

Introdução a química das borrachas de poliuretano

[Rubber World, Nov, 1999](#) por [Jim Ahnemiller](#)

O Professor Dr. Otto Bayer em Leverkusen, Alemanha inventou o primeiro elastômero de poliuretano em 1937. Nos anos 1950s a indústria de pneus encorajou a indústria química a fazer elastômeros de poliuretano para aplicações como borracha. U.S. Rubber e a Bayer iniciaram desenvolvimentos conjuntos para uso em compostos de rodagem utilizando uma borracha de poliuretano base eter vulcanizado por peróxido. A DuPont iniciou desenvolvimento similar em elastômeros de poliuretano vulcanizados por enxofre.

Ao final daquela década, U.S. Rubber (que posteriormente tornou-se Uniroyal) iniciou a produção do Vibrathane ITVE, que posteriormente tornou-se o Vibrathane 5003, 5004. A DuPont iniciou a produção do Adiprene C e a Bayer do Desmophen A, uma borracha de poliuretano base ester, e reticulado por isocianato, e Urepan E, uma borracha base ester curada por peróxido.

Nos anos 60s, uma inflação de poliuretano millable era claramente visível. General Tire iniciou a produção de suas borrachas tipo ester vulcanizáveis por peróxido de nome Genthane. Goodyear e Michelin introduziram seus tipos ester vulcanizáveis por enxofre com os nomes Chemigum e Gurane. American Cyanamid iniciou a produção de sua borracha vulcanizável por enxofre de nome Cynaprene VG. A Thiokol introduziu sua borracha base ester e caprolactona, vulcanizável por enxofre sob o nome Elastothane, enquanto a Witco desenvolveu o Fomrez MG – um TDI/poliéster vulcanizável por enxofre. A Bayer estabeleceu uma família de quatro tipos de Urepan, todos tipo ester, dois dos quais eram curáveis por isocianato e os outros eram curados com peróxido.

Todos esses produtos enfrentaram problemas de processamento e frequentemente as propriedades não eram as esperadas.

O processo de produção era também muito difícil, que resultava em um material muito inconstante, e devido a isso a Michelin e a General Tire suspenderam a produção de seus poliuretanos millable nos anos 70s. No que foram seguidos por American Cyanamid, Witco e Thiokol.

Nessa década a TSE Industries iniciou a produção de seus poliuretanos millable sob o nome Millathane. A DuPont vendeu seu negócio de Adiprene em torno de 1986 para a Uniroyal. Existiam nessa época apenas três fabricantes de poliuretano millable e que ainda produzem: Uniroyal, Bayer e TSE Industries. TSE é o maior produtor mundial de borracha de poliuretano, seguida por Bayer e Uniroyal.

Existe uma borracha de poliuretano?

Recentemente testemunhamos grande desenvolvimento de polímeros especiais, por exemplo, borracha nitrilica hidrogenada (HNBR), borracha de epicloporhidrina (ECO), novos fluoroelastômeros curados por peróxido, etc. Tendo a escolha desses novos polímeros, em adição a todas as antigas borrachas sintéticas conhecidas, nos perguntamos se uma verdadeira especificação para borracha de poliuretano existe?

Hoje, mais que antes a resposta é sim.

Não somente requerimentos específicos estão nascendo (p.e., resistência a óleo e combustível, estabilidade ao calor, flexibilidade a baixa temperatura, alta dureza, etc.), mas existe uma crescente demanda por artefatos técnicos com superior balanço de todas as propriedades.

Utilizado todos os tipos de borracha de poliuretano, é possível alcançar:

- Propriedades mecânicas tais como resistência a abrasão e forças tensoras muito superiores as outras borrachas conhecidas: natural ou sintética;
- durezas de 25 A a 60 D;
- resistência a óleos e combustíveis melhores que a NBR ou HNBR;
- permeabilidade a gases tão baixa quanto a borracha butílica;
- resistência ao ozônio tão boa quanto o EPDM;
- resistência ao calor até 110°C; 150°C intermitente; e
- flexibilidade a baixa temperatura até -55°C.

