

**NILSON HAUPTMAN MEDEIROS**

**CARACTERIZAÇÃO E COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES  
DINÂMICAS DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS E SIMULAÇÃO  
POR MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS**

**São Paulo  
2006**

NILSON HAUPTMAN MEDEIROS

CARACTERIZAÇÃO E COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES  
DINÂMICAS DE COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS E SIMULAÇÃO  
POR MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS

Trabalho de Formatura apresentado ao  
Departamento de Engenharia Metalúrgica  
e de Materiais da Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo.

Área de Concentração: Engenharia de  
Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Ronald Lesley Plaut.

São Paulo  
2006

## **AGRADECIMENTOS**

A todos os funcionários e a Diretoria da "Indústria de Artefatos de Borracha 1001 LTDA" que me propiciou todas as condições necessárias para a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Ronald Lesley Plaut, por todo apoio, incentivo e tempo concedido.

## **AGRADECIMENTOS**

Minha mãe e meu pai que sempre estiveram ao meu lado e me apoiaram em todos os momentos.

Amigos de toda a vida .

## RESUMO

As excelentes propriedades mecânico-dinâmicas dos compostos elastoméricos de poliuretano (PU) no Brasil ainda não são amplamente conhecidas pelas empresas de revestimentos de rolos, devido à complexa tecnologia empregada na sua produção.

Com o objetivo de avaliar estas propriedades, dois compostos elastoméricos foram comparados e analisados: acrilonitrila butadieno (NBR) e poliuretano. Foram realizados ensaios de abrasão e ensaios cíclicos sob diversas magnitudes de tensão, temperatura e frequência em corpos de prova de mesma dureza, e foi possível comprovar a superioridade do composto poliuretano, que apresentou propriedades como elasticidade, resistência à abrasão e comportamento histerético superiores aos do composto de acrilonitrila butadieno.

O método de elementos finitos (FEM) foi validado para o caso da simulação de ensaios dinâmicos para ambos materiais, através da comparação dos resultados experimentais e os simulados, obtidos através do programa FEM.

Palavras-chave: elastômeros. poliuretano. propriedades mecânico-dinâmicas. método de elementos finitos.

## **ABSTRACT**

The excellent mechanical-dynamical properties of polyurethane elastomeric compounds in Brazil are still largely unknown mainly in the roll covering industries, due to the complex technology associated in their production.

Aiming at the evaluation of these properties, two elastomeric compounds have been analyzed and compared: Acrylonitrile Butadiene and Polyurethane. Abrasion resistance and dynamic tests have been performed using test specimens having the same hardness under various stress levels, temperatures and frequencies. The polyurethane compound has shown as being a better compound, because it presented superior results when compared to those of the Acrylonitrile Butadiene compound, in terms of elasticity, abrasion resistance and hysteresis.

The Finite Element Method was also validated for the use in dynamic test simulations for both materials, by comparing experimental and simulated results, obtained by the FEM program.

**Keywords:** elastomer. polyurethane. mechanical-dynamical properties. Finite Element Method.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Vista na direção da máquina do sistema rolo metálico/revestimento/papel	3
Figura 2.2 - Efeito da presença do revestimento na largura do <i>nip</i>	4
Figura 2.3 - Medida e interpretação de <i>nip</i> estático	4
Figura 2.4 - Medição de interpretação da medição dinâmica de <i>nip</i>	5
Figura 4.1 - Produção de PU por moldagem rotacional	15
Figura 4.2 - Produção de MDI	17
Figura 4.3 - Produção do PTMEG	18
Figura 4.4 - 1,4-butanodiol como extensor de cadeia	18
Figura 4.5 - 1,4-butanodiol como agente de cura.	18
Figura 4.6 - Estrutura de domínios no elastômero de PU	19
Figura 4.7 - Domínio das interações entre os segmentos rígidos	19
Figura 4.8 - Efeito da tensão aplicada no PU segmentado	15
Figura 5.1 - Estágios do polímero com a variação de temperatura.	25
Figura 5.2 - Modelos de Maxwell e Voigt para os materiais viscoelásticos	25
Figura 5.3 - Diferença de fase entre tensão e deformação para ensaios cíclicos.	26
Figura 8.1 - Máquina de testes dinâmicos MTS 810.	26
Figura 8.2 - Desenho técnico dos corpos de prova PU e NBR	26
Figura 8.3 - Área do ciclo de histerese.	27
Figura 9.1 - Resultado da simulação do ensaio de compressão do corpo de prova NBR.	39
Figura A.1 - curvas de ensaios dinâmicos divididas em duas partes, à esquerda a SUPERIOR e à direita a INFERIOR.	49

