.

Os técnicos que executaram a aplicação que têm formação específica, consideraram que o prepolímero sintetizado apresentou um comportamento bastante satisfatório na vedação de juntas e fissuras em obra.

4.3 Discussão

Este conjunto de ensaios teve como objectivo, estudar o desempenho do prepolímero desenvolvido em aplicações em obra, bem como comparar o desempenho da formulação desenvolvida com outras já disponíveis no mercado e que se destinam a este tipo de aplicação.

Dos ensaios de comparação com produtos de *benchmarking*, verificamos que, no conjunto de ensaios efectuados e, comparando as propriedades obtidas com as propriedades desejadas, o prepolímero desenvolvido apresenta resultados bastante satisfatórios, superando de forma esclarecedora os produtos de *benchmarking*.

Nos ensaios de aplicação em obra, o prepolímero apresentou um desempenho muito positivo, tendo, em todos os ensaios em obra, alcançado os objectivos para que foi desenvolvido.

PÁGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

CAPITULO 5 – Conclusões

PÁGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

5 Conclusões

Os principais objectivos deste trabalho foram o projecto e a síntese de prepolímeros com funcionalidade isocianato, e estudar em profundidade a respectiva aplicabilidade em construção civil, nomeadamente em consolidação de solos e em reparação de fendas em estruturas de betão em condições em que ocorra passagem de água.

A metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho envolveu varias etapas:

- Numa primeira etapa foram estudadas, em detalhe, as estruturas dos oligómeros, as matérias primas e os métodos de síntese, tendo sido realizado um conjunto de ensaios preliminares de forma a estudar a evolução da viscosidade durante e após reacção em função da razão molar dos grupos $[NCO]/[OH]$; estudar a influência de excesso de isocianato na viscosidade dos prepolímeros sintetizados; a cinética da reacção entre grupos isocianato e grupos hidroxilo, quando reagem em proporções estequiométricas e a correlação peso molecular em função da viscosidade, que forneceram um conjunto de dados extremamente importantes para o projecto da estrutura macromolecular e síntese dos prepolímeros. A informação obtida nos estudos realizados nesta primeira etapa, conduziu à escolha do polioli base e à escolha de um plastificante. Foi realizado um conjunto de ensaios onde se pretendeu estudar a influência de diferentes teores de diversos plastificantes em prepolímeros com diferentes razões $[NCO]/[OH]$. Por fim, estudou-se a influência de diferentes teores de catalisador na cinética observada de formação da espuma e nas respectivas propriedades finais.

- Numa segunda etapa estudou-se o comportamento e propriedades dos prepolímeros reactivos sintetizados e das espumas obtidas por reacção com segundo componente, tendo-se utilizado diferentes métodos de caracterização física e química. A caracterização incidiu assim sobre os prepolímeros líquidos e também sobre as espumas formadas em diferentes condições operatórias, como forma de detectar tolerâncias e sensibilidades do processo produtivo.

- Por fim, realizou-se um conjunto de ensaios de aplicação à escala laboratorial, que consistiu em ensaios de consolidação de solos, injeção em coluna de areia, simulando a aplicação numa textura porosa, vedação de fendas com passagem de água

e foram estudadas em detalhe as propriedades físicas da espuma formada nestas condições próximas das que ocorrem na utilização em Engenharia Civil. De forma a confirmar o desempenho dos prepolímeros desenvolvidos, realizou-se um conjunto de aplicações em obra, nomeadamente foi feita a aplicação para vedação de fissuras activas num túnel de descarga de uma barragem, no piso de um parque de estacionamento subterrâneo e por último, num reservatório de água em que se observava um caudal de água elevado.

Os estudos desenvolvidos nas etapas descritas, permitiram otimizar iterativamente as formulações, tendo sido estudada de forma aprofundada, a cinética da reacção da formação da espuma, de forma a poder controlar os tempos de reacção. Este aspecto revela-se de especial importância, uma vez que, controlando a cinética da reacção de formação da espuma, se aumenta a aplicabilidade a diferentes tipos de problemas de engenharia civil, podendo definir a melhor relação de trabalho em função de, por exemplo, a dimensão da fenda a selar, face ao tempo necessário para preenchimento antes de ocorrer aumento de viscosidade.

O tratamento de resultados realizado procurou incidir nas propriedades mais relevantes, tanto a nível químico como físico, de forma a assegurar todas as condições para um correcto desempenho do produto desenvolvido, assegurando que, quando aplicado adequadamente, se obtinha a vedação adequada.

O prepolímero de referência desenvolvido e analisado aprofundadamente, mostra ter um desempenho adequado em aplicações de vedação de fendas com passagem de água, revelando um comportamento bastante melhor que os produtos de “benchmarking” que foram testados em paralelo nos ensaios em obra. No que diz respeito a consolidação de solos, o prepolímero desenvolvido apresenta um comportamento muito satisfatório, sendo as propriedades finais do agregado bastante melhores que os produtos de “benchmarking” testados. No entanto, a impregnação em textura porosa (solos) pode ser melhorada se se utilizar um plastificante de menor compatibilidade com a água, de forma a evitar o rápido aumento de concentração de água na fase de prepolímero, de forma a retardar a reacção que induz aumento de viscosidade.

Conseguiram-se, no presente trabalho, produzir à escala laboratorial bem como à escala piloto, quasi-prepolímeros reactivos de isocianato terminal, com estabilidades largamente superiores a 6 meses e que no entanto reagem em poucos segundos a alguns minutos, quando aplicados na vedação de fendas e na produção de fundações por impregnação, respectivamente.

Perspectiva de trabalho futuro

Os prepolímeros de isocianato terminal podem ser utilizados numa grande diversidade de aplicações. Os campos de aplicação que têm vindo a suscitar mais interesse são os dos adesivos reactivos (electrónica e aeronáutica) bem como em vedantes, betumes e mástiques reactivos e ainda em micro e macroadesão.

No que diz respeito às estruturas macromoleculares desenhadas para os campos de aplicação estudados, podem ser ainda realizadas algumas modificações na formulação, de forma a garantir uma maior eficácia de impregnação em textura porosa (solos), nomeadamente utilizando diferentes tipos de plastificantes, sendo nesse caso necessário realizar um acerto de reactividade.

Há ainda um conjunto de ensaios de determinação da adesão ao betão (norma EN12618-2:2004 [155]), Determinação da estanquicidade (norma EN 14068:2003 [156]) e compatibilidade com o betão (norma EN 12637-1:2004 [157]) que, devido à complexidade do equipamento que requerem e tempo de execução, se encontram ainda em fase de planeamento e preparação do equipamento necessário, não tendo sido possível obter resultados em tempo útil para a inclusão neste trabalho.

PÁGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

CAPITULO 6 – Anexos

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

6 Anexos

Anexo 1 - Toxicidade dos isocianatos e informação sobre outros aditivos

A manipulação de prepolímeros e de quasi-prepolímeros dá lugar a uma série de riscos, derivados à presença de um grande excesso de isocianato não reagido. A toxicidade dos isocianatos depende da sua pressão de vapor. À temperatura ambiente o TDI é bastante mais tóxico que o MDI, devido em parte à sua pressão de vapor mais alta. O modo de aplicação do isocianato ou prepolímero afecta também a sua toxicidade. Assim, quando estes produtos são aplicados por spray, podem atingir-se altas concentrações de isocianato com facilidade.

Os efeitos de inalação directa de diferentes isocianatos são similares. Os vapores de isocianato produzem irritação nos olhos, nariz e garganta e a concentrações elevadas, podem gerar asma, bronquite ou chegar a produzir edema pulmonar. O contacto com a pele produz inflamações, podendo dar lugar a sensibilização cutânea e dermatoses. Devido a estes efeitos adversos para a saúde, o nível de concentração admissível para a grande parte dos isocianatos é de 0,0005 ppm para exposições superiores a 8 horas e de 0,02 ppm para exposições por um curto período de tempo.

A manipulação de compostos que contenham grupos isocianato exige a adopção de uma série de medidas, com vista a minimizar a presença dos seus vapores em ambiente de trabalho e prevenir a acção tóxica deles. Algumas operações que reduzem os riscos são as seguintes:

- Substituição, se for tecnicamente possível, dos produtos manipulados por outros com pressão de vapor menor.
- Confinamento físico dos processos e operações quando seja possível.
- Ventilação exaustiva dos locais de trabalho.
- Utilização de protecções adequadas.

- **Outros aditivos**

- Corantes e Pigmentos

A maioria das espumas flexíveis de baixa densidade é codificada pela cor durante o fabrico para identificar o tipo e a densidade e permitir uma mais eficiente gestão dos armazéns e da expedição. As espumas para laminados têxteis e embalagem podem em alguns casos ter de ser coloridas para satisfazer exigências da aplicação. Por outro lado, as espumas rígidas, produzidas principalmente a partir de MDI polimérico de cor castanho, são posteriormente revestidas por materiais opacos, e são produzidas sem adição de corantes ou pigmentos. O método habitual de conferir cor consiste em adicionar pastas, feitas com polióis e pigmentos inorgânicos ou orgânicos, na mistura reaccional que vai dar origem à espuma.

Podem referir-se como pigmentos inorgânicos típicos, o dióxido de titânio, óxidos férricos e óxido de cromo, e como corantes orgânicos compostos do tipo azo/diazo, ftalocianinas e dioxazinas. Os problemas típicos que podem ocorrer com estes aditivos incluem: viscosidade alta, abrasão nos banhos ou câmaras de mistura, instabilidade da espuma, sobreaquecimento localizado na espuma (*Hot Spots*), falta de homogeneidade da cor, e a limitada gama de cores disponíveis.

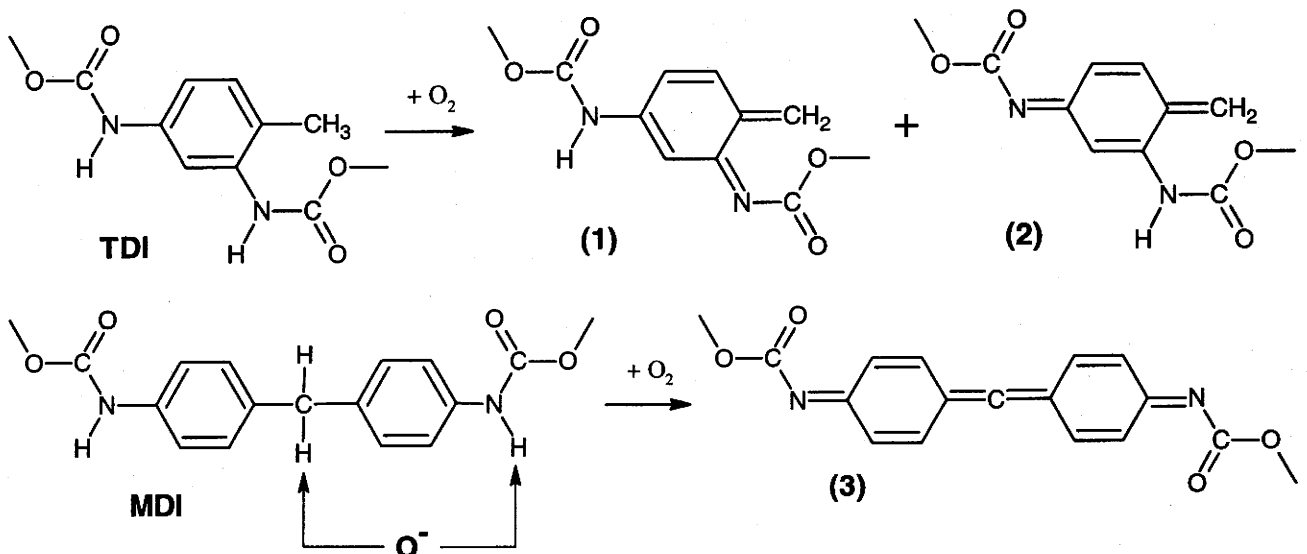
O pigmento mais utilizado para dar cor é o negro de fumo em níveis de 0,1 parte por 100 partes de polioliol, o que é suficiente para evitar a alteração superficial da cor da espuma causada pela luz UV.

Os poliuretanos produzidos a partir de isocianatos aromáticos tendem a passar a amarelas e posteriormente a castanhas sob exposição à luz solar. Assim, para minimizar a detecção de fissuras ou microfissuras no revestimento de artigos de poliuretano com pele integral, espumas microcelulares, e moldadas produzidas por processo RIM, causadas pela radiação UV, deve ser utilizada pigmentação com negro de fumo e/ou absorvedores de radiação UV.

Outro método de conferir cor é a pintura posterior das peças de poliuretano acabado, com tintas claras e estáveis à radiação solar, por exemplo, vernizes de sistemas monocomponente de poliuretano baseados em isocianatos alifáticos bloqueados, ou sistemas de dois componentes.

- Agentes anti-envelhecimento

Como a maioria dos materiais poliméricos os poliuretanos também são susceptíveis de sofrerem alterações progressivas ao longo dos anos, sendo as propriedades físicas normalmente influenciadas negativamente. Por exemplo, os poliuretanos estão sujeitos à degradação iniciada por radicais livres formados por degradação térmica ou radiação ultravioleta e os poliuretanos base poliéster são mais susceptíveis à hidrólise. O amarelecimento dos poliuretanos após exposição à luz, produzidos com isocianatos aromáticos, devido a formação de estruturas quinónicas (figura A1.1), ocorre apenas na superfície e não produz nenhuma perda de propriedades mecânicas. Podem utilizar-se agentes de protecção à luz, derivados de hidroxibenzotriazol, tiocarbamato de dibutil zinco, 2,6-di-tert butilcatecol, derivados de benzofenonas, aminas estereoquimicamente impedidas (HALS) e fosfitos para melhorar a resistência dos poliuretanos à luz solar.

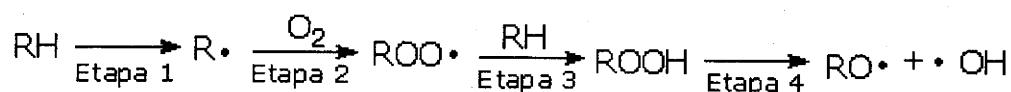


Formação de estruturas com ligações duplas conjugadas:

- (1) estrutura o-quinónica do TDI;
- (2) estrutura p-quinónica do TDI;
- (3) estrutura quinónica do MDI

Figura A 1.1 Amarelecimento dos poliuretanos produzidos a partir de isocianatos aromáticos

A degradação quer das cadeias de polieter derivado do óxido de etileno e/ou do óxido de propileno quer dos grupos uretano causa alteração nas propriedades físicas do PU, e os poliuretanos são susceptíveis de sofrer degradação por processo radicalar, sendo os radicais livres formados por exposição à luz ultravioleta ou por degradação térmica. A auto-oxidação (esquema A1.1) pode ser iniciada por radiação UV de alta-energia, tensão mecânica, ou por reacção induzida pelos resíduos de catalisador, ou ainda por reacção com outras impurezas. São inicialmente gerados radicais livres (etapa 1) que reagem rapidamente com o oxigénio para formar os radicais peróxido (etapa 2). Estes radicais peróxido podem reagir com o polímero formando hidroperóxidos (etapa 3). Por exposição à luz ou por aumento da temperatura, os hidroperóxidos decompõem-se para formar novos radicais que podem realimentar o processo de degradação do poliuretano (etapa 4).



Esquema A 1.1 – Sequência de reacções que conduz à degradação dos poliuretanos

Os antioxidantes podem interromper ou retardar o processo de degradação de diferentes formas de acordo com a respectiva estrutura. Os antioxidantes primários, tais como os fenóis estereoquimicamente impedidos, agem principalmente na etapa 1, reagindo rapidamente com os radicais peróxido interrompendo a reacção em cadeia. Um outro tipo de antioxidante primário é constituído por arilaminas secundárias, as quais são ainda mais reactivas para com o radical peróxido do que os fenóis estereoquimicamente impedidos. A sinergia entre as arilaminas secundárias e os fenóis estereoquimicamente impedidos leva à regeneração da amina pela reacção com o fenol (figura A 1.2).

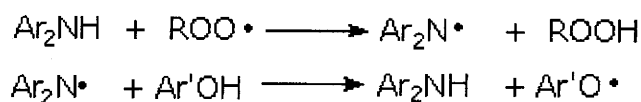


Figura A 1.2 - Interrupção do processo de degradação por antioxidante – regeneração da amina no processo sinérgico

Os estabilizadores do tipo fosfito são antioxidantes secundários (decompõem o hidroperóxido). Intervindo sobretudo na etapa 4, reagem com o hidroperóxido (ROOH) formando compostos que não propagam. Os antioxidantes secundários apresentam regra geral sinergia com os antioxidantes primários.

Os estabilizadores do tipo aminas estereoquímicamente impedidas (HALS) podem em alguns casos, capturar o radical peróxido de forma tão eficaz como os fenóis impedidos. Tradicionalmente usadas como foto estabilizadores, as aminas estereoquímicamente impedidas podem também contribuir para a estabilidade térmica dos poliuretanos.

No mecanismo de foto-degradação, o polímero absorve a radiação UV que excita os grupos absorvedores, elevando os seus electrões a um nível de energia mais alto (R para R*). Se as moléculas não retornam ao seu estado fundamental, pode ocorrer cisão homolítica e a formação de radicais livres (R* para R·). Os radicais livres formados durante a fotólise reagem com o oxigénio para formar peroxiradicaís (ROO·), e os passos subsequentes são semelhantes aos esquematizados no esquema A1.1. Há fundamentalmente duas classes de foto-estabilizadores: 1) Os absorvedores de UV que protegem contra a foto degradação competindo com o polímero na absorção da luz ultravioleta; 2) Fotoestabilizadores à base de aminas estereoquímicamente impedidas (HALS), cujo mecanismo de estabilização envolve uma captura dos radicais livres com regeneração subsequente das espécies estabilizadoras activas.

A adição de antioxidantes pode resultar em efeitos secundários indesejáveis. Os antioxidantes fenólicos (especialmente o BHT) podem em certas condições migrar e causar aparecimento de manchas. O amarelecimento acontece sobretudo em contacto com produtos alcalinos. Os antioxidantes à base de aminas secundárias também podem contribuir para a alteração da cor.

- Cargas

Podem utilizar-se cargas de partículas ou de fibras nas formulações de poliuretano (tabela A 1.1). Há muitas razões que condicionam adição de cargas. As cargas de partículas são usadas nas espumas flexíveis para aumentar a densidade e a resistência à compressão e reduzir a inflamabilidade.

Normalmente nas formulações de espumas é preferível utilizar cargas orgânicas, pois com cargas inorgânicas é mais difícil a obtenção de uma suspensão estável. Nas

espumas flexíveis em que se empregam cargas orgânicas como copolímeros de estireno-acrilonitrilo ou “polóis poliméricos” (PHD) melhoram significativamente a capacidade de suporte de carga.

Como cargas inorgânicas que podem ser usadas em formulações de espuma temos: alumina hidratada, carbonatos, silicatos, sílica, fibras de vidro, e sulfato de bário. Historicamente, as cargas inorgânicas como sulfato de bário e carbonato de cálcio foram usadas nas espumas flexíveis em bloco, para aumentar a densidade e a capacidade de suporte de carga, e para reduzir o custo. As concentrações usadas, normalmente variam de 20 a 150 partes por cem partes em peso de polioli. O uso de cargas inorgânicas tem no entanto várias desvantagens incluindo: dificuldade de preparar e manter a homogênea a dispersão; problemas de remoção do ar retido; dificuldade de misturar e bombear o lama de carga / polioli; perda de propriedades físicas da espuma; dificuldade de processamento nos diversos tipos de máquinas de transformação; e, devido à natureza abrasiva, maior desgaste dos componentes das máquinas.

Tabela A 1.1 Exemplos de cargas e as suas aplicações em poliuretanos

CARGA	APLICAÇÃO
Carbonato de cálcio	Uso geral
Sulfato de bário	Espumas flexíveis e semi-rígidas para absorção de som
Argilas (caulina, etc.)	Espumas flexíveis
Sílicas coloidais e expandidas	Espumas flexíveis e elastómeros
Micro esferas de vidro	Espumas flexíveis, microcelulares e RIM
Escamas de vidro	Elastómeros por RIM
Fibras curtas (fibra de vidro, fibra de carbono, etc.)	Espumas rígidas e elastómeros por RIM
Silicatos e cimentos	Espumas rígidas, vedantes

Podem também utilizar-se cargas minerais para reduzir custos e aumentar a resistência à compressão das espumas rígidas usadas em painéis para construção civil. Normalmente são utilizadas cargas finamente divididas com um tamanho de partícula

que varia de alguns microns até aproximadamente 100 microns, dispersas no componente polioli. Algumas cargas minerais de baixo custo como argilas, caulinos, e silicatos de alumínio que contêm tanto água livre como combinada podem ser utilizadas sendo no entanto necessário contabilizar a água livre na estequiométrica de sistema de dois componentes. Este tipo de cargas é difícil de secar de forma reprodutível e econômica. Deve ser tomada a precaução de secar as cargas ou conhecer com rigor o teor de água para ser considerado nos cálculos da formulação da espuma. As cargas fibrosas têm um efeito reforçante, e aumentam a dureza e a gama de utilização em temperatura das espumas rígidas, espumas de pelo integral e produtos RIM flexíveis. O grau de reforço conseguido depende da resistência da fibra, concentração, do módulo e tipo de matriz polimérica, da adesão interfacial, da força de adesão da interface de fibra / polímero, e da orientação das fibras.