Diferenças entre poliuretano e outros elastômeros de poliuretano:

Como em todos os elastômeros de poliuretano, a borracha de poliuretano tem como base três ingredientes: polioli, isocianato e extensor de cadeia. Polióis são tanto politetrametileno éter glicóis ou poliéster adipato. Do lado dos isocianatos, uma grande variedade de isocianatos aromáticos ou alifáticos é utilizada, e os extensores de cadeia podem ser etilenoglicol, glicerol-monoalileter, butanodiol, glicerol-monoalileter, trimetilolpropano-monoalileter ou mesmo água (ref. 1). Normalmente, elastômeros de poliuretano são produzidos com uma equivalência estequiométrica de NCO para o grupo NCO reativo (OH) (ref. 2).

Os sistemas de pré-polímero derramado (cast) são feitos reagindo um polioli com um excesso de isocianato de maneira a ser líquido durante o processamento. Então, durante o processamento final, o material é misturado com extensores de cadeia para obter a equivalência estequiométrica.

Poliuretanos termoplásticos em sua maioria são produzidos em uma única etapa com um leve excesso de isocianato (NCO) versus o número combinado de OH do polioli e cadeia extensora.

Borracha de poliuretano é produzida com uma deficiência estequiométrica de isocianatos, de modo a obter o estado de processabilidade das borrachas (millable). A borracha de poliuretano necessita posteriormente de reticulação ou vulcanização (ref. 3).

Diversificação da borracha de poliuretano

Borrachas de poliuretano podem ser classificadas de acordo com sua base química ou pelo tipo de vulcanização. Como polióis, tanto o politetrametileno éter glicol (éteres C4 baseados no politetrahidrofurano) ou poliéster adipatos (baseados no ácido adipico e díois como etanodiol, butanodiol, metilpropanodiol, hexano diol, neopentilglicol, ciclohexanodimetano, etc.) podem ser utilizados (ref. 4).

A cuidadosa seleção de relação diol/glicol e da relação molar dos glicóis influenciam as propriedades finais do vulcanizado de borracha de poliuretano. Alguns exemplos incluem: etileno glicol fornece excelente resistência a óleos e combustíveis, mas com pobre resistência a hidrólise; butanodiol ou melhor o metilpropanodiol confere insuperável resistência a baixa temperatura; hexanodiol leva a uma boa resistência a hidrólise e ao calor; ciclohexanodimetanol confere insuperável impermeabilidade a gases (ref. 6), etc.

Então, a correta relação molar das misturas de glicóis é extremamente importante. Como exemplo, com uma mistura de etileno e butileno podemos fazer uma borracha de poliuretano com uma resistência química balanceada e característica de resistência a baixa temperatura. Mas seja cuidadoso, na relação molar aproximada de 70:30 ou mais para a parte do etileno, o segmento macio irá cristalizar mesmo a temperaturas moderadamente baixas e não seja utilizável para muitas aplicações (ref. 7).

O componente diisocianato é tanto aromático como o diisocianato de difenil metileno (MDI) e tolueno diisocianato (TDI) ou diisocianato alifático como dicitlohexilmetano diisocianatos (H_{12} MDI) ou TMXDI (tetrametilxileno diisocianato) o qual é um isocianato levemente estável onde os grupos isocianato são separados do anel aromático por grupos metileno. Disisocianatos aromáticos conferem melhor força mecânica, enquanto os diisocianatos alifáticos conferem melhor resistência ao calor e hidrólise. Diisocianatos alifáticos são necessários se um vulcanizado estável de cor clara será produzido (p.e., solados transparentes para calçados esportivos (ref. 8).

Extensores de cadeia são de baixo peso molecular como etileno glicol, 1,4-butanodiol, hidroquinona bis (2-hidroxi-etil) éter, glicerolmonoalileter, trimetilolpropano-monoalileter ou água. Novamente, a quantidade e tipo de extensores de cadeia influenciam as propriedades e as características de processamento das borrachas de poliuretano substancialmente. Água, por exemplo, não é somente um extensor de cadeia, mas também incorpora grupos uréia que conferem boa resistência a solventes.

Vulcanização da borracha de poliuretano

A vulcanização da borracha de poliuretano ocorre pela reticulação entre as cadeias poliméricas, que gera uma estrutura em rede. Isto lembra o conceito de outras borrachas vulcanizadas, mas comparado com outros elastômeros de poliuretano, possuem pequeno número de grupos uretana. Esses grupos uretana foram ligações de hidrogênio e contribuem substancialmente para melhorar a força mecânica. Por essa razão, muitas borrachas de poliuretano requerem a adição de cargas ativas como negro-de-fumo e sílicas, que reforçam a borracha de poliuretano da mesma forma que nas outras borrachas.