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 9.1 - Ciclo de histerese para o composto PU com tensões crescentes.....	29
Gráfico 9.2 - Ciclo de histerese para o composto NBR com tensões crescentes.....	30
Gráfico 9.3 - Efeito da temperatura sobre o ciclo de histerese para o composto PU. ....	30
Gráfico 9.4 Efeito da temperatura sobre o ciclo de histerese para o composto NBR.....	31
Gráfico 9.5 - Efeito da frequência no ciclo de histerese do composto PU. ....	31
Gráfico 9.6 - Efeito da frequência no ciclo de histerese do composto NBR.....	32
Gráfico 9.7 - Curva tensão x deformação para o compostos PU (T=40C e f=30Hz). ....	32
Gráfico 9.8 - Curva tensão x deformação para o compostos NBR (T=40C e f=30Hz).....	33
Gráfico 9.9 - E*, E', E'' para o composto PU sob diferentes temperaturas (f=30Hz).....	33
Gráfico 9.10 - E*, E', E'' para o composto PU sob diferentes temperaturas (f=3Hz).....	34
Gráfico 9.11 - E*, E', E'' para o composto PU sob diferentes temperaturas (f=0,3Hz).....	34
Gráfico 9.12 - E*, E', E'' para o composto NBR sob diferentes temperaturas (f=30Hz). ....	34
Gráfico 9.13 - E*, E', E'' para o composto NBR sob diferentes temperaturas (f=3Hz). ....	35
Gráfico 9.14 - E*, E', E'' para o composto NBR sob diferentes temperaturas (f=0,3Hz). ....	35
Gráfico 9.15 - Variação de E*,E' e E'' com o log da frequência do composto PU para 3 temperaturas (t=3,2MPa).....	36
Gráfico 9.16 - Variação de E*,E' e E'' com o log da frequência do composto NBR para 3 temperaturas (t=3,2MPa).....	36
Gráfico 9.17 - Influência da temperatura e frequência no tg delta do composto PU (t=3,2MPa). 37	
Gráfico 9.18 - Influência da temperatura e frequência no tg delta do composto NBR (t=3,2MPa). .....	37
Gráfico 9.19 - Perda de energia específica por ciclo para o composto PU (t=3,2MPa). ....	38
Gráfico 9.20 - Perda de energia específica por ciclo para o composto NBR (t=3,2MPa). ....	38
Gráfico 9.21 – Força x deslocamento do ensaio de compressão simulado para o composto PU. .....	40
Gráfico 9.22 – Força x deslocamento do ensaio de compressão simulado para o composto NBR.....	40
Gráfico 10.1 - Efeito da deformação para diferentes temperaturas (f=30Hz e t=3,2MPa).....	42
Gráfico 10.2 - Comparação dos resultados obtidos no COSMOS com os reais para o PU. ....	43
Gráfico 10.3 - Comparação dos resultados obtidos no COSMOS com os reais para o PU. ....	44
Gráfico B.1 - Módulo elástico x frequência .....	50
Gráfico B.2 - Curva após aplicação de WLF.....	50

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1 - Isocianatos comerciais .....</b>	<b>11</b>
<b>Tabela 10.1 - Variação da força para o composto PU. ....</b>	<b>44</b>
<b>Tabela 10.2 - Variação da força para o composto NBR. ....</b>	<b>44</b>