- Desmoldantes

A excelente adesão dos poliuretanos a quase todos os materiais conduziu à sua larga utilização em adesivos. Esta propriedade é no entanto prejudicial nos poliuretanos moldados, sendo necessária a aplicação de desmoldante para assegurar a fácil remoção da espuma do molde. A eficiência do desmoldante depende menos da quantidade aplicada do que da uniformidade da camada. A força por unidade de área, necessária para abrir o molde, pode ser usada como parâmetro para avaliar a eficácia do desmoldante desde que os orifícios de desgaseificação estejam desobstruídos. Para a escolha do melhor desmoldante, é importante detalhado sobre o sistema do poliuretano, tipo de material do molde, natureza e geometria da superfície. A adesão à superfície do molde decresce em geral com o aumento da reactividade devido ao menor tempo de contacto da superfície com o componente isocianato.

O desmoldante pode, com vantagem, ser aplicado por spray no molde aberto, devendo assegurar-se um sistema de ventilação eficiente. Em geral, as peças, após desmoldadas devem ser submetidas a um tratamento posterior para a remoção dos resíduos de desmoldante. Este procedimento é indispensável se a peça tiver que ser posteriormente pintada. A remoção dos resíduos de desmoldante do molde deve ser feita regularmente uma vez por turno ou a cada dois turnos de produção. Isto é feito nomeadamente com solventes, como N-metilpirolidona (esfregando com pano embebido), ou com escovas (cleaners) disponíveis nos fabricantes do desmoldante.

Não há nenhum desmoldante universalmente aceite, e o melhor desmoldante só pode ser encontrado através de testes nas condições de produção. Estão disponíveis várias técnicas para minimizar a aplicação, e para facilitar a remoção de desmoldantes em áreas específicas.

- Desmoldantes internos – Do ponto de vista do processador, o processo ideal só utilizaria desmoldantes internos, que aliás são bastante usados em formulações RIM, sendo quase sempre adicionados ao componente polioli. Contudo, mesmo nestes casos o uso de desmoldantes externos, permanece uma necessidade. Normalmente, é possível alcançar de 20 até 100 demoldagens até o desmoldante externo ter que ser reaplicado.

Podem citar-se como desmoldantes internos sabões metálicos como estearato de zinco, ceras, e siloxanos. Estas substâncias são insolúveis no componente polioli e devem ser dispersas homogeneamente. Durante a formação do poliuretano, estas emulsões ou dispersões são quebradas e os ingredientes activos migram para a superfície, formando um filme delgado. Este filme age como uma barreira e previne a formação de interacções fortes, físicas e/ou químicas, entre a espuma e o molde, promovendo uma camada desmoldante para a peça.

- Revestimento do molde - O uso de um revestimento permanente anti-aderente no molde, como camadas de PTFE, aumenta substancialmente a produtividade pela redução do tempo de aplicação do desmoldante, mas apresentam algumas desvantagens, como vida útil limitada e re-aplicação difícil. Uma outra desvantagem é a maior dificuldade de controlar o brilho da superfície da peça acabada.

Em muitos sectores são usados desmoldantes semipermanentes. Os polisiloxanos podem aderir à superfície do molde, e produzir uma reserva de desmoldante que actua durante várias remoções do molde. A desvantagem pode residir em diferenças dimensionais na superfície da peça acabada. A primeira peça desmoldada imediatamente após a aplicação do desmoldante, pode apresentar características diferentes da última, que é removida já com dificuldade.

- Desmoldantes externos - Os desmoldantes externos, que são aplicados usando diferentes técnicas, devem ser incompatíveis com os materiais processados. Devem ter uma baixa tensão superficial para permitir a formação de filmes contínuos, homogéneos e delgados nas superfícies. Estes filmes não devem ter nenhum grupo reactivo e devem

ser quimicamente inertes. Porém, são necessários alguns grupos polares para se alcançar uma eficiência suficiente dos desmoldantes.

PAGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

Anexo 2 – Folhetos técnicos

A 2.1 – Fichas técnicas dos vários MDI poliméricos testados:

PÁGINA 1 DE 9

FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO

27/2/04

1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA/PREPARAÇÃO E DA SOCIEDADE/EMPRESA

DOW EUROPE GmbH CH-8810 HORGEN, SUÍÇA
 TELEFONES DE EMERGÊNCIA 00 31 115 672163/673694
 (PERGUNTAR PELOS SERVIÇOS MÉDICOS)

DOW PORTUGAL, S.A.
 ESTARREJA - PORTUGAL

TELEFONES DE EMERGÊNCIA:
 234 811082 (24 HRS)
 234 811040 (24 HRS)

Nome do Produto: **CRUDE MDI-E POLYMERIC**

LV70: 10144

Data de Emissão: ABR. 96

Ref: SCP25

Revisto: JUL. 00 (secções 6 & 8)

Uso da substancia/preparação

Component(s) for the manufacture of urethane polymers.

2. COMPOSIÇÃO/INFORMAÇÃO SOBRE OS COMPONENTES

Componentes que contribuem para o perigo (ver em Secção 16 as Frase

			CAS	No da CE
Diphenylmethane-4,4'-	40-80 %	Xn; R20, Xi;	009016-87-9	
diisocyanate, isomers		R36/37/38-		
(1) and homologues (2),		42/43		
blending of (1) and (2)				
(PMDI)				

Para componentes com limites de exposição ocupacional, ver Secção 8,
 Controlo da Exposição/Protecção Individual.

3. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Nocivo por inalação. Pode causar sensibilização por inalação e em contacto com a pele. Irritante para os olhos, vias respiratórias e pele. Em pessoas hipersensíveis, concentrações muito baixas podem originar broncoconstrição (sinais e sintomas asmáticos).

FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO

27/2/04

CRUDE MDI-E POLYMERIC

4. PRIMEIROS SOCORROS / Nunca dê fluidos ou induza o vômito se a vítima estiver inconsciente ou tiver convulsões.

Inalação

Remover para o ar livre. Se não respirar, aplicar respiração artificial. Se a respiração for difícil, deve ser administrado oxigénio por pessoal qualificado. Chamar um médico ou transportar para um posto médico.

Contacto com a pele.

Lavar a pele imediatamente com água abundante e sabão (de preferência água morna se estiver disponível). Remover roupa e sapatos contaminados enquanto se lava. Procurar ajuda médica se a irritação persistir. Um estudo de decontaminação de MDI na pele demonstrou que limpando logo após a exposição é importante, e que o limpador de pele com poliglicol ou óleo de milho pode ser mais eficaz do que água e sabão.

Contacto ocular.

Lavar imediata e continuamente com água corrente durante 15 minutos. Consultar o médico.

Ingestão

Não induzir o vômito. Chamar um médico e/ou transportar imediatamente para um serviço de emergência médica. Não dar nada por via oral. Lavar a boca com água (não engolir).

Nota para o médico

Os componentes deste produto são irritantes respiratórios bem como potenciais sensibilizadores respiratórios. O tratamento é essencialmente sintomático para irritação primária ou broncospasmos. As pessoas expostas deverão ficar sob observação durante um mínimo de 48 horas devido a poderem apresentar efeitos retardados.

Excessive exposure may aggravate preexisting asthma and other respiratory disorders (eg. emphysema, bronchitis, reactive airways dysfunction syndrome).

5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS**Meios de extinção**

Dióxido de carbono. Pó químico. Espuma proteínica. Espuma anti-álcool. Se utilizar água, terá de ser pulverizada sómente em grandes quantidades (ver Secção 10, ESTABILIDADE e REACTIVIDADE).

Meios de extinção a evitar

Água em pequenas quantidades.

Produtos de combustão perigosos.

Produtos resultantes de uma combustão de risco incluem entre outros: Óxidos de azoto. Óxidos de carbono. Cianeto de hidrogénio.

FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO

27/2/04

CRUDE MDI-E POLYMERIC

Protecção dos Bombeiros

Usar aparelho autónomo de respiração de pressão positiva e vestuário de protecção de combate a incêndios (incluindo capacete de combate a incêndio, casaco, calças, botas e luvas).

Perigos específicos de incêndio ou explosão

Durante um incêndio, o fumo pode conter o material original para além de compostos tóxicos e/ou irritantes não identificados. A contaminação do isocianato com água pode originar uma pressão perigosa dentro de contentores fechados ao gerar-se dióxido de carbono. Contentores podem rebentar caso sejam sobreaquecidos. Não descarregue água de apagar incêndio para regatos, rios ou lagos.

Métodos específicos de combate ao incêndio.

Pessoal que se encontra no local a favor do vento deve ser evacuado.

6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS**Precauções pessoais**

Evacuar o pessoal desnecessário da área. Apenas pessoal treinado e com equipamento de protecção pessoal adequado deverá ser envolvido nas operações de limpeza. O equipamento de protecção respiratória deve ser de ar respirável, do tipo autónomo, e de pressão positiva. Utilizar equipamento de protecção pessoal adequado e consultar a Secção 8, Controlo de Exposições/ Protecção Pessoal.

PRECAUÇÕES AMBIENTAIS

Evite um maior derrame. Prevenir a entrada em esgotos e drenos. Caso o produto entre em esgostos ou em condutas, deverá ser bombado para dentro de um contentor coberto e ventilado; a cobertura deverá ficar colocada de uma forma solta sobre o contentor e não herméticamente tapado. Colocar em local bem ventilado. Poderá haver necessidade de chamar auxílio de emergência durante a operação de limpeza.

Métodos de limpeza

Uma reserva de descontaminante apropriado deve estar sempre disponível. Conter e cobrir o derrame com descontaminante, terra ou areia húmida e deixar reagir durante pelo menos 30 minutos. Utilizando uma pá, recolher os resíduos num bidão aberto e transportar para posterior descontaminação se necessário. Lavar bem a área com água e inspeccionar. Verificar se existem ainda vapores na atmosfera e confirmar condições seguras de trabalho antes de autorizar o pessoal a voltar à área. Soluções decontaminantes adequadas:

Formulação 1: Carbonato de Sódio 5-10%, detergente líquido 0,2-2%, água para perfazer os 100%.

Formulação 2: Solução concentrada de amónia 3-8%, detergente líquido 0,2-2%, água para perfazer os 100%. Em caso de utilização de amónia, efectuar uma boa ventilação para evitar exposição aos vapores.

FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO

27/2/04

CRUDE MDI-E POLYMERIC

7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

Evite o contacto deste produto com água durante o manuseamento e armazenagem.

Manuseamento

Produtos à base de diisocianatos tais como o MDI ou TDI devem ser sempre usados em áreas bem ventiladas e com extracção localizada apropriada, de forma a que o Limite de Exposição Ocupacional nunca seja excedido. Recomenda-se que a concentração de diisocianatos no ar seja verificada com intervalos regulares. Manter o equipamento limpo. Utilizar recipientes e ferramenta descartáveis sempre que possível. Não coma, beba ou fume na área de trabalho.

Armazenagem

Armazenar em local seco. Os produtos à base de diisocianatos tais como MDI e TDI reagem com água libertando dióxido de carbono, que pode levar a uma pressão excessiva em contentores fechados e formar polímeros insolúveis que podem bloquear tubos, válvulas, etc. O contacto de cobre ou ligas com cobre e superfícies galvanizadas deve ser evitado e válvulas, etc, feitas destes materiais não devem ser utilizadas em equipamento para a armazenagem e manuseamento de diisocianatos. Recomenda-se de que em aço inox ou aço macio deve ser usado um revestimento apropriado de acordo com o padrão do grupo III de embalagem. Não armazenar em contentores abertos. Tambores perfurados ou danificados devem ser esvaziados e disporem-se apropriadamente.

- Temperatura de Armazenagem e Durabilidade

Ver também folha técnica.

8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO / PROTECÇÃO INDIVIDUAL

Valores limites de exposição

Os Limites de Exposição Ocupacional (OEL) para MDI foram estabelecidos na maioria dos países, entre 5 e 20 ppb. O MDI pode conter vestígios de fenilisocianato. As linhas de orientação nacionais em limites de emissão para substâncias voláteis devem ser observadas para a descarga de ar expelido contendo vapores deste produto.

Control de Engenharia

Controle de engenharia deverá ser instalado e monitorizado regularmente a fim de minimizar a exposição a vapor/ aerosol. Os sistemas de escape devem ser específicos às condições do local de trabalho; o ar deve ser afastado da fonte que gera vapor bem como da pessoa que trabalha nesse local. O odor e irritação deste material são inadequados para avisar de excesso de exposição.

Equipamento de Protecção Pessoal

FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO

27/2/04

CRUDE MDI-E POLYMERIC

Protecção Respiratória

Os níveis atmosféricos devem ser mantidos abaixo dos limites de exposição ocupacional. Quando protecção respiratória for necessária para certas operações, utilizar uma máscara purificadora de ar aprovada e que cubra inteiramente a face. A máscara deve conter um filtro absorvente de vapores orgânicos e de partículas. Para operações tais como pulverização e outras condições tais como emergências onde o limite de exposição pode ser largamente excedido, deve-se utilizar equipamento respiratório aprovado e de pressão positiva.

Protecção da pele

Usar fato macaco, botas, avental e luvas.

Dados de testes de permeabilidade indicam que os seguintes materiais de vestuário de protecção pessoal são eficazes: Borracha de butilo. Neopreno. Borracha de nitrilo/butadieno. Polietileno laminado. Depois do trabalho e antes de comer, beber ou fumar lave-se cuidadosamente com sabão e água. O vestuário contaminado deve ser lavado e/ou limpo a seco antes de ser reutilizado. Artigos que não podem ser descontaminados, tais como sapatos, cintos e correias de relógio, devem ser removidos e destruídos.

Protecção dos olhos/face

Utilize óculos panorâmico.

9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

Os valores registados são típicos de produtos de base MDI e podem variar um pouco de produto para produto.

Aparência	: líquido viscoso
Cor	: âmbar escuro
Odor	: ligeiramente mofento
Densidade	: 1.2 g/cm ³ (25 graus C)
Densidade rel. vapor (ar=1)	: aprox. 8
Pressão de vapor	: <0.00001 mmHg (20 graus C)
Ponto de congelamento/limite	: não disponível
Ponto de ebulição/limite	: >200 graus C (decompõe-se)
Solubilidade na água	: insolúvel, reages, evolução de CO ₂
LogP (octanol/água)	: reage com água e octanol
pH	: não aplicável
Ponto de inflamação	: >200 graus C (DIN 51758)
Temp. de auto-ignição	: >400 graus C
Propriedades explosivas	: não aplicável
Inflamabilidade-LFL	: não aplicável
Inflamabilidade-UFL	: não aplicável
Viscosidade	: 35-65 mPa.s (25 graus C)

FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO

27/2/04

CRUDE MDI-E POLYMERIC

10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE**Estabilidade Química**

Estável nas condições de armazenagem recomendadas, ver Secção 7, Armazenagem.

Condições a evitar

Calor excessivo. O produto pode decompôr-se a temperaturas elevadas.

Matérias a evitar

Ácidos. Alcoóis. Aminas. Bases. Agentes oxidantes fortes. Água. Metais galvanizados. Cobre e suas ligas.

Reactividade

Produtos à base de isocianatos tais como MDI e TDI, reagem com muitos materiais como as bases (ex. soda caustica), amónia, aminas primárias e secundárias, álcoois, água e ácidos que libertam calor.

Progressivamente a reacção passa a ser mais vigorosa e pode ser violenta a temperaturas mais elevadas se a miscibilidade dos parceiros de reacção ser boa ou é suportada agitando ou na presença de solventes.

Produtos à base de isocianatos tais como MDI e TDI, são insolúveis e mais densos que a água e afundam mas reagem lentamente na "interface". Uma camada sólida de poliureia insolúvel forma-se na água libertando gás de dióxido de carbono.

11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA**Toxicidade aguda**

Exposição de curta duração (15 minutos).

Ingestão

A toxicidade de uma única dose oral é baixa. A dose oral (DL50) para ratos é de >2000 mg/kg. A ingestão pode causar irritação gastrointestinal.

Contacto com os olhos

Pode causar irritação moderada nos olhos. Pode causar lesão muito leve na córnea.

Contacto com a pele

De acordo com a experiência humana, o material pode causar irritação ligeira a moderada. Pode manchar a pele. A dose letal DL50 por via cutânea em coelhos é de >2000 mg/kg.

FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO

27/2/04

CRUDE MDI-E POLYMERIC

Inalação

O valor de LC50 referente a 4 horas de exposição é 490 mg/m³ (aerosol). O aerosol respirável produzido experimentalmente tinha um diâmetro aerodinâmico de menos de 5 microns de diâmetro. O vapor e o aerosol pode causar irritação severa às vias respiratórias com uma sensação de ardume no nariz e garganta. Exposições elevadas podem originar inflamação no tecido pulmonar e líquido nos pulmões. Concentrações reduzidas em pessoas hiper-sensíveis podem dar origem a broncoconstricções (sintomas de asma). Os efeitos podem ser retardados.

Exposição repetida e de longa duração.**Sensibilização respiratória.**

Pode causar sensibilização por inalação. Uma exposição crónica por inalação pode resultar numa redução permanente da função pulmonar.

Contacto com a pele

Pode causar em contacto com a pele hipersensibilização. Estudos em animais provou que o contacto da pele com os diisocianatos pode influenciar uma sensibilização respiratória.

Carcinogenicidade

Ratazanas tem sido expostas durante dois anos a um aerosol respirável de MDI polimérico produzido experimentalmente, que resultou numa irritação pulmonar crónica em concentrações elevadas. A irritação prolongada resultou na formação de tumores nos pulmões numa pequena porção de ratazanas expostas a 6 mg/m³ cúbico. Não houve tumores a 1 mg/m³ cúbico e nenhum efeito a 0.2 mg/m³ cúbico. Na ausência de exposição elevada e prolongada que resulta numa irritação crónica e lesão pulmonar, é muito improvável que ocorram tumores; contudo, estes resultados reforçam a necessidade de seguir as precauções de segurança recomendadas e o limite de exposição ocupacional no manuseamento de produtos à base de MDI. A experiência industrial com humanos não tem mostrado qualquer relação entre a exposição a produtos à base de MDI e o desenvolvimento de cancro.

Efeitos no Desenvolvimento/Reprodução.

Não causou defeitos congénitos em animais de laboratório; outros efeitos no feto ocorreram sómente com doses tóxicas para a mãe.

12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

A medida da ecotoxicidade é de que o produto hidrolizado, geralmente aumenta as condições ao máximo de produção de espécies solúveis.

Mobilidade e potencialidade de bioacumulação.

Espera-se que movimento no meio ambiente seja limitado pela formação de polímeros insolúveis. Extração da água para octanol não é aplicável. No meio aquoso ocorre a formação de poliureias insolúveis e biológica e quimicamente inertes. Não se espera volatilização apreciável da água para o ar. Por analogia com o TDI, espera-se que o mecanismo de destruição predominante no ar seja o ataque radical OH.

FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO

27/2/04

CRUDE MDI-E POLYMERIC

Degradação

Estima-se que a biodegradação de poliureias sob condições de laboratório estáticas seja baixa. A conversão em produtos solúveis incluindo o diamino-difenilmetano (MDA), é muito baixa em ótimas condições de teste em laboratório verificando-se uma boa dispersão e uma baixa concentração.

Toxicidade aquática.

Não se espera que o material seja classificável como perigoso para organismos aquáticos (LC50/EC50/IC50 maior que 100 mg/L nas espécies mais sensíveis).

Outra informação

O LC50 de 14 dias na minhoca *Eisena foetida* é mg/kg.

13. QUESTÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO**Tratamento de resíduos**

A geração de desperdício deverá ser evitada ou minimizada onde possível. A incineração em condições aprovadas e controladas utilizando incineradores adequados ou projectados para tratamento de desperdícios químicos perigosos, é o método preferido para tratamento de resíduos. Pequenas quantidades de resíduos poderão ser pré-tratadas, por exemplo com poliol, para neutralizar antes do tratamento. Os tambores vazios devem ser descontaminados (ver Secção 6) e perfurados, destruídos ou entregues a uma firma de recuperação de tambores aprovada. A disposição deverá ser de acordo com as Directivas do Conselho 91/689/EEC e 94/62/EC bem como da legislação local, estado ou nacional.

14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE**Estrada & C. de Ferro**

Nome para o transporte:

Camião/C. de Ferro - ADR/RID Carregado: -

Etiqueta :

Classification Code :

Grupo de Embalagem :

Código Kemler : -

No UN

: -

Ficha de Segurança No CEFIC :

O material não é classificado para transporte por via marítima.

Material não é classificado para transporte por via aérea.

Observações: O produto só é classificado para transporte a granel por barcaça.

FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO

27/2/04

CRUDE MDI-E POLYMERIC

15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO.**Classificação da CE e Informação para o Utilizador:**

Classificação de acordo com a directiva 67/548/EEC (Dangerous Substances Directives).