A vulcanização por enxofre requer componentes insaturados na estrutura da borracha de poliuretano. Isto é feito utilizando compostos com grupo OH funcional com dupla ligação nos extensores de cadeia, p.e. glicerolmonoaliléter (GAE) ou trimetilpropano-monoaliléter (TMPMAE).

De todos os isocianatos, apenas o MDI como constituinte da macromolécula é um co-reactante adequado para vulcanização peroxídica; onde obtemos a formação de radicais através do grupo metileno central.

Borrachas de poliuretano baseadas em outros isocianatos, p.e., isocianatos alifáticos, requerem insaturação para a vulcanização por peróxido. Ao contrario a vulcanização por enxofre, requer apenas poucas insaturações. Como em todas as borrachas sintéticas, quanto maior for a cadeia polimérica saturada, maior será a resistência ao calor e a oxidação.

Uma rota diferente é a vulcanização por isocianato da borracha de poliuretano. Onde vemos uma extensão de cadeia através de grupos terminais hidroxila, seguido de uma reticulação através da formação de estruturas alofanato ou biuret. Isto confere excepcional força mecânica e alta elasticidade, mesmo a durezas muito elevadas (refs. 5 e 9).

Propriedades das borrachas de poliuretano

Todas as borrachas de poliuretano possuem excepcionais forças mecânicas e alta resistência química, mas essas dependem dos requerimentos do vulcanizado e do equipamento de processamento, o tipo de poliuretano apropriado deve ser escolhido cuidadosamente. Generally, ether-based polyurethane rubber provides an excellent hydrolysis resistance, but poorer heat resistance, while ester based polyurethanes are typical for their outstanding oil and fuel resistance.

A vulcanização por peróxido fornece a melhor resistência ao calor e menor deformação permanente. A vulcanização por enxofre permite uma grande flexibilidade de processamento e a vulcanização por isocianato é usada para a produção de vulcanizados de maior dureza. A Tabela 1 apresenta uma visão geral de alguns tipos comercialmente disponíveis de borracha de poliuretano, a base química e tipo de ligações cruzadas. A Tabela 2 mostra as suas propriedades essenciais, e na Tabela 3 as suas principais aplicações.

Tabela 1 – Tipos comerciais de borracha PU – Base química		
Tipo	Base Química	Vulcanização
Poliéster/MDI	Etileno glicol/butanodiol adipato e metileno difenil diisocianato	Peróxido
Poliéster/ TDI	Etileno/propileno glicol adipato e tolueno diisocianato	Enxofre Peróxido
Poliéster/[H ₁₂]MDI	Hexanodiol/neopentil glicol adipato e dicitlohexilmetano diisocianato	Enxofre Peróxido
Polieter/TDI	Glicol adipato e dicitlohexilmetano diisocianato	Enxofre Peróxido
Polieter/TDI	Politetrametileno glicol e tolueno diisocianato	Enxofre Peróxido
Polieter/(H ₁₂)MDI	Politetrametileno glicol e dicitlohexilmetano diisocianato	Peróxido
Poliéster/ISO	Dietileno glicol adipato e tolueno diisocianato e água	Isocianato
Polieter/ISO	Politetrametileno glicol e tolueno diisocianato e água	Isocianato

Tipo	Dureza	Temperatura de serviço
Poliéster/MDI	40 a 85 A	-40°C a 140°C
Poliéster/TDI	25 a 85 A	-30°C a 100°C
Poliéster/[H ₁₂]MDI	40 a 85 A	-35°C a 150°C
Polieter/TDI	70 A a 60 D	-35°C a 100°C
Polieter/TDI	35 a 85 A	-40°C a 90°C
Polieter/(H ₁₂)MDI	50 a 85 A	-40°C a 90°C
Poliéster/ISO	70 A a 60 D	-40°C a 100°C

Tipo	Res. Óleo/combustível	Res. Hidrolise	Força Mecânica
Poliéster/MDI	+++	+	+++
Poliéster/TDI	+++	- (*)	+++
Poliéster/[H ₁₂]MDI	+++	+ (**)	++
Polieter/TDI	+++	- (*)	+++
Polieter/TDI	+	+++	+++
Polieter/(H ₁₂)MDI	+	+++	++
Poliéster/ISO	++	+++	+++