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVESTIMENTO DE ROLOS .....</b>	<b>3</b>
2.1 NIP .....	3
<b>3 COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS.....</b>	<b>6</b>
3.1 ELÁSTOMEROS .....	6
3.2 AGENTES DE VULCANIZAÇÃO.....	6
3.3 ACELERADORES DE VULCANIZAÇÃO .....	6
3.4 ATIVADORES E RETARDANTES DE VULCANIZAÇÃO .....	7
3.5 ANTIDEGRADANTES .....	7
3.6 AUXILIARES DE PROCESSAMENTO.....	7
3.7 CARGAS DE REFORÇO .....	8
3.8 AGENTES DE PEGAJOSIDADE.....	8
<b>4 COMPOSTOS POLIURETANO E ACRILONITRILA BUTADIENO .....</b>	<b>9</b>
4.1 POLIURETANO .....	9
4.1.1 PRODUÇÃO.....	9
4.1.2 MATÉRIAS-PRIMAS .....	11
4.1.2.1 Isocianatos.....	11
4.1.2.2 Polióis .....	12
4.1.2.3 Agentes de Cura / Extensores de Cadeia.....	13
4.1.2.4 Aceleradores.....	13
4.1.2.5 Surfactantes.....	14
4.1.3 ESTRUTURA MOLECULAR E SUA INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES DO COMPOSTO.....	14
<b>4.2 ACRILO-NITRILA BUTADIENO NBR.....</b>	<b>16</b>
4.2.1 PRODUÇÃO.....	16
4.2.2 COMPONENTES.....	17
4.2.2.1 Agentes de Vulcanização.....	17
4.2.2.2 Cargas .....	17

4.2.2.3 Plastificantes.....	17
4.2.2.4 Outros.....	18
<b><u>5 PROPRIEDADES MECÂNICO-DINÂMICAS .....</u></b>	<b><u>19</u></b>
5.1 VISCOELASTICIDADE .....	19
5.2 ENSAIOS DINÂMICOS.....	21
5.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A ENERGIA.....	23
5.4 EFEITO DA TEMPERATURA E FREQUÊNCIA .....	23
<b><u>6 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS (FEM).....</u></b>	<b><u>24</u></b>
<b><u>7 OBJETIVOS .....</u></b>	<b><u>25</u></b>
<b><u>8 MATERIAIS E MÉTODOS .....</u></b>	<b><u>26</u></b>
<b><u>9 RESULTADOS.....</u></b>	<b><u>29</u></b>
9.1 ENSAIOS DINÂMICOS.....	29
9.2 SIMULAÇÃO POR ELEMENTOS FINITOS.....	38
9.3 ENSAIO DE RESISTÊNCIA À ABRASÃO.....	40
<b><u>10 DISCUSSÃO .....</u></b>	<b><u>41</u></b>
10.1 PROPRIEDADES MECÂNICO-DINÂMICAS.....	41
10.2 COMPARAÇÃO DOS COMPOSTOS .....	42
10.3 SIMULAÇÃO POR ELEMENTOS FINITOS.....	43
<b><u>11 CONCLUSÃO .....</u></b>	<b><u>46</u></b>
<b><u>12 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u></b>	<b><u>47</u></b>
<b><u>APÊNDICE A – CÁLCULO DA ÁREA DO CICLO DE HISTERESE.....</u></b>	<b><u>48</u></b>
<b><u>APÊNDICE B – VERIFICAÇÃO DO PRINCÍPIO TEMPO FREQUÊNCIA.....</u></b>	<b><u>50</u></b>

# 1 INTRODUÇÃO

Alta produtividade e produtos de qualidade são os desejos de qualquer setor industrial. Os fatores necessários para que uma indústria tenha estes dois predicados são muitos, e dependem do grau de detalhamento ao qual cada um destes fatores é submetido.

Os revestimentos utilizados em rolos metálicos de máquinas que produzem produtos como papéis, tecidos e chapas metálicas, nem sempre são observados com o rigor necessário pelas indústrias destes setores. A falta de capital para investimentos em revestimentos com maior qualidade, a baixa quantidade de informações sobre a importância de um bom revestimento e os cuidados que devem ser tomados para sua maior longevidade são alguns itens que geram esta falta de rigor.

Para suprir as necessidades destes setores, as indústrias de manufatura de revestimentos investem na pesquisa e desenvolvimento de novos compostos e no aperfeiçoamento dos já existentes. Este presente trabalho visa comparar dois compostos, um já muito tradicional no setor, formado a partir do polímero acrilonitrila butadieno (NBR), cujas principais características são suas altas resistências a esforços mecânicos e a solventes, e um composto a base de poliuretano (PU). A utilização deste último ainda é muito restrita no Brasil devido à avançada tecnologia necessária para sua produção e seu alto custo, porém em países mais desenvolvidos suas excelentes propriedades mecânicas já são bastante conhecidas e utilizadas pelas indústrias do setor.