Símbolo de Perigo:	Xn - Nocivo
Frases de risco:	Nocivo por inalação (R20). Irritante para os olhos, vias respiratorias e pele (R36/37/38). Pode causar sensibilização por inalação e em contacto com a pele (R42/43).
Frases de segurança:	Não respirar os vapores/gases/fumos/aerossois (S23). Usar vestuário de protecção e luvas adequadas (S36/37). Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rotulo) (S45).
Nome do produto químico:	Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate, isomers (1) and homologues (2), blending of (1) and (2) (PMDI)
Observações:	Contém isocianatos. Ver informação fornecida pelo fabricante.

16. OUTRAS INFORMAÇÕES

Luvas de protecção devem ser utilizadas quando manusear produtos em poliuretano acabados de fazer a fim de evitar que pequenas quantidades de materiais residuais entem em contacto com a pele, alguns dos quais podem ser perigosos quando em contacto com a pele.

Frases de risco na Seccao 2

R20 - Perigoso por inalação.

R36/37/38 - Irritante para os olhos, sistema respiratório e para a pele.

R42/43 - Pode causar sensibilização por inalação e contacto com a pele.

NOTA:

Toda esta informação é dada de boa fé e baseada no nosso melhor conhecimento, não constituindo compromisso expresso ou implícito.

PAGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

Product Information



VORANATE M 229

Low Viscosity Liquid Polymethylene Polyphenylisocyanate

Description

VORANATE[®] M 229 is a dark-brown, low viscosity liquid polymethylene polyphenylisocyanate, MDI, with an average functionality⁽¹⁾ of 2.7.

Applications

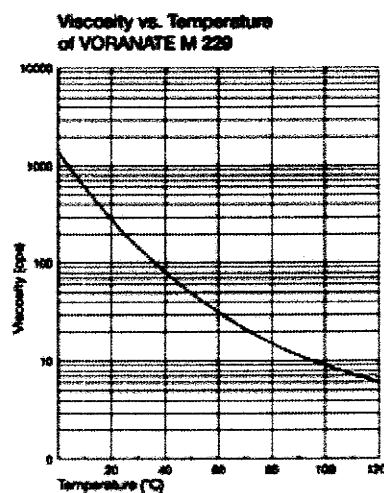
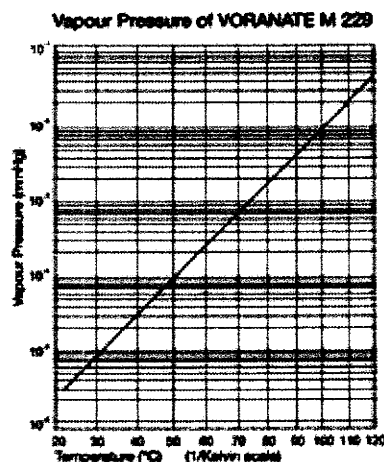
VORANATE M 229 has been developed to produce light coloured rigid foams which provide excellent flow into complex shaped moulds. As such it is especially useful for rigid PU

foams used in appliance insulation and for the manufacture of discontinuous panels. It may also be used in semi-rigid foams.

Typical Analysis	
Isocyanate equivalent	135
Isocyanate content, %	31.1
Acidity, % as HCl	0.02
Viscosity at 25 °C, mPa.s	190

Typical Physical Properties	
Average molecular weight	340-380
Functionality	2.7
Physical state at 25 °C	liquid
Colour	dark-brown
Density at 25 °C, g/ml	1.23
Vapour pressure at 25 °C, mmHg	<10 ⁻⁸
Boiling point, °C	polymerises and decomposes at about 230 °C with evolution of CO ₂
Flash point DIN 51758 (Pensky Martens Closed Cup), °C	220
Specific heat capacity, kJ/(kgK)	1.80
Thermal conductivity, W/(m.K)	0.13
Coefficient of cubic expansion, 1/K	0.0008
Shelf life ⁽²⁾	6 months
Typical viscosity growth, mPa.s/mo. at 20 °C	5-10

(1) Not true functionality, but typifies expected cross-link densities in end use.
 (2) Under recommended handling conditions.



[®]Trademark of The Dow Chemical Company

See "Handling and Storage" next page

Handling and Storage

Store in a dry place at 15 to 35 °C

Keep container closed as moisture contamination will induce an exothermic reaction with evolution of CO₂ which may cause dangerous pressure generation.

Caution

Polyurethanes or polyisocyanurates produced from this product may present a fire risk in certain applications if exposed to fire and/or excessive heat, e.g. welding and cutting torches, in the presence of oxygen or air.

Drum Storage

VORANATE M 229 will react when exposed to atmospheric moisture.

Where drums are to be partially emptied, it is recommended that a calcium chloride-filled dryer tube be used in the air bleed opening. Should VORANATE M 229 be exposed to moisture, a skin will develop on its surface similar to that found on paint. Normally, however, the remaining liquid VORANATE M 229 under the skin may be used without formulation changes.

Due to an exponential change in viscosity at low temperatures,

VORANATE M 229 should be stored at temperatures above 15 °C to facilitate pouring.

At temperatures below 15 °C, a partial crystallisation of VORANATE M 229 may occur. The crystallised material can be remelted at 50 °C to 70 °C.

For detailed procedures consult your nearest Dow sales office.

Bulk Storage

Construction material for tanks, lines, pumps, etc. can be mild steel for storage at temperatures up to 35 °C.

Series 300 stainless steel or stainless cladding is recommended for storage at temperatures above 35 °C.

Transfer pumps should contain a stainless steel shaft with mechanical seals. Packed glands can leak sufficiently to cause reaction with moisture and subsequent scoring of the pump shaft by the formed ureas. Only low temperature heating media should be used in tank jackets or coils unless adequate circulation or agitation of VORANATE M 229 is maintained. A slight positive pressure using dry inert gas (-40 °C dew point) must be maintained over stored VORANATE M 229 to prevent solids formation that can occur in the presence of atmospheric moisture.

Safety Considerations

Safety Data Sheet [SDS] for VORANATE M 229 isocyanate is available from The Dow Chemical Company. SDS is provided to help customers satisfy their own handling, safety and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS sheets are updated regularly. Therefore, please request and review the most current SDS before handling or using any product. Copies of the SDS are available on request through your nearest Dow Sales office.

Toxicity

Harmful by inhalation. Irritating to eyes, respiratory system and skin. May cause sensitisation by inhalation and skin contact. Avoid breathing vapour or mist. Use with adequate ventilation. Avoid contact with eyes, skin, or clothing. Always wear chemical goggles. Wear a mask or respirator of a type approved by local government and public bodies. If handled indoors, provide mechanical exhaust ventilation. During spray operations, airline masks or positive pressure hose masks should be worn because of the high concentration of isocyanate mist in the atmosphere. OELs (Occupational Exposure Limits) have been set for MDI in most countries. The atmospheric levels should be maintained below the exposure guidelines. Wear protective clothing, overalls, boots, apron and gloves.

Fire

Isocyanates will burn but do not ignite easily. In the event of a fire, toxic vapours and decomposed material are likely to be present. Suitable fire extinguishing agents include water fog, carbon dioxide, or dry chemical powder. All fire fighters should be equipped with protective clothing and a positive pressure, self-contained breathing apparatus. Drums of isocyanate involved in a fire should be sprayed with water to minimise the risk of rupture. However, water contamination in a closed container or a confined area is to be avoided due to exothermic CO₂ evolution upon water contamination.

Spills

In case of spills, evacuate and ventilate the spill area. Only properly trained and protected personnel should be involved in the spill clean-up and waste disposal operations. Spills can be covered with a commercial absorbent or sand, shoveled into open, properly labeled containers and removed from the work area for decontamination. A suitable decontaminant solution is described in the SDS, section 6. Waste disposal of isocyanates should always be in accordance with national and local regulations.

First Aid Procedure

Inhalation: Remove to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, oxygen should be administered by qualified personnel. Call a physician or transport to a medical facility. Obtain medical attention immediately. Effects may be delayed.

Skin contact: Remove material from skin immediately by washing with soap and plenty of water (warm water is preferable if readily available).

Remove contaminated clothing and shoes while washing. Seek prompt medical attention if irritation persists.
Eye contact: Flush eyes with water for at least 15 minutes. Get prompt medical attention.

Ingestion: Do not induce vomiting if swallowed. Immediately call a physician who will decide on need and method for emptying the stomach.

Customer Notice

Dow encourages its customers to review their applications of Dow products from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure that Dow products are not used in ways for which they were not intended or tested, Dow personnel are willing to assist in dealing with ecological and product safety considerations. Your Dow representative can arrange the proper contacts.

NOTICE: The information and data contained herein do not constitute sales specifications. The product properties may be changed without notice. No liability, warranty or guarantee of product performance is created by this document. It is the Buyer's responsibility to determine whether Dow products are appropriate for Buyer's use and to ensure that Buyer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. No freedom from any patents or other industrial or intellectual property rights is granted or to be inferred. (September 2000)



We don't succeed unless you do.

Trademark of The Dow Chemical Company
Page 3 of 3

Form No. 109-50101-0900MJ
CH 381-002-E-0900R

PAGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

HUNTSMAN
Polyurethanes

Data sheet S 1.2.0

'Suprasec'

5025

Ex Suprasec DNR

Suprasec® 5025, polymeric diphenylmethane diisocyanate (MDI), is a clear brown liquid. The product contains some high functionality isocyanates and has an average functionality of 2.7.

'Suprasec' 5025 is recommended for use in the manufacture of coatings, adhesives and elastomers. This product, of high functionality and low viscosity, is ideally suited for use in one- and two-component systems.

Polyurethanes based on 'Suprasec' 5025 are used in a wide variety of applications including:

- spray protective coatings, industrial floor coatings, underbody coatings, primers
- shoe sole-, wood- and construction adhesives, adhesives for general industrial use and laminate adhesives for the panel industry
- soil stabilisation, hydro-active grout
- encapsulants
- elastomers

Typical properties

Product	'Suprasec' 5025
Appearance	Clear brown liquid, F F E M. (a)
Specific gravity at 25°C	1.23
Viscosity at 25°C, mPa s	180 - 240
Isocyanate (NCO) value (b), % by wt NCO groups (group wt = 42)	31.0
Functionality	2.7
Flash point (c), °C	230
Fire point (c), °C	245
Iron content, ppm	0 - 7

(a) Free from Ethaneous Matter
(b) Isocyanate value corrected for hydrolysable isocyanate
(c) Cleveland Cup, ASTM Method D92

HUNTSMAN

Polyurethanes



This information sheet has been developed as a separate part of the Adhesives, Coatings and Elastomers information manual.

Refer the information and recommendations of this publication and to the text of our knowledge information and technical sheets of the line of the publication 'HUNTSMAN POLYURETHANES' (PU 181-15E) and 'HUNTSMAN A WETBONDING FLEXIBLE POLYURETHANES' (PU 193-1E) in all cases. It is the responsibility of users to determine the applicability of each information to the suitability of its product for their own particular application. The user of any information hereby recommended in this publication is subject to the general terms and conditions of the contract between the user and the manufacturer.

This sheet is a registered trademark of Huntsman Corporation, LLC. The name is registered in several countries and there may be other requirements in all countries.

Copyright © 2011 Huntsman Corporation, LLC. All rights reserved.

This article is intended as an advisory article. Users should always consult the manufacturer's

Storage and handling recommendations

Containers of 'Suprasec' 5025 should be kept properly closed and stored indoors in a well-ventilated area under normal factory conditions.

Storage at room temperature (20 – 30°C) provides a convenient viscosity for handling. Storage at low temperature is not recommended because it may lead to some crystallisation; this material must therefore be protected from frost. If under abnormal storage conditions (below 0°C) some crystallisation does occur, the material should be melted according to the procedures given in the publication PU 181-15E. Storage at temperatures above 50°C is not recommended since this can lead to the formation of insoluble solids and also increases the rate of viscosity increase on extended storage. To minimise insoluble dimer formation the storage temperature and duration of storage must be carefully controlled.

The product must be protected from water ingress and atmospheric moisture; containers should be resealed carefully after each sampling.

The reaction of isocyanate with water leads to the formation of insoluble ureas and carbon dioxide gas which can result in pressure build-up in closed containers; containers used for 'Suprasec' 5025 must therefore be absolutely dry.

Under the recommended storage conditions, and in properly sealed containers, i.e. drums, cans, etc., but not bulk storage vessels, liquid 'Suprasec' 5025 has a storage life of 9 months at the customer.

The precautions necessary when handling 'Suprasec' 5025, i.e. MDI, and the decontamination procedures recommended to be used in case of spillage are described fully in the publication PU 193-1E, *MDI-based compositions: hazards and safe-handling procedures*.

Recommended melting procedures

Should it prove necessary to melt 'Suprasec' 5025, procedures are given in the publication PU 181-15E.

Recommended melting procedures for MDI-based isocyanates.

Health and safety advice

The appropriate health and safety advice can be found in the safety data sheet for 'Suprasec' 5025, which is available on request.

All users of 'Suprasec' 5025 are advised to read the publication PU 193-1E, *MDI-based compositions: hazards and safe-handling procedures*.

Product Information Sheet



Technical Information

Polyurethanes Business Group

Page 1 of 3

DESMODUR[®] 44V20 L

GENERAL PROPERTIES AND APPLICATIONS

Desmodur 44V20 L is a liquid, dark brown mixture of diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI) with isomers and homologues of higher functionality. It is used in conjunction with polyols to produce rigid polyurethane foams.

SAMPLING

Exposure to moisture must be prevented when taking product samples.

SPECIFICATION

<u>Property</u>	<u>Required value</u>	<u>Units</u>	<u>Test method</u>
NCO content	31,5 ± 1,0	% by wt.	2011-0248603-94
Viscosity at 25 °C ^{*)}	200 ± 40	mPa · s	2011-0313703-95
Acidity	< 200	ppm HCl	2011-0461101-94

*) Lengthy storage can lead to an increase in the viscosity of Desmodur 44V20 L, although in our experience this has no adverse effect on the processing properties of the product.

TYPICAL PROPERTIES

<u>Property</u>	<u>Value</u>	<u>Units</u>	<u>Test method</u>
Total chlorine content	< 4000	ppm	2301-0132703-95
Phenyl isocyanate content	< 50	ppm	2011-0489801-95
Specific heat (Cp)	approx. 1,51	kJ/kgK	
Coefficient of thermal expansion	6,59 · 10 ⁻⁴	K ⁻¹	

Further information concerning physical and chemical properties can be found in the safety data sheet.

PACKAGING

Drums, IBCs, tank containers and tank wagons

Order no.: PU 51204E
Edition no.: 3
Date issued: 01.04.1995

Our technical advice - whether verbal, in writing or by way of trials - is given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. It does not release you from the obligation to test the products supplied by us as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of the products are beyond our control and, therefore, entirely your own

responsibility. Should, in spite of this, liability be established for any damage, it will be limited to the value of the goods delivered by us and used by you. We will, of course, provide products of consistent quality within the scope of our General Conditions of Sale and Delivery.

DESMODUR 44V20 L

STORAGE

Recommended storage temperature: + 10 to + 30 °C.
Storage stability (ex works): 6 months if stored in moisture-tight drums.

DIRECTIONS FOR PROCESSING

Desmodur 44V20 L may undergo partial crystallization at temperatures below 0 °C. The product can, however, be brought back into the liquid state by heating the entire contents of the drum for a short time to a maximum of 70 °C, although this may lead to an increase in the solids content.

Drums - including empty ones - should always be kept tightly sealed. The product should never be allowed to come into contact with water, which reacts with Desmodur 44V20 L to form polyureas and carbon dioxide. Contact with water in any form (damp drums, solvents containing water, moist air) must be prevented not only during storage, but also when removing material from drums and during processing. Failure to do so may lead to a dangerous build-up of pressure in tanks and drums due to the generation of carbon dioxide. In addition, polyureas forming in Desmodur 44V20 L can cause solids to separate out, leading to blockages in the filters, pumps and pipelines of the processing equipment and resulting in production problems.

HANDLING PRECAUTIONS

Desmodur 44V20 L is a mixture of diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI) isomers with a specific content of homologues of higher functionality. At 20 °C MDI has a vapour pressure of less than 10^{-5} mbar. Due to the production method used, isocyanates based on MDI always contain phenyl isocyanate (max. 50 ppm), but this has practically no effect on the toxicological properties of Desmodur 44V20 L.

MDI is classified as a dangerous substance and requires a hazard warning label. It must be handled with care.

An occupational exposure limit has been set which defines the maximum permissible workplace concentration, in the form of gas, vapour or airborne particulates, of a specific chemical or chemicals contained in Desmodur 44V20 L. Details of the current occupational exposure limit, which is subject to constant review, are given in the Safety Data Sheet accompanying the product.

The degree of risk depends mainly on the quantities of isocyanate vapours and aerosols released when Desmodur 44V20 L is processed.

No problems arise when Desmodur 44V20 L is poured at 20 to 25 °C, provided this is done in a well ventilated area. It is however essential to provide adequate exhaust ventilation at each workplace, with the air being drawn away from the personnel handling the product. Exhaust equipment should be periodically checked.

Ventilation is particularly important if Desmodur 44V20 L or reaction mixtures containing Desmodur 44V20 L are sprayed, heated or processed at temperatures above 25 °C, since there is then a risk that the occupational exposure limit may be exceeded.

Vapours and aerosols of Desmodur 44V20 L (the latter being formed during spray application or when cleaning mixing heads with an air blast) cause irritation to the eyes and the mucous membranes of the nose, throat and lungs, and may lead to hypersensitivity reactions. Inhalation should therefore be avoided.

Safety goggles, impermeable protective gloves and overalls fastened at neck and wrist should always be worn when handling Desmodur 44V20 L.

Splashes of Desmodur 44V20 L in the eyes should be removed immediately by careful flushing with copious amounts of water. Medical attention should then be obtained.

DESMODUR 44V20 L

Splashes on the skin should be wiped off immediately, after which the contaminated areas should be thoroughly washed with soap and water. A barrier cream* should then be applied.

Contaminated clothing should be removed immediately to prevent further skin contact.

Desmodur 44V20 L should be kept away from food, drink and tobacco.

Further technical information relating to safety can be found in the Safety Data Sheet.

* e.g. Stokolor[®], Sikko-Emulsion[®], Anziti L[®] (Suppliers: Chemische Fabrik Stockhausen, D-47829 Krefeld, Germany)
Sikcoderm[®] F (Suppliers: Bayer AG, D-51368 Leverkusen, Germany)

PAGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

Lupranat® M 20 S**Technical Data Sheet**

Page: 1 of 3
 Version: 02
 Edition: 05.03

Chemical nature

Lupranat M20 S is a solvent-free product based on 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) containing oligomers of high functionality and isomers. The average functionality is 2.7.

Applications

Lupranat M20 S is principally used for the manufacture of insulating foams and higher density rigid foams. It is also used for the production of semi-rigid foams in the automotive industry and sound insulation as well as for packaging foams, casting materials, binders and adhesives.

Typical properties

Appearance:	brown liquid		
NCO-content	31.8	g/100 g	ASTM D 5155-96 A
Acidity as HCl	150	mg/kg	ASTM D 1638-74
Viscosity at 25 °C*	210	mPa·s	DIN 53 018
Density at 25 °C	1.23	g/cm ³	DIN 51 757
Specific heat at 20 °C	1.4	kJ/(kg · K)	
at 80 °C	1.6	kJ/(kg · K)	

* at delivery

Delivery

The delivery is by road tankers, in containers containing 1000 l and in non-returnable drums. If delivered in road tankers, temperature during transport should be maintained between 20 °C and 40 °C. If delivered in drums, extreme cold shocks and storing in direct sunlight should be avoided.

Elastogran**BASF Group**

Lupranat® M 20 S**Technical Data Sheet**

Page: 2 of 3
Version: 02
Edition: 05.03

Storage

Lupranat M20 S must be protected from moisture. The ideal storage temperature is 20 to 25 °C. Under these conditions and when moisture is excluded, the shelf life of Lupranat M 20 S is at least six months. Drums must be kept airtight. In storage tanks the product should be kept under a dry nitrogen blanket.

Longer storage leads to a lasting increase of viscosity depending on the temperature. In extreme cases a precipitate may form which will not be removed by heating.

If the product becomes cold the viscosity will increase. This may lead to problems in processing. Storage for longer periods below 0 °C can lead to partial crystallisation.

Crystallised material must be melted out immediately by short term heating. The product temperature must not exceed 70 °C. Localised overheating must be avoided, as Lupranat M20 S will decompose with the formation of gas at temperatures above 230 °C. Rolling of the drums in a hot air oven is the recommended method of dissolving the crystals. After melting out, the contents of the drum must be thoroughly mixed.

Safety advice and environmental protection

Labelling, transportation, storage, processing, waste treatment and disposal must comply with national regulations.

Occupational exposure limits are to be observed.

Lupranat M20 S is classified as harmful by inhalation. It is irritating to the eyes, respiratory system and skin. It may cause sensitisation by inhalation and skin contact.

Before processing the product we recommend reading the safety data sheet. For further information consult our Technical Information leaflet "Safety and Precautionary Measures for the Processing of Polyurethane Systems".