(*) com adição de policarbodiimida

(**) com adição de policarbodiimida

-	Pobre	+	Fraca	++	Boa	+++	Excelente
---	-------	---	-------	----	-----	-----	-----------

Poliéster/MDI	Peças moldadas resistentes a óleo, combustível e como retentores, juntas, o-rings, membranas, protetores de poeira, suportes, rolamentos e correias para a indústria automotiva e outras aplicações hidráulicas ou pneumáticas e rolos para manuseamento de papel, nadadeiras e correias para máquinas para escritório.
Poliéster/TDI	Peças moldadas resistentes a óleo, combustível e solventes e rolos com excepcional resistência mecânica, mesmo na dureza muito baixa, cilindros de impressão, pinças de garrafas, etc.
Poliéster/[H ₁₂]MDI	Vedações resistentes a óleo combustível, rolos e correias para trabalhar em ambientes quentes e úmidos, ou seja, correias m V e correias sincronizadoras.
Polieter/TDI	Peças moldadas de dureza elevada e rolos com excepcional resistência a óleo, combustível e solvente e alta resistência mecânica, ou seja, retentores, rolamentos, buchas, moldes para telha, etc
Polieter/TDI	Peças moldadas resistentes a hidrólise e rolos com alta resistência mecânica e resistência à abrasão, ou seja, rolos, peças de desgaste e desgaste de proteção e correias transportadoras para muitas aplicações industriais.
Polieter/(H ₁₂)MDI	Peças elastoméricas transparentes como vidro transparente e estável à luz com excelente resistência à abrasão e

	excepcional, tração úmida e seca ou seja, patins e solados de calçados esportivos.
Poliéster/ISO	Cobertura de rolos de borracha e peças moldadas em alta dureza com resistência mecânica e resistência excepcional à hidrólise, desgaste e resistência ao corte entre todas as borrachas sintéticas ou naturais conhecidas, rolos para papel, aço e indústria de transformação da madeira, descasque de arroz, chapas e telas para mineração.

Conclusão

Raramente pode ser encontrado um elastômero que pode oferecer um equilíbrio de propriedades semelhantes como a borracha de poliuretano. No entanto, devido ao seu amplo espectro de diferenças químicas e propriedades, o grau correto para a aplicação em mente tem de ser escolhido com muito cuidado.

Falta de conhecimento, assessoria técnica pobre e, conseqüentemente, a escolha errada do grau de processamento ou inadequadas são as principais causas para o uso relativamente baixo da borracha do poliuretano na indústria da borracha no mundo inteiro.

Mas em muitas extremamente exigentes aplicações, ou seja, membranas para sistemas de suspensão ativa e amortecedores de nivelamento de carga, em borracha de poliuretano superou todos os outros - mesmo muito mais cara que a de borracha sintética, e, recentemente, novas classes foram desenvolvidos e foram introduzidos na indústria da borracha .

Referências

- (1.) "Neue Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie und Technologie der walzbarenpolyurethane," published in Kautschuk und Gummi, Kunststoffe (1966); Dr. W. Kallert.
- (2.) Polyurethane Handbook, Dr. Oertel.
- (3.) "Urepan - a new range of polyurethane rubber," published in Kautschuk Gummi Kunststoff (1/1995); A. Schroeter.
- (4.) "Development of a new polyurethane rubber grade, suitable for extreme low temperature applications," Rubbercon '95, Gothenborg, Sweden 1995; A. Schroeter.
- (5.) "Developing polyurethane rubbers for very high hardness roll coverings," published in Rubber Technology International (1997); A. Schroeter.
- (6.) "Cyclohexyldimethanol/methylpropanediol based polyurethane rubber for improved low temperature properties and gas impermeability," published in Rubber Science and Technology (1997); A. Schroeter.
- (7.) U.S. Patent 5,760,158 Polyurethane rubber vulcanizable by peroxides or sulfur with improved low temperature and gas impermeability properties (granted June 1998); A. Schroeter.
- (8.) "PU-rubber outsoles for athletic footwear," published in Rubber World (12/1998); Jim Ahnemiller.
- (9.) "Wear, tear resistant roll coverings," published in Rubber World (4/1998); A. Schroeter.³

COPYRIGHT 1999 Lippincott & Peto, Inc.

COPYRIGHT 2008 Gale, Cengage Learning