In order to avoid accidents the residual product in the drums must be handled with care. Any water or moisture which is allowed to enter the drum will react with Lupranat M20 S and release carbon dioxide. Unless action is taken to prevent moisture entry or gas entrapment, the drums will become pressurized and could rupture.

Elastogran

BASF Group

Lupranat® M 20 S**Technical Data Sheet**

Page: 3 of 3
 Version: 02
 Edition: 05.03

If it is intended to use Elastogran materials for the manufacture of toys or consumer goods (e. g. products which will come into contact with foodstuffs or with the skin) or medical products, national and international regulations have to be observed. Where no regulations exist, consumer goods or medical products must at least comply with European legislation. We recommend contacting our Sales and our Ecology and Product Safety departments.

Disposal of drums

Residues of MDI remaining in drums must be neutralized. Information on disposal is given in our Technical Information „Safety and Precautionary Measures for the Processing of Polyurethane Systems“. Please contact our local agencies for further information on national disposal regulations.

® = registered trade mark of Elastogran

The statements in this publication are based on our present technical knowledge and experience. They do not relieve the processor from the necessity of carrying out his own tests and experiments, since processing and application of our products can influence results in so many ways; neither do they imply any legally binding assurance of certain properties or of suitability for a specific purpose. Any proprietary rights should be respected.

Elastogran GmbH
 Postfach 11 40
 49440 Lemförde
 Deutschland
 Telefon: (0 54 43) 12-28 30
 Telefon: (0 54 43) 12-27 90
 Telefax: (0 54 43) 12-20 20



BASF Group

PAGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

A 2.2 – Ficha técnica do EMOG:



FICHE DE DONNEES DE SECURITE
Conforme à la norme AFNOR T 01-102

NOM DU PRODUIT CHIMIQUE : ESTER METHYLIQUE DE TOURNESOL

Date : 28/06/99

p. 1 sur 5

1. IDENTIFICATION DU PRODUIT ET DE LA SOCIETE

- nom du produit : ESTER METHYLIQUE DE TOURNESOL

- nom fournisseur : DIESTER INDUSTRIE

- adresse : 12, Avenue George V tél : 01 40 69 48 35
75008 PARIS fax : 01 40 69 49 12

2. COMPOSITION/INFORMATION SUR LES COMPOSANTS

- substance : Ester méthylique d'huile de tournesol
- nom chimique usuel (ou/et nom générique) : ester méthylique d'huile de tournesol
- numéro CAS : 68919-54-0
- constituants contribuant aux dangers : aucun

3. IDENTIFICATION DES DANGERS

- principaux dangers du produit : aucun dans des conditions normales d'utilisation
- risques spécifiques : ce produit n'est pas classé comme « substance dangereuse » selon les critères de la directive 88/379/CEE.

Siège social - 12, avenue George V, 75008 Paris - Tél : [33] 01 40 69 48 35 - Fax : [33] 01 40 69 49 12

SA au capital de 5 000 000 F - RCS Paris B 388 021 156 - Code APE : 515 A - Code TVA CEE : FR 42 388 021 156



NOM DU PRODUIT CHIMIQUE : ESTER METHYLIQUE DE TOURNESOL

Date : 28/06/99

p. 2 sur 5

4. PREMIERS SECOURS

- inhalation : non spécifiquement concerné
- contact avec la peau : rincer abondamment à l'eau courante
- contact avec les yeux : rincer immédiatement à l'eau courante de manière abondante, pendant 15 minutes au moins ; consulter éventuellement un ophtalmologiste
- ingestion : rincer la bouche à l'eau

5. MESURES DE LUTTE CONTRE L'INCENDIE

- moyens d'extinction : mousse, poudre d'extinction anhydride, dioxyde de carbone (CO₂) ; ne pas utiliser de jet d'eau concentré qui pourrait amplifier l'incendie.
- dangers spécifiques résultant de l'exposition au produit en tant que tel, au produit lors de sa combustion, ou aux gaz produits : combustible, mais ne présente pas de risque particulier en cas d'incendie.
- protection des intervenants : protection complète du corps

6. MESURES A PRENDRE EN CAS DE DISPERSION ACCIDENTELLE

- précautions individuelles : non concerné
- précautions pour la protection de l'environnement : ne pas déverser à l'égout et dans les rivières
- mesures de nettoyage : absorber le liquide non récupérable avec de la sciure, du sable ou de la terre et éliminer les matières imprégnées conformément aux prescriptions réglementaires en vigueur

7. MANIPULATION ET STOCKAGE

- Manipulation : ne pas exposer à la chaleur et respecter les règles générales de sécurité et d'hygiène industrielle
- Stockage : stocker à l'écart de toute source d'ignition. Produit pouvant être stocké dans un conteneur en acier ordinaire. Pour garantir la qualité et les propriétés du produit, conserver dans des réservoirs ou emballages bien fermés et à l'abri de l'humidité

FICHE DE DONNEES DE SECURITE, NF T 01 – 102



NOM DU PRODUIT CHIMIQUE : ESTER METHYLIQUE DE TOURNESOL

Date : 28/06/99

p. 3 sur 5

8. CONTROLE DE L'EXPOSITION/PROTECTION INDIVIDUELLE

- Mesures techniques/Paramètres de contrôle spécifique : néant
- Equipements de protection individuelle : produit ne nécessitant pas de mesures spécifiques ou particulières. Respecter les règles générales de protection applicables pour la manipulation des produits chimiques

9. PROPRIETES PHYSIQUES ET TECHNIQUES

- Aspect :
état physique : liquide
couleur : faible jaune
odeur : pratiquement nulle
- valeur du pH : non applicable
- température spécifique de changement d'état physique : > 300°C à pression atmosphérique
- point d'éclair : > 170°C
- caractéristiques d'explosivité : pas d'antécédents connus
- masse volumique (ou densité) : approximativement 0.880g/cm³ à 20°C
- solubilité : soluble dans de nombreux solvants organiques, insoluble dans l'eau

10. STABILITE ET REACTIVITE

- stabilité du produit : produit stable dans les conditions de manipulation et de stockage décrites au point 7
- réactions dangereuses : pas de réactions dangereuses connues dans les conditions normales d'utilisation
- produits de décomposition dangereux : pas d'antécédents connus



NOM DU PRODUIT CHIMIQUE : ESTER METHYLIQUE DE TOURNESOL

Date : 28/06/99

p. 4 sur 5

11. INFORMATIONS TOXICOLOGIQUES

- toxicité orale aiguë : pas de données propres mais par analogie, le produit n'est pas considéré comme présentant un risque particulier par ingestion.
- effets locaux :
 - contact cutané : pas de données propres, mais par analogie, ce produit n'est pas considéré comme irritant pour la peau
 - contact oculaire : idem pour les yeux

12. INFORMATIONS ECOLOGIQUES

- Biodégradabilité : facilement biodégradable (méthode OCDE 301D)
- Toxicité aquatique : pas d'effet sur les daphnies (essai d'immobilisation immédiate – méthode OCDE 202, partie I)

13. CONSIDERATIONS RELATIVES A L'ELIMINATION

- Déchets des résidus
 - * Interdiction de rejet à l'égout et dans les rivières
 - * Peut être incinéré avec les déchets industriels banals en installation autorisée
- Emballages souillés
 - * non concerné



NOM DU PRODUIT CHIMIQUE : ESTER METHYLIQUE DE TOURNESOL

Date : 28/06/99

p. 5 sur 5

14. INFORMATIONS RELATIVES AU TRANSPORT

Aucun danger selon les règlements RID/ADR, GGVS/GGVE, RTMD-R, ADN, IMDG, ICAO-TI/IATA-DGR

15. INFORMATIONS REGLEMENTAIRES

- classification et étiquetage selon les arrêtés fixant les modalités d'élaboration des fiches de données de sécurité :
 - symbole de danger : pas d'obligation d'identification
 - risques particuliers R : non concerné
 - conseils de prudence S : non applicable

16. AUTRES INFORMATIONS

Les informations données dans la présente fiche et les renseignements qu'elle contient sont basés sur l'état actuel de nos connaissances. Ils sont donnés de bonne foi. L'attention des utilisateurs est en outre attirée sur les risques éventuellement encourus lorsqu'un produit est utilisé à d'autres usages que ceux pour lequel il est connu



FICHE DE SPECIFICATIONS PRODUIT ESTER METHYLIQUE DE TOURNESOL

CARACTERISTIQUES	UNITE	SPECIFICATIONS	METHODES D'ANALYSE
Aspect		clair et limpide à 15°C	Méthode visuelle
Masse volumique à 15°C	kg/m ³	0,87 à 0,90	NF EN ISO 12185
Point d'éclair (Pensky Martens)	°C	100 min	NF EN 22719
Teneur en eau	ppm poids	200 max	NF T 60-700
Indice d'acide	mg KOH/g	0,5 max	NF T 60-702
Teneur en ester	% poids	96,5 min	NF T 60-703
Teneur en méthanol	% poids	0,1 max	NF T 60-701
Teneur en monoglycérides	% poids	0,8 max	NF T 60-704
Teneur en glycérine totale (après hydrolyse)	% poids	0,25 max	NF T 60-704

A titre indicatif :

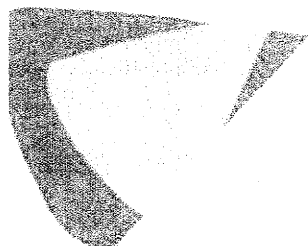
Couleur Lovibond 5 1/4 : Jaune 2 maximum Rouge 1 maximum

Indice d'iode inférieur ou égal à 135

A 2.3 – Fichas técnicas dos tensioactivos ensaiados:

degussa.

creating essentials



TEGOSTAB® B 8450 (Suelas de zapato de poliéster)

TEGOSTAB® B 8450 es un copolímero en bloque de poliéster-polisiloxano que se emplea como agente auxiliar en el proceso de fabricación de suelas de zapato a base de poliéster-poliol.

Propiedades físicas

Aspecto	líquido transparente, incoloro hasta ligeramente amarillento
Peso específico (25 °C)	1,06 – 1,09 g/cm ³
Viscosidad (25 °C)	270 – 370 mPas
Índice pH (solución acuosa al 4%)	6,0 – 8,5
Punto de turbidez (solución acuosa al 4%)	85 – 95 °C
Solubilidad	se disuelve en agua y en componentes de poliéster-poliol

Recomendaciones de almacenamiento

Garantizamos para TEGOSTAB® B 8450 una estabilidad de almacenamiento de como mínimo 12 meses después de la entrega, en los envases cerrados en origen y protegido contra condiciones extremas de la intemperie, especialmente el calor y la humedad.

El punto de solidificación de TEGOSTAB® B 8450 se sitúa algo por encima de 10 °C. Cuando este producto se solidifica a temperaturas bajas en un almacén sin aislamiento, ello no afectará a su eficacia y volverá enseguida a su estado líquido a temperatura ambiente. Como medida de precaución se recomienda hacer rodar el tambor durante breve tiempo para asegurar que el producto quede totalmente homogéneo.

Aplicación

Gracias a su tensioactividad especial TEGOSTAB® B 8450 proporciona, en dosis de 0,1 a 0,5 partes por 100 partes de poliéster-poliol, una distribución muy fina y uniforme de aquellos componentes de materias primas, tales como los diluyentes de cadena diólica, que son normalmente incompatibles entre sí. La distribución homogénea de las materias primas y una estructura celular fina y uniforme resultan esenciales para las características de las suelas de zapato durante el uso diario y el empleo del producto de TEGOSTAB® B 8450 mejora estas propiedades, tales como la estabilidad dimensional, las características de flexión y la firmeza general (Ross Flex)

Envasado

Tambores de hierro de 210 kg

Para información

- sobre la clasificación y el etiquetado de acuerdo con las instrucciones de transporte y la Ley de Control de Sustancias Tóxicas
- sobre medidas protectoras durante el almacenaje y el manipulado
- sobre medidas en caso de accidentes e incendio
- sobre datos toxicológicos y de ecotoxicidad

le remitimos a nuestras Hojas de datos de seguridad.

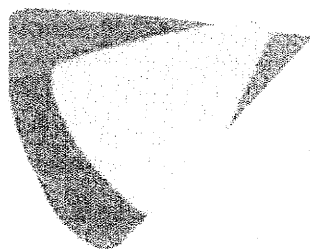
08/2003

Goldschmidt Polyurethane Additives

PAGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

degussa.

creating essentials



TEGOSTAB® BF 2370

Copolimero en bloque de polioxialquilenopolisiloxano que se emplea como estabilizador en la elaboración de espuma en bloque y espuma moldeada flexible de poliuretano.

Propiedades físicas*

Viscosidad (25 °C)	1.150 – 150 mPas
Peso específico (25 °C)	1.05 g/cm ³
Índice pH (solución acuosa al 4%)	10,3
Punto de turbidez (solución acuosa al 4%)	37 °C

Recomendaciones de almacenamiento

Garantizamos para TEGOSTAB® BF 2370 una estabilidad de almacenamiento de como mínimo 6 meses después de la entrega, si el producto se almacena en los envases cerrados en origen y protegido contra los efectos extremos de la intemperie, especialmente contra el calor y la humedad.

El punto de solidificación de TEGOSTAB® BF 2370 es inferior a -20°C. Por esta razón, el almacenamiento a temperaturas bajas en un principio no constituye ningún problema, no obstante, se recomienda atemperar el producto frío a temperatura ambiente antes de emplearlo.

Aplicaciones

TEGOSTAB® BF 2370 es un estabilizador de espuma de actividad media. El margen de elaboración y la actividad de este producto están tan bien equilibrados, que puede usarse tanto para la fabricación de espuma de poliuretano flexible en

bloque como moldeada. Cumple totalmente las elevadas exigencias de la técnica de espuma moldeada con respecto a un amplio margen de elaboración y proporciona el apoyo estabilizador necesario para la elaboración de espuma en bloque con una dosis adecuada y económica.

Estabilización de espuma moldeada con TEGOSTAB® BF 2370

Existen dos razones por las que las formulaciones de espuma moldeada resultan algo difíciles de procesar con respecto a su estabilización. Una de estas razones es la elevada reactividad debida a la utilización de polioles especiales y una temperatura inicial elevada en el molde, así como la forma de la pieza que se produce. Estas piezas contienen a menudo zonas fáciles de estabilizar, ya que la espuma puede subir casi sin encontrar obstáculo, pero también zonas de formas complejas donde la espuma necesita un apoyo estabilizador más fuerte. Para evitar defectos en la espuma provocados por una estabilización excesiva o insuficiente, se tiene que emplear un estabilizador con una gran amplitud de proceso, como lo es TEGOSTAB® BF 2370.

Los siguientes ejemplos nos proporcionan una idea de la actuación y aplicación de TEGOSTAB® BF 2370. Esta formulación estándar se puede emplear también como punto de partida para desarrollos propios.

Goldschmidt Polyurethane Additives

100	Poliol, nº OH 55, tipo activo a causa de los grupos etoxi en la molécula y aprox. Un 50% de grupos OH primarios.
3,80	Agua
1,00	TEGAMINS® PMD
0,11	KOSMOS® 29
44,50	TDI 80

Datos físicos de las espumas resultantes	
Residuo de deformación por compresión según DIN 53572 a un 65 % de compresión a 70°C/22 h	4,0 %
Alargamiento	150,0 %
ILD/25 %	18,1 kg/cm ² 314 cm ²
Rebote de la bola	52 %

TEGOSTAB® BF 2370

El empleo de estabilizadores de espuma con un amplio margen de elaboración resulta ventajoso en la fabricación de espuma en bloque por diversas razones. Permite un control fiable del proceso y la producción de espuma de células abiertas dentro de una gama amplia de distintas reactividades, lo que aporta un grado máximo de flexibilidad en los siguientes casos:

- empleo de distintos tipos de polioles, ya sea por razones de coste o para lograr una combinación específica de propiedades.
- variación de la catálisis para ajustar el tiempo de subida y de curado al equipo específico de cada fábrica

- adaptación de las formulaciones a las necesidades específicas de los procesos de espuma en bloque rectangular.

En todos estos casos TEGOSTAB® BF 2370 proporciona un proceso seguro.

Con respecto a la influencia positiva sobre las propiedades físicas de las espumas producidas, son normalmente válidas las mismas interacciones que se han descrito antes para espuma moldeada.

Una característica adicional de la producción de espuma en bloque es la distribución de las propiedades de la espuma – especialmente la densidad y la dureza – en la toda la sección del bloque. Ha quedado demostrado durante el proceso de elaboración que se logra una distribución más uniforme utilizando un estabilizador de espuma con un amplio margen de elaboración.

La actuación y versatilidad de TEGOSTAB® BF 2370 se demuestran en los siguientes ejemplos de formulaciones.

Resulta obvio que el tiempo de subida se puede variar dentro de un margen muy amplio modificando la catálisis de amina para formulaciones de composiciones muy distintas.

Goldschmidt AG
Goldschmidtstrasse 100 D-45127 Essen/Germany P.O. Box D-45116 Essen
Phone: +49 (201) 173-2229 Fax: +49 (201) 173-1993
polyurethane@degussa.com www.goldschmidt-pu.com

This information and all further technical advice is based on our present knowledge and experience. However, it implies no liability or other legal responsibility on our part, including with regard to existing third party intellectual property rights, especially patent rights. In particular, no warranty, whether express or implied, or guarantee of product properties in the legal sense is intended or implied. We reserve the right to make any changes according to technological progress or further developments. The customer is not released from the obligation to conduct careful inspection and testing of incoming goods. Performance of the product described herein should be verified by testing, which should be carried out only by qualified experts in the sole responsibility of a customer. Reference to trade names used by other companies is neither a recommendation, nor does it imply that similar products could not be used. (Status: May 2003)

Pólitol. número OH 47	100	100	100
TDI 80	38.1	48.3	63.5
Agua	3.0	4.0	5.5
TEGOSTAB® BF 2370	0.8	1.0	1.9
KOSMOS® 29	0.20	0.20	0.35
TEGOAMIN® B 75	0.10 - 0.15	0.1 - 0.2	0.075 - 0.10
Cloruro de metileno	-	-	15
Tiempo de subida (seg.)	106 - 84	93 - 88	87 - 73
Densidad (kg/m ³)	31.5	24.0	13.8

La catálisis de estaño se utiliza frecuentemente como instrumento para hacer que el proceso de producción sea lo suficientemente seguro. Estas modificaciones de la concentración deben, no obstante, tener sólo una influencia mínima sobre la densidad y porosidad de la espuma, tal como queda definido por el llamado margen de octoato estannoso. La actuación de TEGOSTAB® BF 2370 queda representada en el siguiente ejemplo:

Pólitol (número OH 45)	100.0
Agua	4.05
TEGOSTAB® BF2370	1.00
TEGOAMIN® DMEA	0.15
NEM	0.05
KOSMOS®29	x
TDI 80	índice 110

Se han obtenido espumas perfectas sin grietas dentro de una gama del orden de $x = 0.17$ a 0.24 sin cambios importantes de la densidad y estructura de células abiertas. Esto significa que el margen de octoato estannoso que ofrece el producto TEGOSTAB® BF 2370 asciende a aprox. dos veces el de un estabilizador de la misma clase con una actividad más elevada, mientras que en condiciones

de espumación similares la gama de variaciones ascendía a $x = 0.16$ a 0.19 .

Las cifras indicadas en todas las formulaciones antes reseñadas se refieren a partes por peso.

Envasado

Tambores de hierro de 210 kg
 Contenedores de plástico de 1.000 kg

Para información

- sobre la clasificación y el etiquetado de acuerdo con las normas de transporte de productos y la Ley de Control de Sustancias Tóxicas
 - sobre medidas protectoras durante el almacenaje y el manipulado
 - sobre medidas en caso de accidentes e incendio
 - sobre datos toxicológicos y de ecotoxicidad
- le remitimos a nuestras Hojas de datos de seguridad.

08/2003

Goldschmidt AG
 Goldschmidtstrasse 100 D-45127 Essen/Germany P.O. Box D-45116 Essen
 Phone: +49 (201) 173-2229 fax: +49 (201) 173-1991
 polyurethane@degussa.com www.goldschmidt-pu.com

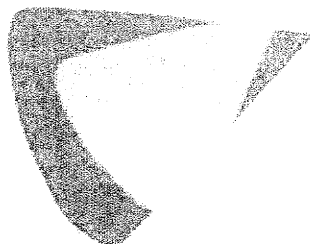
This information and all further technical advice is based on our present knowledge and experience. However, it implies no liability or other legal responsibility on our part, including with regard to existing third party intellectual property rights, especially patent rights. In

particular, no warranty, whether express or implied, or guarantee of product properties in the legal sense is intended or implied. We reserve the right to make any changes according to technological progress or further developments. The customer is not released from the obligation to conduct careful inspection and testing of incoming goods. Performance of the product described herein should be verified by testing, which should be carried out only by qualified experts in the sole responsibility of a customer. Reference to trade names used by other companies is neither a recommendation, nor does it imply that similar products could not be used. (Status: May 2003)

PAGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

degussa.

creating essentials



TEGOSTAB® B 8123

TEGOSTAB® B 8123 es un surfactante de silicona que se emplea como estabilizador en la elaboración de espuma flexible de poliéter-poliuretano. Químicamente pertenece al grupo de copolímeros por bloques polioxialquienopolisiloxano, no hidrolizables, y como un estabilizador del tipo de alta actividad.

Propiedades físicas*

Viscosidad (25 °C)	800 ± 1 200 mPas
Densidad (25 °C)	1.01 ± 0.03 g/cm ³
Índice pH (solución acuosa al 4 %)	5.0 - 8.0
Punto de turbidez (solución acuosa al 4%)	42 - 46 °C

Indicaciones para el almacenamiento

La estabilidad al almacenamiento de TEGOSTAB® B 8123 es de como mínimo 12 meses en los envases originales cerrados y protegidos contra agentes climatológicos extremos, especialmente el calor excesivo y la humedad.

El frío no supone en principio ningún problema, debido a que el punto de solidificación de TEGOSTAB® B 8123 se sitúa por debajo de -10 °C. No obstante, es recomendable atemperar el material frío, hasta temperatura ambiente, antes de emplearlo.

Indicaciones para su elaboración

TEGOSTAB® B 8123 puede emplearse por separado o bien como parte de una premezcla de agua y amina. Es soluble en todas las proporciones habitualmente necesarias en la producción de espuma flexible de poliéter-poliuretano. Estas premezclas a base de agua y las aminas terciarias usuales conservan durante cinco días, como mínimo, su actividad a temperatura ambiente.

Aplicación

Debido a su gran poder estabilizador, TEGOSTAB® B 8123 ofrece una posibilidad muy económica para estabilizar espumas flexibles de poliéter-poliuretano. Esto es particularmente ventajoso, cuando la mayoría de espumas a producir pertenece al tipo que requiere un soporte altamente estabilizante como es especialmente el caso en densidades bajas y cuando el polirol habitualmente utilizado es un tipo PPG puro con un índice OH de 56.

La composición de la formulación, con respecto, en particular, al agente expansivo, no es un factor limitante. TEGOSTAB® B 8123 actúa de forma efectiva segura con todo tipo de agentes expansivos habituales. El margen de elaboración de TEGOSTAB® B 8123 es suficientemente amplio para aplicar este estabilizador con buenos resultados para la

Goldschmidt Polyurethane Additives

elaboración de espumas en todo tipo de máquinas de funcionamiento continuo.

No obstante, la elevada actividad sugiere una ventaja particular, especialmente para espumas de baja densidad producidas mediante la técnica para espumas en proceso discontinuo.

El mayor ahorro alcanzable con TEGOSTAB® B 8123 se produce mediante un doble efecto: un alto rendimiento de gas (como es habitual para estabilizadores de alto poder) y además una piel de base mucho más delgada.

La siguiente formulación está pensada para reflejar el ahorro que supone trabajar con TEGOSTAB® B 8123 y también facilita sus propios desarrollos o trabajos de reformulación.

100	Poliol, índice OH 58
5.5	Agua
0.05	TEGOAMIN® 33*
0.5	KOSMOS® 29
33.0	Cloruro de metileno
2.1	TEGOSTAB® B 8123
83.0	TDI 80

El nivel catalítico de amina fue escogido para ser apropiado en verano y debe ser ajustado (incrementado) en caso de climas o estaciones más fríos.

La formulación dada es apropiada para una densidad de aprox. 11,3 kg/m³ y diseñada para espumas en proceso discontinuo, lo cual queda reflejado en el elevado índice de isocianato de aprox. 134 % (es decir, un 34 % de exceso).

Envasado

Bidones de hierro de 210 kg.
Contenedores de plástico de 1.000 kg.

Información

- sobre la clasificación y el etiquetado según las Normas de Transporte y el Reglamento sobre Substancias Peligrosas,
- las medidas de protección durante el almacenamiento y el manipulado,
- las medidas a tomar en caso de accidentes o incendios,
- la toxicología y la ecotoxicidad

la encontrará en nuestras Hojas de Datos de Seguridad.

08/2003

Goldschmidt AG
Goldschmidtstrasse 100 · D-45127 Essen/Germany · P.O. Box D-45116 Essen
Phone: +49 (201) 173-2229 Fax: +49 (201) 173-1991
polyurethane@degussa.com www.goldschmidt-pu.com

This information and all further technical advice is based on our present knowledge and experience. However, it implies no liability or other legal responsibility on our part, including with regard to existing third party intellectual property rights, especially patent rights. In particular, no warranty, whether express or implied, or guarantee of product properties in the legal sense is intended or implied. We reserve the right to make any changes according to technological progress or further developments. The customer is not released from the obligation to conduct careful inspection and testing of incoming goods. Performance of the product described herein should be verified by testing, which should be carried out only by qualified experts in the sole responsibility of a customer. Reference to trade names used by other companies is neither a recommendation, nor does it imply that similar products could not be used. (Status: May 2003)

A 2.4 – Especificações técnicas do catalisador ADMA 16:



ADMA® 16 AMINE

Description ADMA 16 amine, hexadecyldimethylamine, is typically used as an intermediate in the manufacture of quaternary ammonium compounds, amine oxides and betaines. This product is a clear liquid at room temperature and has the characteristic odor of fatty amines.

Physical Properties

Alkyl distribution, wt %	
C ₁₂ & lower	0.1
C ₁₄	0.3
C ₁₆	98.9
C ₁₈ & higher	0.7
Tertiary amine, wt %	99.1
Primary & secondary amine, wt %	< 0.1
Water, wt%	< 0.1
Amine value, mg KOH/g	207.6
Color, APHA	5
Specific gravity, 25°C/25°C	0.800
Freezing point, °C	8
Flash point, Pensky-Martens, °F (°C)	287 (142)
Appearance	clear liquid

Specifications

Alkyl distribution, wt %	
C ₁₂ & lower, max	0.5
C ₁₄ , max	5.0
C ₁₆ , min	95.0
C ₁₈ & higher, max	2.0
Tertiary amine, wt %, min	97.0
Primary & secondary amine, wt %, max	0.3
Water, wt %, max	0.2
Color, APHA, max	30

Shipping Information

Storage and Availability

ADMA 16 amine can be stored in carbon steel vessels. Precautions should be taken to avoid contact with moisture, carbon dioxide and copper compounds. To prevent discoloration, air and moisture should be excluded from storage tanks by blanketing with a dry, inert gas such as nitrogen.

Shipments are made in tank cars, stainless steel tank trucks and new lined 55-gallon steel tighthead non-returnable drums.

Shipping Classifications

Proper shipping name:	Alkylamines, N.O.S. (alkyldimethylamine)
Hazard class:	8 (corrosive material)
ID number:	UN2735
Placard(s):	corrosive
Label(s):	corrosive

Safety and Handling Information

ADMA 16 amine, like other tertiary amines, is an organic base and should be treated with caution. Observe good industrial hygiene and safe working practices. Avoid ingestion. Avoid contact with eyes, skin and clothing by wearing protective gloves and goggles. Wash thoroughly after handling. In case of ingestion, get immediate medical attention. In case of contact with eyes, immediately flush eyes with water for at least 15 minutes and get medical attention. In case of contact with skin, immediately wash with soap and water. Contaminated clothing should not be reused for any purpose.

For specific information on the safe handling and toxicity of this product, please refer to the Material Data Sheet that is available upon request.

Chemical Registration Number

CAS: 112-69-6

The information presented herein is believed to be accurate and reliable, but is presented without guarantee or responsibility on the part of Albemarle Corporation. It is the responsibility of the user to comply with all applicable laws and regulations and to provide for a safe workplace. The user should consider any health or safety hazards or information contained herein only as a guide, and should take those precautions which are necessary or prudent to instruct employees and to develop work practice procedures in order to promote a safe work environment. Further, nothing contained herein shall be taken as an inducement or recommendation to manufacture or use any of the herein materials or processes in violation of existing or future patents.



AMERICAS 451 Florida Street • Baton Rouge, Louisiana 70601-1765 • Phone: 225-399-7402 • Toll-Free: 800-535-3030 • Fax: 225-368-7848
EUROPE Parc Scientifique Einstein • Rue du Boequet 9 • B-1348 Louvain-la-Neuve Sud, Belgium • Phone: 32-10-48-1711 • Fax: 32-10-48-1717
ASIA PACIFIC 111 Bomersat Road #13-03 • Singapore 238184 • Phone: 65-732-6286 • Fax: 65-737-4155
 16th Floor, Fukoku Seimei Building • 2-2, Uchiisaiwaicho, 2-Chome • Chiyoda-ku, Tokyo 100, Japan • Phone: 81-3-6261-0701 • Fax: 81-3-3500-5623
 China World Tower, Room: 1317 • No.1 Jian Guo Men Wai Avenue • Beijing 100004 China • Phone: 86-10-6505-4153 • Phone: 86-10-6505-4154 • Fax: 86-10-6505-4150

A 2.5 – Fichas técnicas do cloreto de benzoilo utilizado:



FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA

Segundo a Directiva 2001/58/CE do Conselho das Comunidades Europeias

CLORETO DE BENZOILO

1. Identificação da substância/preparação e da sociedade/empresa

1.1 Identificação da substância/preparação:

Sinónimos: Cloreto de benzenocarbonilo
Cloreto de ácido benzóico

Nº CAS : 98-86-4
Nº índice CE : 607-012-00-0 Código NFPA : 3-2-2-W
Nº EINECS : 202-710-8 Massa molecular : 140.57
Nº RTECS : DM660000 Fórmula química : C₇H₅ClO

1.2 Utilização da substância/preparação:
Produto intermédio químico

1.3 Identificação da sociedade/empresa:
TESSENDERLO CHEMIE
Industriepark Schoonhees Zone 1
B-3980 Tessenderlo
Tel. : +32 13 61 22 11
Fax : +32 13 67 37 49

1.4 Número de telefone da urgências:
+32 14 58 45 45
Brandweerinformatiecentrum voor gevaarlijke stoffen (B.I.G.)
Technische Schoolstraat 43 A, B-2440 Geel

2. Composição/informação sobre os componentes

Componentes perigosos	Nº CAS Nº EINECS	Conc. em %	Símbolo de perigo	Riscos (Frasas R)
cloreto de benzoilo	98-86-4 202-710-8	100	C	34 (1)

(1) Texto integral das frases R: ver ponto 10

3. Identificação dos perigos

- Provoca queimaduras

4. Primeiros socorros

4.1 Contacto com os olhos:

- Consultar um médico/serviço médico
- Lavar imediatamente com água abundante (15 min.)
- Não utilizar produtos neutralizantes

4.2 Contacto com a pele:

- Consultar um médico/serviço médico
- Lavar imediata e abundantemente com água e sabão
- Retirar a roupa durante a lavagem

4.3 Inalação:

- Levar a vítima a um espaço ventilado
- Vítima inconsciente: manter abertas as vias respiratórias
- Consultar um médico/serviço médico

Data de impressão : 03-2004
Brandweerinformatiecentrum voor Gevaarlijke Stoffen vzw (BIG)
Technische Schoolstraat 43 A, B-2440 Geel
☎ +32 14 58 45 47 http://www.big.be E-mail: info@big.be

FDS estabelecida em : 26-08-2002 Data de revisão : 30-03-2004
Nº referência : BIG\10189PT Nº de revisão : 004
Motivo de revisão : 8.3.2 / 8.3.4 / 12.5

1/8

CLORETO DE BENZOILO

4.4 Ingestão:

- Consultar um médico/serviço médico
- Dar a beber muita água, de imediato
- Não dar de beber água a um indivíduo inconsciente
- Não provocar vômitos

5. Medidas de combate a incêndios

5.1 Meios de extinção adequados:

- Água muito abundante
- Pó BC
- Acido carbónico

5.2 Meios de extinção desaconselhados:

- Água
- Não utilizar espuma

5.3 Riscos especiais:

- Matéria apresentando um risco de incêndio
- Aquecimento/fogo: libertação de gases/vapores tóxicos e corrosivos (fosgénio, ácido clorídrico, monóxido de carbono - dióxido de carbono)

5.4 Instruções:

- Resfriar depósitos com água pulverizada/levar a lugar seguro
- Diluir o gás tóxico com água pulverizada

5.5 Equipamento especial de protecção para os bombeiros:

- Traje resistente à corrosão
- Aquecimento/fogo: aparelho de ar comprimido/oxigénio

6. Medidas a tomar em caso de fugas acidentais

6.1 Meios de protecção/precauções individuais:

Ver ponto 8.1/8.3/10.3

6.2 Precauções ambientais:

- Impedir contaminação do solo e da água
- Não deitar no esgoto
- Recuperar/bombear produto derramado em recipiente apropriado
- Tapar a fuga e cortar alimentação
- Conter o líquido derramado

6.3 Métodos de limpeza:

- Absorver líquido derramado com material inerte, p.ex.: areia/terra/vermiculite seca, terra de diatomáceas
- Padejar produto absorvido em barris com tampa
- Recolher minuciosamente sólidos derramados e resíduos
- Esvaziar as cisternas deterioradas/resfriadas
- Entregar produto recolhido a fabricante/organismo competente
- Limpar superfícies sujas com abundante água

7. Manuseamento e armazenagem

7.1 Manuseamento:

- Observar higiene muito estricte - evitar todo o contacto
- Não deitar os resíduos no esgoto
- Evitar o contacto do produto com a água
- Retirar de imediato a roupa contaminada
- Limpar a roupa contaminada

7.2 Armazenagem:

- Manter a embalagem bem fechada
- Conservar num lugar seco
- Ventilação a nível do solo
- Necessário uma cuba para recuperar desbordamento
- Conservar afastado de: fontes de calor, materiais combustíveis, agentes de oxidação, bases, álcoois, aminas, água/humidade

CLORETO DE BENZOILO

T° de armazenagem : N.E.
 Quantidades-limite : N.E.
 Tempo-limite de armazenagem : 180 dias
 Contentor (tipo de material) :
 - apropriado : aço, aço inoxidável, ferro, vidro
 - a evitar : alumínio

7.3 Usos específicos:
 - Ver as informações transmitidas pelo fabricante

8. Controlo da exposição/protecção individual

8.1 Valores-limite de exposição:

TLV-TWA	:	ng/m ³	-	ppm
TLV-STEL	:	ng/m ³	-	ppm
TLV-Ceiling	:	ng/m ³	0.5	ppm
OES-LTEL	:	ng/m ³	-	ppm
OES-STEL	:	ng/m ³	-	ppm
MAK	:	ng/m ³	-	ppm
TRK	:	ng/m ³	-	ppm
MAC-TGG 8 h	:	ng/m ³	-	
MAC-TGG 15 min.	:	ng/m ³	-	
MAC-Ceiling	:	ng/m ³	-	
VME-8 h	:	ng/m ³	-	ppm
VLE-15 min.	:	ng/m ³	-	ppm
GWBB-8 h	:	ng/m ³	-	ppm
GNK-15 min.	:	ng/m ³	-	ppm
Valor momentâneo	: 2.8	ng/m ³	0.5	ppm
CE	:	ng/m ³	-	ppm
CE-STEL	:	ng/m ³	-	ppm

Métodos de amostragem:

- Benzoyl Chloride OSHA CSI

8.2 Controlo da exposição:

8.2.1 Controlo da exposição profissional:
 - Medir periódicamente a concentração no ar
 - Para o trabalho, prever aspiração local/ventilação

8.2.2 Controlo da exposição ambiental: ver ponto 13

8.3 Precauções individuais:

8.3.1 protecção respiratória:
 - Máscara antigás com filtro tipo A
 - Alta concent. de gás/vapor: aparelho de ar comprimido/oxigénio

8.3.2 protecção das mãos:
 - Luvas
 matérias adequadas: SÃO MUITO RESISTENTES
 PVA / viton
 SÃO MENOS RESISTENTES:
 borracha butílica
 SÃO POUCO RESISTENTES:
 borracha natural / neopreno / borracha
 nitrílica / PVC

- Duração do material: N.E.

8.3.3 protecção ocular:
 - Protecção do rosto

CLORETO DE BENZOILO**11. Informação toxicológica****11.1 Toxicidade aguda:**

DL50 oral rato	: 1900	mg/kg
DL50 cutâneo rato	: N.E.	mg/kg
DL50 cutâneo coelho	: 790	mg/kg
CL50 inalação rato	: > 2	mg/l/4 h
CL50 inalação rato	: N.E.	ppm/4 h

11.2 Toxicidade crónica:

CE carc. cat.	: não enumerado
CE muta. cat.	: não enumerado
CE repr. cat.	: não enumerado

Carcinogénico (TLV)	: A4
Carcinogénico (MAC)	: não enumerado
Carcinogénico (VME)	: não enumerado
Carcinogénico (GWDB)	: não enumerado

Carcinogénico (MAK)	: não enumerado
Mutagenicidade (MAK)	: não enumerado
Teratogenicidade (MAK)	: não enumerado

Classificação IARC	: 2A
--------------------	------

11.3 Vias de exposição: ingestão, inalação, contacto ocular e cutâneo

11.4 Efeitos agudos/sintomas:**EM CASO DE INALAÇÃO****EXPOSIÇÃO A CONCENTRAÇÕES ELEVADAS:**

- Náuseas
- Dor de cabeça
- Garganta seca/dolorida
- Tosse
- Risco de edema das vias respiratórias superiores
- Risco de inflamação de vias respiratórias
- Risco de pneumonia
- Dificuldades respiratórias
- Risco de edema pulmonar

EM CASO DE INGESTÃO

- Náuseas
- Vômitos
- Dores abdominais
- Diarreia
- Queimaduras estômago-darmslijmvliesen

EM CASO DE CONTACTO COM A PELE

- Queimaduras de ácido/corrosão da pele

EM CASO DE CONTACTO COM OS OLHOS

- Corrosão do tecido ocular

11.5 Efeitos crónicos:

- Não classificável como carcinogénico para o homem
- Não classificado como tóxico para a reprodução (CE)

POR EXPOSIÇÃO/CONTACTO PROLONGADO:

- Povoca manchas na pele
- Erupção/inflamação
- Tosse
- Hemorragia nasal
- Dificuldades respiratórias
- Afecção/degeneração de tecidos pulmonares

CLORETO DE BENZOILO

12. Informação ecológica

12.1 Ecotoxicidade:

- Não existe informação disponível

12.2 Mobilidade:

- Compostos orgânicos voláteis (COV): 100%
- Hidrólise em água
Exotermicamente solúvel em água

Para outras propriedades físico-químicas, ver o ponto 9

12.3 Persistência e degradabilidade:

- biodegradabilidade BOD₅ : N.E.
- água : Facilmente biodegradável em água
teste: 95%, 20 d, OCDE 301D
- solo : N.E.

12.4 Potencial de bioacumulação:

- log P_{ow} : 1.91/2.30
- BCF : N.E.
- Pouco ou nada bioacumulável

12.5 Outros efeitos adversos:

- WGK : 1 (classificação interna de a sociedade)
- Efeitos na camada de ozônio : Não perigoso para a camada de ozônio (Regulamento (CE) N° 3093/94 do Conselho, J.O. L333 de 22/12/94)
- Efeito invernalizador : Não existe informação disponível
- Efeitos no tratamento das águas residuais : Retarda a digestão do sedimento activado a >100 mg/l, 50 t, 3 h, OCDE 209

13. Considerações relativas à eliminação

13.1 Disposições relativas aos resíduos:

- Código resíduos (Flandres): 013, 032
- KCA (Países Baixos): categoria 06
- Resíduos perigosos (91/689/CEE)

13.2 Métodos de eliminação:

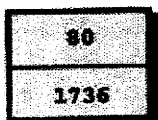
- Reciclar/reutilizar

13.3 Embalagem:

- Código de resíduos embalagem (91/689/CEE, Decisão da Comissão 2001/118/CE, J.O. L47 de 16/2/2001): 15 01 10 (embalagens contendo ou contaminadas por resíduos de substâncias perigosas)

CLORETO DE BENZOILO

14. Indicações relativas ao transporte



- 14.1 Classificação segundo às recomendações da ONU
- | | | |
|--------------------------|---|------------------------------|
| Nº ONU | : | 1736 |
| CLASSE | : | 8 |
| SUB RISKS | : | - |
| GRUPO DE EMBALAGEM | : | II |
| DESIGNAÇÃO DA MERCADORIA | : | UN 1736, Cloreto de benzoilo |
- 14.2 ADR (transporte rodoviário)
- | | | |
|------------------------------------|---|----|
| CLASSE | : | 8 |
| GRUPO DE EMBALAGEM | : | II |
| ETIQUETAS DE PERIGO PARA CISTERNAS | : | 8 |
| ETIQUETAS DE PERIGO PARA VOLUMES | : | 8 |
- 14.3 RID (transporte ferroviário)
- | | | |
|------------------------------------|---|----|
| CLASSE | : | 8 |
| GRUPO DE EMBALAGEM | : | II |
| ETIQUETAS DE PERIGO PARA CISTERNAS | : | 8 |
| ETIQUETAS DE PERIGO PARA VOLUMES | : | 8 |
- 14.4 ADNR (navegação interior)
- | | | |
|------------------------------------|---|----|
| CLASSE | : | 8 |
| GRUPO DE EMBALAGEM | : | II |
| ETIQUETAS DE PERIGO PARA CISTERNAS | : | 8 |
| ETIQUETAS DE PERIGO PARA VOLUMES | : | 8 |
- 14.5 IMDG (transporte marítimo)
- | | | |
|--------------------|---|------|
| CLASSE | : | 8 |
| SUB RISKS | : | - |
| GRUPO DE EMBALAGEM | : | II |
| MPAG | : | - |
| EMS | : | 8-02 |
| POLUENTE MARINHO | : | - |
- 14.6 ICAO (transporte aéreo)
- | | | |
|---|---|----------|
| CLASSE | : | 8 |
| SUB RISKS | : | - |
| GRUPO DE EMBALAGEM | : | II |
| INSTRUÇÕES EMBALAGEM PASSENGER AIRCRAFT | : | 808/Y808 |
| INSTRUÇÕES EMBALAGEM CARGO AIRCRAFT | : | 812 |
- 14.7 Precauções especiais em relação ao transporte : Não há
- 14.8 Limited quantities (LQ):
 Se as mercadorias e suas embalagens cumprem as condições do capítulo 3.4 do ADR/RID/ADNR, só as prescrições seguintes devem ser aplicadas:
 cada volume deve ostentar um dístico quadrado no qual figura a seguinte inscrição:
 - 'UN 1736'
 ou, no caso de mercadorias diversas com diferentes números de identificação transportadas no mesmo volume:
 - as letras 'LQ'

CLORETO DE BENZOILO**15. Informação sobre regulamentação**

Incluído na lista das substâncias da Directiva 67/548/CEE e seq.



Corrosivo

- R34 : Provoca queimaduras
- S(01/02) : (Guardar fechado à chave e fora do alcance das crianças)
- S26 : Em caso de contacto com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista
- S45 : Em caso de acidente ou de indisposição, consultar imediatamente o médico (se possível mostrar-lhe o rótulo)

16. Outras informações

A informação fornecida nesta FDS é correcta até ao limite do nosso conhecimento, informação e crença na data da sua publicação. A informação proporcionada destina-se apenas como orientação para o seguro manuseamento, uso, processamento, armazenagem, transporte, eliminação e libertação e não deverá ser considerada como garantia ou especificação de qualidade. A informação diz apenas respeito ao material específico designado e poderá não ser válida para tal material usado em combinação com qualquer outro material ou em qualquer processo, a não ser que especificado no texto.

- H.A. - NÃO APLICÁVEL
 H.E. - NÃO ESTABELECIDO
 * - CLASSIFICAÇÃO INTERNA

Texto integral de cada frase R mencionada no ponto 2:

- R34 : Provoca queimaduras

Valores limites de exposição:

- TLV : Threshold Limit Value - ACGIH Estados Unidos 2002
 OES : Occupational Exposure Standards - Reino Unido 1999
 MEL : Maximum Exposure Limits - Reino Unido 1999
 MAK : Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen - Alemanha 2001
 TRK : Technische Richtkonzentrationen - Alemanha 2001
 MAC : Maximale aanvaarde concentratie - Países Baixos 2002
 VME : Valeurs limites de Moyenne d'Exposition - França 1999
 VLE : Valeurs limites d'Exposition à court terme - França 1999
 GWBE : Grenswaarde beroepsmatige blootstelling - Bélgica 2002
 GKE : Grenswaarde kortstondige blootstelling - Bélgica 2002
 CE : valores limite de exposição profissional indicativos - directiva 2000/39/CE

Anexo 3 – Composição do MDI polimérico fornecido pelo grupo DOW [9].

	Peso molecular	% peso	PM médio	I.E.	moles	I.E.	%I.E.	Mole média I.E.
MDI	250,27	67,71%	169,458	125,14	0,271	33,855	80,57%	100,816
Trímero	381,41	14,90%	56,830	127,14	0,039	4,888	11,63%	14,790
Tetramero	512,22	5,18%	26,533	128,06	0,010	1,265	3,01%	3,856
Pentamero	643,69	4,68%	30,125	128,74	0,007	0,910	2,17%	2,787
Hexamero	774,80	2,68%	20,765	129,13	0,003	0,433	1,03%	1,330
Hept +	905,94	4,85%	43,938	129,42	0,005	0,670	1,59%	2,063
		100,00%	347,65		0,336	42,021	100,00%	125,643

	Func. (nº mol)	% peso	Funcionalidade
MDI	2	63,30%	1,27
Trímero	3	13,93%	0,42
APA	3	6,52%	0,20
Tetramero	4	4,84%	0,19
Pentamero	5	4,38%	0,22
Hexamero	6	2,51%	0,15
Hept +	7	4,53%	0,32
		100,00%	2,76

Titulação	Distribuição Oligomérica
%NCO	67,71%
31,98	14,90%
	5,18%
Visc 25° C	4,68%
34 mPas	2,68%
	4,85%
IR	
APA	100,00%
6,97%	

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

Anexo 4 – Informação técnica dos polióis ensaiados.

CPB**FICHA TÉCNICA QUIMIPOL PD 400****INTRODUÇÃO**

Quimipol PD 400 é um diol de peso molecular médio 400.

APLICAÇÃO

Produção de sistemas de poliuretano.

CARACTERÍSTICAS DO POLIOL

ESPECIFICAÇÃO	UNIDADE	VALOR	MÉTODO
Aparência	-	Líquido claro	PAI.01.13
Viscosidade a 25°C	cPoise	45 - 85	PAI.01.11
Valor ácido	mgKOH/g	≤ 0.1	PAI.01.03
Valor hidróxilo	mgKOH/g	270 - 280	PAI.01.06
Humidade	%	≤ 0.1	PAI.01.02
Cor	Hazen	≤ 50	PAI.01.05
Teor em Na ⁺ + K ⁺	ppm	≤ 2	PAI.01.04

PAI = Procedimento Analítico Interno

Estabilidade a 20°C:

12 meses



HIGIENE E SEGURANÇA

Encontram-se descritas na respectiva *Ficha de Segurança*, emitida pela CPB, todas as medidas relativas a armazenagem, manuseamento, toxicologia e protecção do meio ambiente.

Todas as informações deste documento correspondem ao nosso estado de conhecimento actual e pretendem servir de orientação. A CPB possui grande interesse em colaborar com os seus clientes nos processos de melhoria e diversificação dos nossos produtos. No entanto, não poderemos garantir resultados em condições de operação que estejam fora do nosso controlo. A CPB reserva-se o direito de alterar quaisquer dados constantes desta publicação.

Quimipol PD 400 /22 Junho 2006

CPB**FICHA TÉCNICA QUIMIPOL PD 1000****INTRODUÇÃO**

Quimipol PD 1000 é um diol de peso molecular médio 1000.

APLICAÇÃO

Produção de sistemas de poliuretano.

CARACTERÍSTICAS DO POLIOL

ESPECIFICAÇÃO	UNIDADE	VALOR	MÉTODO
Aparência	-	Líquido claro	PAI.01.13
Viscosidade a 25°C	cPoise	120 - 180	PAI.01.11
Valor ácido	mgKOH/g	≤ 0,1	PAI.01.03
Valor hidróxilo	mgKOH/g	105 - 115	PAI.01.06
Humidade	%	≤ 0,1	PAI.01.02
Cor	Hazen	≤ 50	PAI.01.05
Teor em Na ⁺ + K ⁺	ppm	≤ 2	PAI.01.04

PAI = Procedimento Analítico Interno

Estabilidade a 20 °C

12 meses



CPB

HIGIENE E SEGURANÇA

Encontram-se descritas na respectiva *Ficha de Segurança*, emitida pela CPB, todas as medidas relativas a armazenagem, manuseamento, toxicologia e protecção do meio ambiente.

Todas as informações deste documento correspondem ao nosso estado de conhecimento actual e pretendem servir de orientação. A CPB possui grande interesse em colaborar com os seus clientes nos processos de melhoria e diversificação dos nossos produtos. No entanto, não poderemos garantir resultados em condições de aplicação que estejam fora do nosso controlo. A CPB reserva-se o direito de alterar quaisquer dados constantes desta publicação.

Guimipal PD 1000 /10 Agosto 2006

CPB**FICHA TÉCNICA QUIMIPOL PD 2000****INTRODUÇÃO**

Quimipol PD 2000 é um diol de peso molecular médio 2000.

APLICAÇÃO

Produção de elastómeros, sistemas de poliuretano flexíveis e semi-rígidos.

CARACTERÍSTICAS DO POLIOL

ESPECIFICAÇÃO	UNIDADE	VALOR	MÉTODO
Aparência	–	Líquido claro	PAI.01.13
Viscosidade a 25°C	cPoise	260 - 340	PAI.01.11
Valor ácido	mgKOH/g	≤ 0.1	PAI.01.03
Valor hidróxilo	mgKOH/g	53.5 - 57.5	PAI.01.06
Humidade	%	≤ 0.1	PAI.01.02
Cor	Hazen	≤ 50	PAI.01.05
Teor em Na ⁺ + K ⁻	ppm	≤ 5	PAI.01.04

PAI = Procedimento Analítico Interno

Estabilidade a 20 °C

12 meses

CPB

HIGIENE E SEGURANÇA

Encontram-se descritas na respectiva *Ficha de Segurança*, emitida pela CPB, todas as medidas relativas a armazenagem, manuseamento, toxicologia e protecção do meio ambiente.

Todas as informações deste documento correspondem ao nosso estado de conhecimento actual e pretendem servir de orientação. A CPB possui grande interesse em colaborar com os seus clientes nos processos de melhoria e diversificação dos nossos produtos. No entanto, não poderemos garantir resultados em condições de aplicação que estejam fora do nosso controlo. A CPB reserva-se o direito de alterar quaisquer dados constantes desta publicação.

CPB - Companhia Petroquímica do Barreiro, SA
Parque Empresarial do Barreiro - Rua 22 - 2830 Barreiro - Portugal
Tel +351.21 205 95 00 . Fax +351.21 205 95 29 . e-mail cpb.net@cpb.pt

Químipol PD 2000 /4 Maio 2006

Apartado 5031 - 2831-904 Barreiro - Portugal
Contribuinte n.º 502 269 935 - R. C. do Barreiro n.º 1108 - Capital Social: 4.309.812,79 €

CPB**FICHA TÉCNICA QUIMIPOL PT 3000****INTRODUÇÃO**

Quimipol PT 3000 é um triol de peso molecular médio 3000.

APLICAÇÃO

Produção de espumas flexíveis slabstock convencionais e de prépolímeros.

CARACTERÍSTICAS DO POLIOL

ESPECIFICAÇÃO	UNIDADE	VALOR	MÉTODO
Aparência	-	Líquido claro	PAI.01.13
Viscosidade a 25°C	cPoise	415 - 535	PAI.01.11
Valor ácido	mgKOH/g	≤ 0.02	PAI.01.03
Valor hidróxilo	mgKOH/g	54 - 56	PAI.01.06
Humidade	%	≤ 0.05	PAI.01.02
Cor	Hazen	≤ 25	PAI.01.05
Teor em Na ⁺ + K ⁺	ppm	≤ 2	PAI.01.04

PAI = Procedimento Analítico Interno

Estabilidade a 20 °C

12 meses



HIGIENE E SEGURANÇA

Encontram-se descritas na respectiva **Ficha de Segurança**, emitida pela CPB, todas as medidas relativas a armazenagem, manuseamento, toxicologia e protecção do meio ambiente.

Todas as informações deste documento correspondem ao nosso estado de conhecimento actual e pretendem servir de orientação. A CPB possui grande interesse em colaborar com os seus clientes nos processos de melhoria e diversificação dos nossos produtos. No entanto, não poderemos garantir resultados em condições de aplicação que estejam fora do nosso controlo. A CPB reserva-se o direito de alterar quaisquer dados constantes desta publicação.

Quimipol PT 3000 /4 Maio 2006

CPB**INFORMAÇÃO TÉCNICA**PAG.: 1/1
REV.: 01
DATA: 03/96**QUIMIPOL P 3521**

Descrição: O Quimipol P 3521 é um polioli de peso molecular médio 3500.

Aplicações: Recomendado para a produção de espumas flexíveis *slabstock* convencionais e em prepóllmeros.

Especificações Comerciais do Polioli Poliéter

Propriedade	Unidades	Valores	Método
Aparência	n.a.	Líquido claro	01.13
Valor Hidróxilo	mgKOH/g	48-50	01.06
Valor Ácido	mgKOH/g	Máx. 0.1	01.03
Teor em Humidade	%	Máx. 0.1	01.02
Cor	Hazen	Máx. 50	01.05
Insaturados	meq/g	Máx. 0.05	01.09

Propriedades Típicas do Polioli Poliéter

Propriedade	Unidades	Valores Típicos
Peso molecular médio	g/mol	3500
Peso específico (25°C)	g/cm ³	1.010
Viscosidade (25°C)	cpoise	620
PH	n.a.	7.0
Ponto de Turvação	°C	32
Ponto de ignição	°C	220

OS MÉTODOS DE ANÁLISE DA CPB ESTÃO DISPONÍVEIS DESDE QUE SOLICITADOS

Todas as informações são dadas de boa fé, mas sem garantia. Não podemos aceitar qualquer responsabilidade ou obrigação de crédito por qualquer dano, prejuízo, perdas ou outras implicações resultantes do uso destas informações técnicas. Para qualquer esclarecimento técnico, contactar os nossos serviços técnicos através do Tel.: 21 205 95 00 ou Fax: 21 205 95 29.

CPB - Companhia Petroquímica do Barreiro, Lda.

Apartado 31 - 2836-906 Lavradio - Portugal - Telef. +351.21 205 95 00 - Telefax. +351.21 205 95 29

AMQF197 REV.2/00

PAGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

CPB**INFORMAÇÃO TÉCNICA**PAG.: 1/1
REV.: 01
DATA: 03/96**QUIMIPOL PM 4821**

Descrição: O Quimipol PM 4821 é um poliálcool de peso molecular médio 4800.

Aplicações: Recomendado para a produção de espumas flexíveis moldadas por cura a frio, espumas flexíveis em slabstock de elevada resiliência e ainda para produção de pré-polímeros.

Especificação Comercial do Poliálcool Poliéter

Propriedade	Unidades	Valores	Método
Aparência	n.a.	Líquido claro	01.13
Valor Hidroxilo	mgKOH/g	35-37	01.06
Valor Ácido	mgKOH/g	Máx. 0.1	01.03
Teor em Humidade	%	Máx. 0.1	01.02
Cor	Hazen	Máx. 50	01.05
Insaturados	meq/g	Máx. 0.05	01.09

Propriedades Típicas do Poliálcool Poliéter

Propriedade	Unidades	Valores Típicos
Peso molecular médio	g/mol	4800
Peso específico (25°C)	g/cm ³	1.015
Viscosidade (25°C)	cpoise	770
PH	n.a.	7.0
Ponto de Turvação	°C	50
Ponto de ignição	°C	225

OS MÉTODOS DE ANÁLISE DA CPB ESTÃO DISPONÍVEIS DESDE QUE SOLICITADOS

Todas as informações são dadas de boa fé, mas sem garantia. Não podemos aceitar qualquer responsabilidade ou obrigação de crédito por qualquer dano, prejuízo, perdas ou outras implicações resultantes do uso destas informações técnicas. Para qualquer esclarecimento técnico, contactar os nossos serviços técnicos através do Tel.: 21 205 95 00 ou Fax: 21 205 95 29.

CPB - Companhia Petroquímica do Barreiro, Lda.

Apartado 31 - 2836-908 Lavradio - Portugal - Telef. +351.21 205 95 00 - Telefax. +351.21 205 95 29

AMQF197 REV.2/00

PAGINA PROPOSITADAMENTE DEIXADA EM BRANCO

CPB**INFORMAÇÃO TÉCNICA**PAG.: 1/1
REV.: 01
DATA: 03/96**QUIMIPOL PM 6021**

Descrição: O Quimipol PM 6021 é um polioli de peso molecular médio 6000.

Aplicações: Recomendado para a produção de espumas flexíveis moldadas por cura a frio, espumas flexíveis em *slabstock* de elevada resiliência e ainda para produção de pré-polímeros

Especificação Comercial do Polioli Poliéter

Propriedade	Unidades	Valores	Método
Aparência	n.a.	Líquido claro	01.13
Valor Hidroxilo	mgKOH/g	27-29	01.06
Valor Ácido	mgKOH/g	Máx. 0.1	01.03
Teor em Humidade	%	Máx. 0.1	01.02
Cor	Hazen	Máx. 50	01.05
Insaturados	meq/g	Máx. 0.05	01.09

Propriedades Típicas do Polioli Poliéter

Propriedade	Unidades	Valores Típicos
Peso molecular médio	g/mol	6000
Peso específico (25°C)	g/cm ³	1.020
Viscosidade (25°C)	cpoise	1000
PH	n.a.	7.0
Ponto de Turvação	°C	57
Ponto de ignição	°C	235

OS MÉTODOS DE ANÁLISE DA CPB ESTÃO DISPONÍVEIS DESDE QUE SOLICITADOS

Todas as informações são dadas de boa fé, mas sem garantia. Não podemos aceitar qualquer responsabilidade ou obrigação de crédito por qualquer dano, prejuízo, perdas ou outras implicações resultantes do uso destas informações técnicas. Para qualquer esclarecimento técnico, contactar os nossos serviços técnicos através do Tel.: 21 205 95 00 ou Fax: 21 205 95 29.

CPB - Companhia Petroquímica do Barreiro, Lda.

Apartado 31 - 2836-908 Lavradio - Portugal - Telef. +351.21 205 95 00 - Telefax. +351.21 205 95 29

AMQF197 REV.2/00

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

Anexo 5 - Valores de binário obtidos para diferentes posições da pá de agitação na mistura reaccional

Tempo (min)	Fundo do copo	Tempo (min)	Posição intermédia	Tempo (min)	Superfície da mistura
0	18	0	16	0	17
22	18	23	16	24	12
32	5	33	5	34	4
47	0	48	0	49	0
62	2	63	4	64	4
77	5	78	6	79	7
92	8	93	9	94	9
122	14	108	11	109	11
137	16	123	12	124	14
152	12	138	13	139	14
167	12	153	12	154	13
182	12	168	10	169	11
197	12	198	11	184	11
212	13	213	9	199	11
227	14	228	11	214	9
242	18	243	15	229	10
257	18	258	16	244	16
272	20	273	18	259	18
287	28	288	25	274	20
302	34	303	31	289	24
317	46	318	41	304	32
332	56	333	54	319	43
337	65	338	58	334	52
342	71	343	72	339	61
347	82	348	77	344	68
352	96	353	85	349	76
---	---	---	---	354	85

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

Anexo 6 – Tempo de vida útil

- 2 %peso de catalisador

T=10 °C

Tabela A 6.1 – Tempo de uso ou vida após abertura com 2% cat a 10 °C

Tempo (h)	Viscosidade dPa.s			Media	Temp. °C
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
24	16,67	16,80	16,76	16,74	10
48	19,24	18,86	18,96	19,02	10
120	20,96	21,26	21,06	21,09	10

T=21 °C

Tabela A 6.2 - Tempo de uso ou vida após abertura com 2% cat a 21 °C

Tempo (h)	viscosidade dPa.s			Media	Temp. °C
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
24	7,21	7,16	7,22	7,20	21
48	7,94	7,34	7,43	7,57	21
120	7,74	8,02	7,90	7,89	21
144	8,23	8,17	8,22	8,21	21
168	8,68	8,80	9,24	8,91	21
192	9,45	9,32	9,30	9,36	21
216	9,60	9,45	9,51	9,52	21
288	10,21	10,25	10,30	10,25	21
312	10,22	10,44	10,52	10,39	21
360	11,53	11,39	11,40	11,44	21
384	11,46	11,48	11,51	11,48	21
456	14,00	15,00	15,50	14,83	21
480	15,46	15,36	15,44	15,42	21
504	16,00	16,80	17,10	16,63	20
528	17,98	17,89	17,93	17,93	21
552	20,00	23,50	19,50	21,00	21

T=40 °C**Tabela A 6.3-** Tempo de uso ou vida após abertura com 2% cat a 40 °C

Tempo (h)	Viscosidade dPa.s			Media	Temp. °C
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
24	1,75	1,77	1,76	1,76	40
48	2,04	2,05	2,04	2,04	40
120	3,85	4,17	4,09	4,04	40
144	4,16	4,18	4,16	4,17	40
168	4,60	4,67	4,65	4,64	40
192	4,99	5,01	4,96	4,99	40
216	5,30	5,56	5,35	5,40	40
288	6,15	6,22	6,18	6,18	40
312	6,92	6,95	6,94	6,94	40
336	8,34	8,31	8,36	8,34	40
360	11,27	11,24	11,26	11,26	40
384	13,22	13,20	13,15	13,19	40
456	19,05	19,12	19,10	19,09	40
504	26,15	26,02	26,10	26,09	40

- **5 %peso de Catalisador**

T=10 °C**Tabela A 6.4-** Tempo de uso ou vida após abertura com 5% cat a 10 °C

Tempo (h)	Viscosidade dPa.s			Media	Temp. °C
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
24	16,67	16,80	16,76	16,74	10
48	19,24	18,86	18,96	19,02	10
120	20,96	21,26	21,06	21,09	10

T=21 °C

Tabela A 6.5 - Tempo de uso ou vida após abertura com 5% cat a 21 °C

Tempo (h)	viscosidade dPa.s			Media	Temp. °C
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
24	7,09	7,11	7,10	7,10	21
48	7,52	7,74	7,56	7,61	21
120	8,13	8,62	8,58	8,44	21
144	8,93	8,96	8,89	8,93	21
168	9,49	9,40	9,37	9,42	21
192	9,63	9,61	9,60	9,61	21
216	9,66	9,85	9,90	9,80	21
288	10,16	10,25	10,26	10,22	21
312	10,95	11,00	11,00	10,98	21
360	11,83	12,01	11,85	11,90	21
384	12,31	12,37	12,23	12,30	21
456	13,01	12,97	13,01	13,00	21
480	14,00	13,80	13,50	13,77	21
504	14,00	14,50	14,30	14,27	21
528	15,50	16,90	16,00	16,13	21
552	16,00	17,00	16,00	16,33	21
624	19,20	19,00	19,00	19,07	21
648	19,20	19,50	19,20	19,30	21
672	20,20	20,50	19,80	20,17	21

T=40 °C

Tabela A 6.6- Tempo de uso ou vida após abertura com 5% cat a 40 °C

Tempo (h)	viscosidade dPa.s			Media	Temp. °C
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
24	2,04	2,12	2,05	2,07	40
48	2,15	2,09	2,07	2,10	40
120	3,82	3,83	3,70	3,78	40
144	3,87	3,85	3,94	3,89	40
168	4,16	4,25	4,18	4,20	40
192	4,75	4,89	4,87	4,84	40
216	5,13	5,16	5,21	5,17	40
288	6,92	6,97	6,95	6,95	40
312	7,97	8,05	8,01	8,01	40
336	9,98	10,00	10,01	10,00	40
360	13,25	13,27	13,28	13,27	40
384	14,99	15,02	15,01	15,01	40
456	24,87	24,79	24,80	24,82	40
504	29,89	29,95	29,93	29,92	40

- 10 %peso de Catalisador

T=10 °C

Tabela A 6.7 – Tempo de uso ou vida após abertura com 10% cat a 10 °C

Tempo (h)	viscosidade dPa.s			Media	Temp. °C
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
24	16,15	16,03	16,08	16,09	11
48	16,55	16,73	16,65	16,64	11
120	20,78	20,38	21,07	20,74	11

T=21 °C**Tabela A 6.8 - Tempo de uso ou vida após abertura com 10% cat a 21 °C**

Tempo (h)	Viscosidade dPa.s			Media	Temp. °C
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
24	5,63	5,75	5,72	5,70	21
48	6,99	7,01	6,92	6,97	21
120	9,06	9,48	9,22	9,25	21
144	9,33	9,54	9,45	9,44	21
168	9,57	9,53	9,40	9,50	21
192	9,39	9,50	9,78	9,56	21
216	9,82	9,84	9,81	9,82	21
288	10,12	10,27	10,15	10,18	21
312	10,96	10,76	10,93	10,88	21
360	11,21	11,24	11,30	11,25	21
384	11,78	11,51	11,52	11,60	21
456	13,80	13,79	13,81	13,80	21
480	14,50	14,00	15,50	14,67	21
504	15,80	15,20	15,50	15,50	21
528	16,50	16,20	16,50	16,40	21
624	18,89	19,09	19,05	19,01	21
648	21,00	21,00	21,00	21,00	21

T=40 °C**Tabela A 6.9 - Tempo de uso ou vida após abertura com 10% cat a 40 °C**

Tempo (h)	Viscosidade dPa.s			Media	Temp. °C
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3		
24	2,13	2,16	2,12	2,14	41
48	2,09	2,12	2,11	2,11	42
120	3,60	3,65	3,62	3,62	40
144	6,02	6,22	6,15	6,13	40
168	7,73	7,77	7,75	7,75	40
192	9,89	9,92	9,90	9,90	40
216	11,66	11,89	11,75	11,77	40
288	30,12	30,15	30,10	30,12	40
312	44,52	44,38	44,55	44,48	40

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

Anexo 7 - Determinação da razão de expansão e evolução da expansão da espuma

Tabela A 7.1– Resultados experimentais obtidos com 2 p.h.r. de catalisador

H	Tempo [s]	E ₁	E ₂	E ₃	Média
		Altura [mm]	Altura [mm]	Altura [mm]	Altura [mm]
H _i = H ₁	0	23	17	17	19,00
H ₂	40	23	17	17	19,00
H ₃	80	26	22	22	24,67
H ₄	120	30	33	27	33,67
H ₅	160	41	45	37	47,33
H ₆	200	60	58	47	60,67
H ₇	240	77	88	58	80,33
H ₈	280	95	104	70	95,67
H ₉	320	113	120	82	112,00
H ₁₀	360	134	138	96	130,33
H ₁₁	400	157	155	110	147,67
H ₁₂	440	178	175	133	168,67
H ₁₃	480	198	190	152	186,33
H ₁₄	520	217	205	170	201,67
H ₁₅	560	230	220	187	224,00
H ₁₆	600	265	230	197	235,67
H ₁₇	640	280	235	210	242,67
H ₁₈	680	283	238	215	246,00
H ₁₉ = H _m	720	285	240	217	247,33
H ₂₀	760	285	240	220	248,33
H ₂₁	800	285	240	220	248,33
H ₂₂	840	285	240	220	248,33
H ₂₃	880	285	240	220	248,33
H ₂₄	920	285	240	220	248,33
H ₂₅	960	285	240	220	248,33
H _f	Após 1 hora	285	240	220	248,33

Tabela A 7.2– Evolução da expansão da espuma para um teor de 2 p.h.r. de catalisador

E	Tempo [s]	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Media
Ei = E1	0	1,00	1,00	1,00	1,00
E2	40	1,00	1,00	1,00	1,00
E3	80	1,13	1,29	1,29	1,24
E4	120	1,30	1,94	1,59	1,61
E5	160	1,78	2,65	2,18	2,20
E6	200	2,61	3,41	2,76	2,93
E7	240	3,35	5,18	3,41	3,98
E8	280	4,13	6,12	4,12	4,79
E9	320	4,91	7,06	4,82	5,60
E10	360	5,83	8,12	5,65	6,53
E11	400	6,83	9,12	6,47	7,47
E12	440	7,74	10,29	7,82	8,62
E13	480	8,61	11,18	8,94	9,58
E14	520	9,43	12,06	10,00	10,50
E15	560	10,00	12,94	11,00	11,31
E16	600	11,52	13,53	11,59	12,21
E17	640	12,17	13,82	12,35	12,78
E18	680	12,30	14,00	12,65	12,98
E19	720	12,39	14,12	12,76	13,09
E20	760	12,39	14,12	12,94	13,15
E21	800	12,39	14,12	12,94	13,15
E22	840	12,39	14,12	12,94	13,15
E23	880	12,39	14,12	12,94	13,15
E24	920	12,39	14,12	12,94	13,15
E25	960	12,39	14,12	12,94	13,15
E26 = Ef	Após 1 hora	12,39	14,12	12,94	13,15

Tabela A 7.3– Resultados experimentais obtidos com 5 p.h.r. de catalisador

H	Tempo [s]	E ₁	E ₂	E ₃	Média
		Altura [mm]	Altura [mm]	Altura [mm]	Altura [mm]
Hi = H1	0	17	18	17	17,33
H2	40	38	42	40	40,00
H3	80	68	72	73	71,00
H4	120	120	130	130	126,67
H5	160	179	200	210	196,33
H6	200	248	258	268	258,00
H7	240	277	268	280	275,00
H8	280	277	270	280	275,67
H9	320	277	270	280	275,67
H10	360	277	270	280	275,67
H11	400	277	270	280	275,67
H12	440	277	270	280	275,67
H13	480	277	270	280	275,67
Hf	Após 1 hora	277	270	280	275,67

Tabela A 7.4– Evolução da expansão da espuma para um teor de 5 p.h.r. de catalisador

E	Tempo [s]	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Media
Ei = E1	0	1,00	1,00	1,00	1,00
E2	40	2,24	2,33	2,35	2,31
E3	80	4,00	4,00	4,29	4,10
E4	120	7,06	7,22	7,65	7,31
E5	160	10,53	11,11	12,35	11,33
E6	200	14,59	14,33	15,76	14,90
E7	240	16,29	14,89	16,47	15,88
E8	280	16,29	15,00	16,47	15,92
E9	320	16,29	15,00	16,47	15,92
E10	360	16,29	15,00	16,47	15,92
E11	400	16,29	15,00	16,47	15,92
E12	440	16,29	15,00	16,47	15,92
E13	480	16,29	15,00	16,47	15,92
Ef	Após 1 hora	16,29	15,00	16,47	15,92

Tabela A 7.5– Resultados experimentais obtidos com 10 p.h.r. de catalisador

H	Tempo [s]	E ₁	E ₂	E ₃	Média
		Altura [mm]	Altura [mm]	Altura [mm]	Altura [mm]
Hi = H1	0	18	18	18	18,00
H2	40	77	70	70	72,33
H3	80	245	260	240	248,33
H4	120	290	330	310	310,00
H5	160	310	340	328	326,00
H6	200	320	340	338	332,67
H7	240	325	340	340	335,00
H8	280	325	340	340	335,00
H9	320	325	340	340	335,00
H10	360	325	340	340	335,00
H11	400	325	340	340	335,00
Hf	Após 1 hora	325	340	340	335,00

Tabela A 7.6 – Evolução da expansão da espuma para um teor de 10 p.h.r. de catalisador

E	Tempo [s]	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Media
Ei = E1	0	1,00	1,00	1,00	1,00
E2	40	4,28	3,89	3,89	4,02
E3	80	13,61	14,44	13,33	13,80
E4	120	16,11	18,33	17,22	17,22
E5	160	17,22	18,89	18,22	18,11
E6	200	17,78	18,89	18,78	18,48
E7	240	18,06	18,89	18,89	18,61
E8	280	18,06	18,89	18,89	18,61
E9	320	18,06	18,89	18,89	18,61
E10	360	18,06	18,89	18,89	18,61
E11	400	18,06	18,89	18,89	18,61
Ef	Após 1 hora	18,06	18,89	18,89	18,61

Anexo 8 – Folheto técnico da areia APS 30



Sede, Fábrica e Escritório:
 Rua da Alameda
 Apart. 755 - 2671-601 Beccas
 Tel. 21 968 8010 Fax 21 968 8019
 E-mail: areipor@mail.telepac.pt

BOLETIM TÉCNICO

PRODUTO - AREIA

N/REF^o APS 30

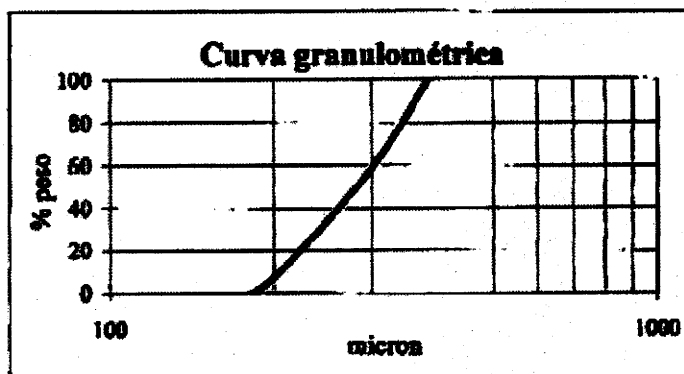
CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

Perda ao rubro	0,25 %
Densidade aparente	1,48 g/mL
Densidade real	2,62 g/mL
Dureza	6 mohs
pH	7
Diâmetro médio	260 micron

Sílica	97,0 ± 2%
Alumina	0,50 ± 0,3%
Óxido ferro	0,04 ± 0,02%
Óxido de titânio	0,08 ± 0,05%
Óxido cálcio	0,01 ± 0,005%
Óxido magnésio	0,01 ± 0,005%
Óxido de sódio	0,02 ± 0,005%

Micron	% Peso
425	0,5 ± 0,5%
300	41,0 ± 10%
212	45,0 ± 10%
150	11,0 ± 5%
< 150	2,5 ± 2%



O TÉCNICO RESPONSÁVEL

VITOR MORDIDO
 ENQ^o QUÍMICO

As informações técnicas contidas neste boletim são dadas sem qualquer garantia quanto ao valor indicativo e não podem ser objeto de uma garantia.

IP.21.00

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

Anexo 9 – Injectabilidade em coluna de areia

Procedimento

- As preparações da coluna de injeção e das amostras são realizadas de acordo com EN 1771:2004;

- Os ensaios são realizados à temperatura ambiente (aprox. 25°C);

- São realizados ensaios de prepolímero com diferentes quantidades de catalisador (2,5 e 10%);

- São realizadas injeções em meio seco e em meio molhado.

- Injeção em meio seco

- Mistura do prepolímero com o catalisador;

- Colocar a mistura (500 ± 1 g) no contentor da amostra, sendo depois introduzida no reactor de pressão;

- Ajustar a pressão para $0,075 \pm 0,0025$ MPa

- Anotar o tempo necessário para o produto atingir os 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 mm na coluna de injeção.

- Continuar a injeção até que a coluna esteja cheia e se tenha recolhido no recipiente de medição cerca de 20 ml de excesso, ou até que, caso seja evidente que esta condição não seja atingida, o crescimento do produto no interior da coluna seja inferior a 30 mm/min.

- Injeção em meio húmido

- O procedimento é análogo à injeção em meio seco, sendo a única alteração introduzida a molhagem prévia da areia. Para tal, coloca-se 200 g de água no contentor da amostra, e este no interior do reactor de pressão. De seguida injecta-se a água na coluna de areia até que esta esteja cheia e sejam recolhidos no recipiente de medição, 20 ml.

- Classificação:

A injectabilidade do prepolímero pode ser classificada da seguinte maneira:

i) Fácil - se a coluna é cheia e 20 ml de prepolímero são recolhidos no recipiente de medição;

- ii) Aceitável - se a coluna é cheia mas um excesso de pelo menos 1 ml/min não forem recolhidos no recipiente de medição;
- iii) Difícil - se a injeção terminar antes de toda a coluna estar completa. Neste caso, deve-se registrar a altura a que o prepolímero chegou na coluna.

Armazenamento das amostras

Depois da injeção do prepolímero, a coluna é selada, bloqueando a entrada e a saída, e pesada até 0,1 g: massa M_3 para meio seco; massa M_4 para meio molhado.

São depois guardadas durante 28 dias a 21 ± 2 °C e 60 ± 10 % humidade relativa.

Fissuração em compressão

Antes do teste, a amostra deve ser medida em comprimento e diâmetro, e pesada. A amostra é colocada entre os pratos da máquina para testar a compressão. A pressão deve ser aplicada de forma contínua e sem golpe. A pressão aplicada deve permanecer constante em $(0,05 \pm 0,01)$ N/mm²/s.

Tratamento de resultados

1) Coluna de injeção

- Para cada teste realizado em meio seco e molhado, são traçadas as curvas de injectabilidade (equação A 9.1).

$$h = f(t)$$

Equação A 9.1

onde

h é a altura do produto na coluna expressa em mm;

t é o tempo necessário pelo produto a atingir as diferentes marcas de referência, em segundos.

- Calcular a massa do produto injectado $M_3 - M_1$ para meio seco, em gramas

- Calcular a massa do produto injectado $M_4 - M_2$ para meio molhado, em gramas

Onde

M_1 é a massa da coluna de injeção preparada com areia seca e rede metálica antes da injeção, em gramas;

M_2 é a massa da coluna de injeção preparada com areia molhada;

M_3 é a massa da coluna de injeção após a injeção em meio seco, em gramas;

M_4 é a massa da coluna de injeção após a injeção em meio molhado, em gramas;

2) Fissuração em compressão

Para cada ensaio, a força máxima durante o teste é considerada como a força de quebra F ; a correspondente força de separação f é calculada em N/mm^2 usando a equação A 9.2.

$$f = \frac{2 \times F}{\pi \times d \times L}$$

Equação A 9.2

Onde

F é a força de compressão máxima, em newtons;

d é o diâmetro da amostra, em milímetros;

L é a altura da amostra, em milímetros;

f é a força de esmagamento, em newtons por milímetros quadrados;

Calcula-se a média dos seis resultados para cada condição.

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

Anexo 10 – Teor de isocianato livre

Reagentes e produtos auxiliares

Os reagentes utilizados para a determinação do teor de NCO são:

- Di-n-butilamina
- Acetona pura
- Ácido clorídrico P.A. (ampola titrisol 1N)
- Indicador azul de bromofenol
- Água destilada.
- Toluol P.A.
- Isopropanol.

Aparelhos e utensílios

Os aparelhos necessários nesta metodologia são:

- Balança analítica.
- Balão aferido de 1000 ml (dois).
- Proveta de 100 ml.
- Bureta de zero automático de 10 ml, graduado a 0,05 ml
- Copo de 250 ml de forma baixa.
- Placa com agitação magnética.
- Barras magnéticas.

Modo operatório

- 1 - Preparação da solução de di-n-butilamina 1N. Num balão aferido de 1000 ml, pesar 130g de dibutilamina e completar o volume com toluol P.A.
- 2 - Preparação da solução de ácido clorídrico 1N. Num balão aferido de 1000 ml, deitar o conteúdo de uma ampola de titrisol HCl 1N e completar o volume com água destilada.
- 3 - Solução de indicador azul de bromofenol 0.5%. Para um copo de 250 ml pesar 0.5 g de indicador e dissolver com 100ml de isopropanol, com agitação constante.
- 4 - Num copo de 250 ml pesar rigorosamente 2 a 4 g da amostra.
- 5 - Adicionar 100 ml de acetona, medidos numa proveta, e 10 ml de solução de dibutilamina medidos numa pipeta.
- 6 - Agitar durante 10 min no agitador electromagnético.
- 7 - Adicionar três gotas de solução indicadora de azul de bromofenol.

- 8 - Titular com ácido clorídrico 1N, com agitação até viragem a amarelo.
- 9 - Fazer o ensaio em duplicado.
- 10 - Fazer um ensaio em branco.

Resultados

O teor de NCO livre é calculado da seguinte forma (equação A 10.1):

$$\% \text{ NCO} = \frac{(V_b - V_a) \times 4.2}{m}$$

Equação A 10.1

onde V_a é o volume de ácido consumido na titulação do ensaio da amostra (ml), V_b é o volume de ácido consumido na titulação do ensaio em branco (ml) e m é a massa da amostra (g).

CAPITULO 7 – Referências Bibliográficas

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO

7 Referências Bibliográficas

1. Wurtz, A., Ann., **71**: 326,(1849)
2. Bayer, O., Siefken, W., Rinke, H., Orthner, L., Schild, H., *A process for the production of polyurethanes and polyureas*, DRP 728981, (1937)
3. Bayer, O., *The Diisocyanate Polyaddition Method - Polyurethanes*, Angew. Chem., **A59**: 257,(1947)
4. Bayer, O., Muller, E., Petersen, S., Piepenbrink, H. F., Windemuth, E., *Rubber Chem. and Technol.*, **23**: 812,(1950)
5. Carothers, W.H., *Fiber and method of producing it*, US2071251A, (1937)
6. Carothers, W., *Linear condensation polymers*, US 2071253 A, (1937)
7. Carothers, W., *Synthetic Fiber*, US 2130948 A, (1938)
8. Carothers, W., *Polymeric materials*, US 2214402 A, (1940)
9. *Dados fornecidos por DOW CHEMICAL*,
10. *2000 End-use market survey of the polyurethane industry*, API - Alliance for the Polyurethanes Industry, www.interactivemediakit.com/api/, 25/02/2005,
11. *Polyurethanes - The international market*, www.marketsearch.com, 25/02/2005,
12. Dillon, J.G., *Infrared Spectroscopic Atlas of Polyurethanes*, Technomic Publishing, Lancaster, (1989)
13. Allport, D.C., Gilbertand, D. S., Susan M., *MDI & TDI: Safety, Health and the Environment*, (2003)
14. Saunders, H., Frisch, K. C., *Polyurethanes - Chemistry and Technology*, Robert E. Krieger Publishing company, Malabar, Florida, (1983)
15. Fardos, J., *Plastic Engineering Handbook of the Society of Plastics Industry*, Van Nostrand Reinhold, Nova Iorque, (1976)
16. Macosko, C.W., *Rim: Fundamental of Reaction*, Hanser, Munich, (1989)
17. Klempner, D., Sendjarevic, V., *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, 2^a ed, Hanser Publishers, Munich, (2004)
18. Klempner, D., Frisch, K. C., *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser, Nova Iorque, (1991)
19. Doyle, E.N., *The Development and use of Polyurethane Products*, McGraw-Hill, (1971)

20. *Low Density Cellular Plastics - Physical Basis of Behaviour*, 1ª ed, Chapman & Hall, (1994)
21. Oertel, G., *Polyurethane Handbook: Chemistry - Raw Materials - Processing - Application - Properties*, Hanser Publishers, Nova Iorque, (1985)
22. Barreiro, M.F.F., *Formação e Estrutura dos poliuretanos segmentados*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, (2000)
23. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Isocyanates, Organic"*, Vol. A21
24. Blackwell, J., Gardner, K.H., *Polymer*, Vol. 20:13, (1979)
25. Lamba, N.K., Woodhouse, K. A., Cooper, S.L., *Polyurethanes in biomedical application*, CRC Press, (1998)
26. Vilar, W.D., *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*, 3ª ed, Vilar Consultoria, (2002)
27. Bruins, P.F., *Polyurethane Technology*, Interscience Publishers, Nova Iorque, (1969)
28. Buist, J.M., Gudgeon, H., *Advances in Polyurethane Technology*, Elsevier, Londres, (1970)
29. Brooks, R., *Overview of Isocyanate Manufacture*, Urethanes Technology, **17**: 44,(2000)
30. Ulrich, H., *Chemistry and Technology of Isocyanates*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, (1996)
31. Kothandaraman, H., Nasar, A. S., *The Kinetics of the Polymerization Reaction of Toluene Diisocyanate with HTPB Prepolymer*, Journal of Applied Polymer Science, **50**: 1611,(1993)
32. Grepinet, B., et al., *Modeling and Simulation of Urethane acrylates Synthesis - Kinetics of Uncatalyzed Reaction of Toluene Diisocyanate with a Monoalcohol*, Journal of Applied Polymer Science, **75**: 705,(2000)
33. Hepburn, C., *Polyurethane Elastomers*, 2ª ed, Elsevier Applied Science, Londres, (1992)
34. Chaudhury, M., Pocius, A. V., *Adhesion Science and Engineering - 2, Surfaces, Chemistry and Applications*, Elsevier, Amesterdão, (2002)
35. Szycher, M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 3-13, CRC Press, Londres, (1999)
36. Erner, W.E., Odinak, A., *Composition of Methylenebisphenyl Isocyanate with Trihydrocarbyl Phosphates and Preparation Therefor*, US 3 384 653, (1968)
37. Frazier, C.E., Ni, J., *On the occurrence of network interpenetration in the wood-isocyanate adhesive interphase*, International journal of adhesion & adhesives, **18**(2): 81-87,(1998)
38. Woods, G., *The ICI Polyurethanes Book*, 2nd ed, John Wiley Sons., Nova Iorque, (1990)
39. *Folheto "All about PU foam"*,, Produkte Durch Recycling Company,

40. Alexandersson, R., et al., *Symptoms and Lung Function in Low-exposure to TDI by Polyurethane Foam Manufacturing*, International Archives of Occupational and Environmental Health, **55**: 149,(1985)
41. Mobay-Corporation, *Longitudinal Study of Respiratory Hazards in the Polyurethane Foaming Industry*, Submissão a U. S. EPA, Acesso OTS nº 8690001010,(1991)
42. Fazenda, J.M., *Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia*, 2ª ed, Vol. 1, Abrafati, (1995)
43. Kim, B.S., Hrkach, J. S., Langer, R., *Biodegradable photo-crosslinked poly(ether-ester) networks for lubricious coatings*, Biomaterials, **21**
44. Lebas, C.L., Turley, P. A., *Primary hydroxyl content in polyols-evaluation of two nuclear magnetic resonance (NMR) methods*, in *SPI Polyurethane Division Raw Materials Analysis Committee*, (2002)
45. *Polyesters*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, H.F. Mark, et al., Editor, Interscience, Nova Iorque, 62, (1969)
46. Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Nova Iorque, (1953)
47. Flory, P.J., *Angew. Chem.*, **86**: 109,(1974)
48. Kauffman, W.J., *Novel Catalyst System for Trimerization Organic Isocyanates*, US4025469, (1977)
49. Furukawa, J., Saegusa, T., *Polymerization of Aldehydes and Oxides*, Interscience, Nova Iorque, (1963)
50. Pizzini, L.C., Patton, J. T. Jr., *1,2-Epoxy Polymers*, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, H.F. Mark, et al., Editor, Interscience, Nova Iorque, 145, (1967)
51. Hilyard, N.C., Cunningham, A, *Low Density Cellular Plastics - physical basis of behaviour*, 1ª ed, Chapman & Hall, Londres, (1994)
52. Chadwick, D.H., Cleveland, T. M., *Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 13, Wiley-Interscience, Nova Iorque, (1981)
53. Sundermann, R., Slack, W. E., *Preparation of Partially Carbodiimidized Methylenebis(Phenyl Isocyanate)*, US4154752, (1979)
54. Gaylord, N.G., *High Polymers*, Polyethers, Vol. 13, Interscience, Nova Iorque, (1963)
55. Critchfield, F.E., et all, *Advances in Urethane Science and Technology*, Vol. 2, EUA, (1973)
56. Silva, A.L., Bordado, J. C., *Recent Developments in Polyurethane Catalysis: Catalytic Mechanisms Review*, Catalysis Reviews. Science and Engineering, **46**(1): p. 31-51,(2004)
57. Fondots, D.C., *Journal of Cellular Plastics*, **11**: 250,(1975)
58. Baker, J.W., Holdsworth, J. B., *The Mechanism of Aromatic Side-chain Reactions with Special Reference to the Polar Effects of Substituents. Part XIII. Kinetic Examination of the*

- Reaction of Aryl Isocyanates with Methyl Alcohol*, Journal of the Chemical Society: 713,(1947)
59. Kimock, M.J., Listermann, M. L., *N,N,N-trimethylbis(aminoethyl)ether substituted urea composition for the production of Polyurethanes*, US5824711, (1998)
 60. Mercado, L.A., Listermann, M. L., Kimock, M. J., *Reactive catalyst compositions for improving water blown polyurethane foam performance*, US6232356, (2001)
 61. Van Court Carr, R., Listermann, M. L., Savoca, C. L., *Hydroxy-functional triamine catalyst compositions for Polyurethane Production*, US5633293, (1998)
 62. Baker, J.W., Bailey, D. N., *The Mechanism of the Reaction of Aryl Isocyanates with Alcohols and Amines. Part VI. Preliminary Investigations With Amines: Complex-Formation by Amines and Ureas in Benzene Solution.*, Journal of the Chemical Society: 4649,(1957)
 63. Baker, J.W., Gaunt, J., *The Mechanism of the Reaction of Aryl Isocyanates with Alcohols and Amines. Part II. The Base-catalysed Reaction of Phenil Isocyanate with Alcohols*, Journal of the Chemical Society: 9,(1949)
 64. Baker, J.W., Gaunt, J., *The Mechanism of the Reaction of Aryl Isocyanates with Alcohols and Amines. Part III. The Spontaneous Reaction of Phenyl Isocyanate With Various Alcohols. Further Evidence Relating to the Abomalous effect of Dialkylanilines in the Base-catalysed Reaction*, Journal of the Chemical Society: 19,(1949)
 65. Baker, J.W., et al., *The Mechanism of the Reaction of Aryl Isocyanates with Alcohols and Amines. Part IV. The Evidence of Infra-red absorption Spectra Regarding Alcohol-amine Associantion in the Base-catalysed Reaction of Phenyl Isocyanate with Alcohols*, Journal of the Chemical Society: 24,(1949)
 66. Baker, J.W., Gaunt, J., *The Mechanism of the Reaction of Aryl Isocyanates with Alcohols and Amines. Part V. Kinetic Investigations of the Reaction Between Phenyl Isocyanate and Methyl and Ethyl Alcohols in Benzene Solution*, Journal of the Chemical Society: 27,(1949)
 67. Baker, J.W., Bailey, D. N., *The Mechanism of the Reaction of Aryl Isocyanates with Alcohols and Amines. Part VII. The Spontaneous Reaction with Amines*, Journal of the Chemical Society: 4652,(1957)
 68. Baker, J.W., Bailey, D. N., *The Mechanism of the Reaction of Aryl Isocyanates with Alcohols and Amines. Part VIII. The Base-Catalysed Reaction with Amines*, Journal of the Chemical Society: 4663,(1957)
 69. Baker, O., *Polyurethanes*, Modern Plastics: 149,(1947)
 70. Farkas, A., Flynn, K. G., *The Catalytic Effects of 1,4-Diaza[2.2.2]bicycloctane for Isocyanate Reactions*, J. Am. Chem. Soc., **82**: 642,(1960)
 71. Humbert, H.H., Zimmerman, R. L., Walker, M., *Low-odour amine blowing catalysis in flexible polyurethane foam*, in *Catalysis in Polyurethane Foams*, Rapra Technology Limited, (1997)

72. Farkas, A.M.G.A., *Adv. Catalysis*, **13**: 393,(1962)
73. Farkas, A., Strohm, P. F., *Mechanism of the Amine-Catalyzed Reaction of Isocyanates with Hydroxyl Compounds*, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, **4**: 32,(1965)
74. Oberth, A.E., Bruenner, R. S., *Effect of Hydrogen Bonding on the Kinetics of the Urethane Reaction*, *Journal of Physical Chemistry*, **72**: 845,(1968)
75. Huynh-ba, G., Jérôme, R., *Catalysis of Isocyanate Reactions with Protonic Substrates*, in *Urethane Chemistry and applications*A.C.S. Sump. Series, City, 205-217, (1981)
76. Bechara, I.S., *The mechanism of Tin-amine synergism in the catalysis of Isocyanate reaction with alcohols*, in *Urethane Chemistry and Applications*A.C.S. Symp. Series 172, City, 393-402, (1981)
77. Hostettler, F., Cox, E. F., *Organotin Compounds in Isocyanate Reactions*, *Industrial and Engineering Chemistry*: 52,(1960)
78. Bordado, J.C.M., *Catalise na produção de polímeros reactivos*, in *Actas do 2º Encontro Nacional sobre problemas e tendencias da catálise industrial*, (1988)
79. Mullender, C.S., *Properties of auxiliary organo-tin catalysts in polyurethane foams*, in *Catalysis in Polyurethane Foams*, Rapra Technology Limited, (1997)
80. Fent, K., *Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences*, *SCI Total Environ.*, **185**(1-3): 151-159,(1996)
81. Blank, W.J., He, Z. A., Hessel, E.T., *Catalysis of the Isocyanate-hydroxyl reaction by non-tin catalysts*, *Prog. Org. Coat.*, **35**(1-4): 19-29,(1999)
82. Thiele, L., et al., *Faserforschung und Textiltechnik/Z. Polymerforsch.*, **28**: 343,(1977)
83. Britain, J.W., Gemeinhardt, P. G., *Catalysis of the Isocyanate-Hydroxyl Reaction*, *Journal of Applied Polymer Science*, **4**: 207,(1960)
84. Thiele, L., Becker, R., Frommelt, H., *Simultaneous application of amine and tin catalysts as accelerators of urethane formations*, *Faserforschung und Textiltechnik/Z. Polymerforsch.*, **28**(8): 405-408,(1977)
85. Frisch, K.C., Reegen, S. L., *Advances in Urethane Science and Technology*, Conn., Stanford, **1**,(1971)
86. Reegen, S.L., Frisch, K. C., *Isocyanate-Catalyst and Hydroxyl-Catalyst Complex Formation*, *Journal of Polymer Science Part A-1*, **8**: 1970,(1970)
87. Barringer, C.M., Remington, E. I., *Solvent resistance of Rigid Urethane Foams*, Dupont de Nemours & Co. - Foam Bulletin,(1959)
88. Frisch, K.C., Klempner, D., *Comprehensive Polymer Science*, 1ª ed, Vol. 5, 416, Pergamon Press, Nova Iorque, (1989)

89. Gum, W.F., Riese, W., Ulrich, H, *Reaction Polymers*, 720, Hanser Publishers, Nova Iorque, (1992)
90. Harrison, R.P., Scarpati, M., Narayan T., Zagata, B. J., *Water-blown polyurethane integral skin foam*, US5284880, (1995)
91. Lutter, H.D., Brunchmann, B., Spang, C., Minges, R., Scherzer, D., Lugmayr, M., Zschesche, R., *Modified MDI compositions for use in flexible polyurethane foams free of chlorofluorocarbons*, US4203918, (1993)
92. Short, W.T., Ottaviani, R. A., *Urea flow control agents for urethane paint prepared by reaction of an isocyanate-terminated prepolymer and an ethanolamine*, US4522986, (1985)
93. Sheikh, N., Katbab. A. A., Mirzadeh, H., *Isocyanate-terminated urethane prepolymer as bioadhesive base material: Synthesis and Characterization*, International journal of adhesion & adhesives, **20**(4): 299-304,(2000)
94. Morikawa, Y., Uehara, K., Konishi, S., *Self-emulsifiable isocyanate-terminated prepolymer, and aqueous coating composition and aqueous adhesive composition employing the self-emulsifiable isocyanate-terminated prepolymer*, US5373050, (1994)
95. Hsieh, H.W., Mahdi, S. Z., *Polyurethane sealant composition*, US6015475, (2000)
96. Pedain, J., Riberi, B., Sonntag, M., Konig, K., Frohlich, J., *Diisocyanates containing urethane groups, a process for their preparation and their use as binders or binder component in polyurethane lacquers*, US4727128, (1988)
97. Bross, R., Paap, F., Maccari, B., *Process for preparing polyurethane elastomer from a soft-segment isocyanate-terminated prepolymer*, US5418259, (1995)
98. *Motor de procura de patentes - www.micropat.com, 23/02/2006*, Thomson,
99. Rizk, S.D., Hsieh, H. W. S., Prendergast, J. J., *High speed cure sealant*, US4758648, (1988)
100. Torges, K.F., Humbert, H., Klockemann, W., *Future requirements in PU-foam for the 90's. innovative and selective new amine catalysts*, in *UTECH 90*, (1990)
101. Zimmerman, R.L., *Dimorpholinodiethylether having improved isocyanate stability*, EU735067, (1996)
102. Sikorski, M., Buchholz, T., *Improved catalyst for rigid foams meeting the requirements of different blowing agents*, in *Catalysis in Polyurethane Foams*, Rapra Technology Limited, (1997)
103. Schmitt, F., Wenning, A., Weiss, J. V., *Dimeric Isocyanates in polyurethane powder coatings*, Prog. Org. Coat., **34**: 227-235,(1998)
104. Campbell, T.W., Smeltz, K. C., *Carbodiimides IV. High polymers containing the carbodiimide repeat unit*, J. Org. Chem., **28**(8): 2069-2075,(1963)

105. Nazipov, M.M., Tabachkov, A. A., Elchueva, A. D., Liakumovich, A. G., *Urethane formation in the presence of stabilizers*, Russ. J. Appl. Chem., **74**(1): 149-153,(2001)
106. McElroy, W.R., *The Techniques of Prepolymer Preparation*, Mobay Chemical Co.,
107. Daniels, L., *Curing polyurethane problems*, Adhesive Technology: 22-23,(1998)
108. Evans, R.M., *Polyurethane Sealants - Technology and Applications*, Technomic Publishing Company Incorporated, Lancaster, (1993)
109. Evans, R.M., Litt, M. H., *The effect of NCO:OH ratio and diol:triol ratio of urethane prepolymers on free monomer and molecular weight of the final product*, in *Recent developments in polyurethanes and Interpenetrating Polymeric Networks*, Technomic Publishing Co. Inc, (1988)
110. Lepene, B.S., Long, T. E., Meyer, A., Kranbuehl, D. E., *Moisture-curing kinetics of isocyanate prepolymer adhesives*, J. Adhesion, **78**: 297-312,(2002)
111. Dillingham, R.G., Moriarty, C., *The adhesion of isocyanate-based polymers to steel*, J. Adhesion, **79**: 269-285,(2003)
112. Seixas de Melo, J.S., Moreno, M.J., Burrows, H.D., Gil, M.H., *Química de Polímeros*, Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra, (2004)
113. Sax, N.I., *Dangerous properties of Industrial Materials*, Reinhold, Nova Iorque, (1963)
114. Woods, G., Buist, J. M., *Developments in Polyurethanes*, Applied Science Publisher, Londres, (1978)
115. Almqvist, K.A., *CFC Elimination in Flexible Moulded PU-foam for Furniture and Automotive Applications*, in *Proceedings of the SPI 33rd. Technical/Marketing Conference* City, 160, (1990)
116. Harris, R.F., Touhey, W. J., *Resilient One-Shot Urethane Foams Using Freon 11 Blowing Agent*, Dupont Foam Bull.,(1961)
117. Frost, C.B., *Polyether-urethane foams and method of making same*, US 3072582, (1963)
118. *Methylene Chloride and Refrigerant 11 as Urethane Foam Blowing Agents*, Mobay Tech. Bull.,(1964)
119. Knox, R.E., Chem. Eng. Progr., **57**(10),(1961)
120. Klesper, E., *Application of Volatil Organic Liquids for Expanding Flexible Urethane Foam*, Rubber Age, 84-87, (1958)
121. Ashida, K., Frisch, K. C., *International Progress in Urethanes*, Vol. 2, Technomic, Lancaster, (1980)
122. Liessem, B., *Foam Manufacture*, US 4 417 002, (1983)
123. Stone, H., et al., *Blowing Agents for Polyurethane Foam*, US 4 906 672, (1990)

124. Franklin, R., et al., *Dialkyl Dicarbonates as Blowing Agents for Polymers*, US 5 030 664, (1991)
125. Walmsley, G.D., *Process for the Production of Polyurethane Foam*, US 5 120 771, (1992)
126. Frensdorff, H.K., *Polyurethane foams: Stability, collapse, shrinkage*, Rubber Age, (1958)
127. Saunders, J.H., *The formation of urethan foams*, Rubber Chem. and Technol., **33**,(1960)
128. Haluska, L.A., *Branched siloxane-Alkyleneoxide Copolymers*, US 3271331, (1966)
129. Haluska, L.A., *Polyurethane foam preparation using siloxane glycol branch copolymers*, US 3398104, (1968)
130. *Silicone surfactants*, ed. R.M. Hill, Vol. 86, Marcel Dekker, Inc., Nova Iorque, (1999)
131. Kanner, B.S., et all, J. Cell. Plast., **15**: 315,(1979)
132. Huster, P.K., J. Cell. Plast., **10**: 186,(1974)
133. Rosemund, W.R., Sander, M.R., J. Cell. Plast., **13**: 182,(1977)
134. *Folheto Técnico do ADMA 16*, in *Albermarle Corporation*
135. *Folheto Técnico do Tegostab B8450*, in *Degussa-Goldschmidt Polyurethane Additives*
136. *Folheto Técnico do Tegostab BF2370*, in *Degussa-Goldschmidt Polyurethane Additives*
137. *Folheto Técnico do Tegostab B8123*, in *Degussa-Goldschmidt Polyurethane Additives*
138. *Folheto Técnico do Cloreto de Benzoílo*, in *Tessengerlo Group*
139. Weissenberg, K., Nature, **159**: 310-15,(1947)
140. Gardner, F.H., Nissan, A. M., Nature, **158**: 634-635,(1946)
141. Joseph, D.D., Fosdick, R. L., Arch. Rat. Mech. Anal., **49**: 321-380,(1973)
142. Kaye, A., Rheol. Acta, **12**: 206-211,(1973)
143. Joseph, D.D., Beavers, G. S., Fosdick, R. L., Acta Arch. Rat. Mech. Anal., **49**: 381-401,(1973)
144. Beavers, G.S., Joseph, D. D., J. Fluid. Mech., **69**: 475-511,(1975)
145. Bird, R.B., Armstrong, R. C., Hassager, O., ed. *Dynamics of Polymeric Liquids*, John Wiley & Sons ed. Fluid Mechanics, Vol. 1, Nova Iorque, (1977)
146. *Norma EN 14406, Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Determination of the expansion ratio and expansion evolution*,(2004)

147. Norma EN 1242, Adhesives - Determination of isocyanate content,(1998)
148. Norma ISO 3219, Plastics - Polymers/resins in the liquid state or as emulsions or dispersions - Determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate,(1993)
149. Norma EN 1767, Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Infrared analysis,(1999)
150. Norma NP ISO 2811-1, Tintas e vernizes - Determinação da massa volúmica - Parte 1 - Método do picnómetro,(1999)
151. Norma NP EN ISO 9514, Determinação do tempo de vida útil dos sistemas líquidos - Preparação e condicionamento de amostras e linhas de orientação para ensaio,(1996)
152. Norma ASTM D 2074-92, Standard Test Methods for Total, Primary, Secondary, and Tertiary Amine values of Fatty Amines by Alternative Indicator method, (1998)
153. Norma EN 1771, Products and systems for the protection and repair of concrete structures - test methods - determination of injectability using the sand column test,(2004)
154. Norma ISO 527-1, Plastics - Determination of tensile properties,(1993)
155. Norma EN 12618-2, Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Part 2: Determination of the adhesion of injection products, with or without thermal cycling - Adhesion by tensile bond strength.,(2004)
156. Norma EN 14068, Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Determination of watertightness of injected cracks without movement in concrete.,(2003)
157. Norma EN 12637, Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Compatibility of injection products - Part 1: Compatibility with concrete,(2004)

PÁGINA DEIXADA PROPOSITADAMENTE EM BRANCO