Sob determinadas condições de trabalho, os compostos que constituem os revestimentos sofrem alterações em suas propriedades. As principais variáveis são temperatura, carga aplicada e frequência de trabalho. Testes dinâmicos podem ser utilizados para caracterizar as propriedades mecânico-dinâmicas dos compostos sob estas diversas diferentes variáveis, e determinar qual composto é o mais recomendado para tais condições. Para que os testes tenham validade tecnológica os valores destas variáveis devem pertencer a uma faixa mais ampla possível dos valores usualmente encontrados na indústria.

Outra ferramenta utilizada no processo de desenvolvimento de compostos, e também avaliada neste trabalho, é a simulação de seu comportamento sob determinadas condições de trabalho através de programas criados em *softwares* que utilizam o método de elementos finitos para realizar análises.

## 2 REVESTIMENTO DE ROLOS

A indústria de revestimentos de rolos busca fornecer as melhores soluções aos seus clientes que englobam, entre outras, indústrias dos setores siderúrgico, têxtil e papelero. Devido a essa diversidade de setores, pode-se concluir que o número de máquinas com funções diferentes e por conseqüência o número de rolos existentes em cada uma dessas máquinas também com funções diferentes para cada etapa da produção é muito grande. Portanto, para que o composto escolhido bem como o seu processo de fabricação seja o mais adequado para cada tipo de rolo, devem ser observados alguns fatores como a função do rolo, sua geometria, as condições sob as quais ele trabalhará e como sua manutenção é realizada.

Um revestimento com qualidade é aquele que se adapta melhor a essas condições citadas sem a perda de suas propriedades geométricas, mecânicas e químicas durante sua vida útil.

A seguir será feita uma pequena explicação do fator estudado neste trabalho, a região de *nip*. Será tomada a produção de folhas de papel para exemplificarmos os casos necessários.

### 2.1 NIP

O *nip* é a região de arco de contato dos rolos na qual o papel se encontra pressurizado. Dependendo da função do rolo, a região de *nip* terá condições diferentes de carga, pressão, tempo de residência, temperatura, comprimento, largura e produtos químicos (água, óleos e outros). Através da análise destes fatores é escolhido o tipo de revestimento que deve ser utilizado.

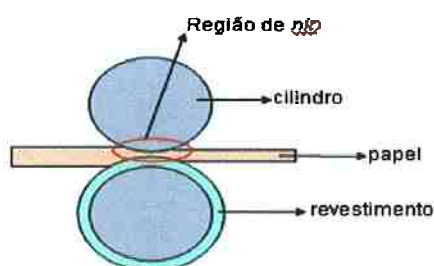


Figura 2.1 - Vista na direção da máquina do sistema rolo metálico/revestimento/papel <sup>(1)</sup>.

A principal função do revestimento é distribuir a pressão de contato através do aumento da largura do *nip*, diminuindo-se a pressão de pico e aumentando o tempo de residência no *nip*.

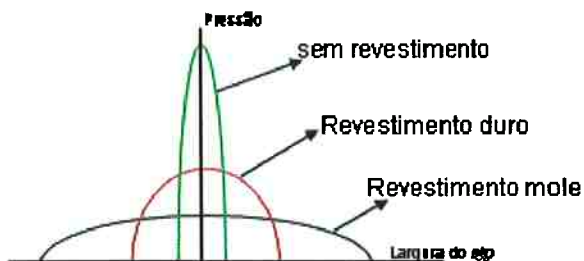


Figura 2.2 - Efeito da presença do revestimento na largura do *nip* <sup>(1)</sup>.

Analisando o rolo na direção transversal, observa-se que quando ele passa na região de *nip* ele sofre deflexão sob a ação de cargas, gerando pressão desuniforme ao longo das faces de contato. Para corrigir este problema é efetuado um coroamento, também chamado de abaulamento em uma ou em ambas as faces do rolo, de modo que se atinja o objetivo básico que é uniformizar o perfil de pressão no *nip* ao longo das faces de contato.

Este fenômeno pode ser observado de maneira prática através da "impressão de *nip*". Esta impressão pode ser estática ou dinâmica.

No primeiro é utilizado uma folha de papel alumínio ou papel carbono para verificarmos a distribuição da largura de *nip* através dos critérios ilustrados na figura:

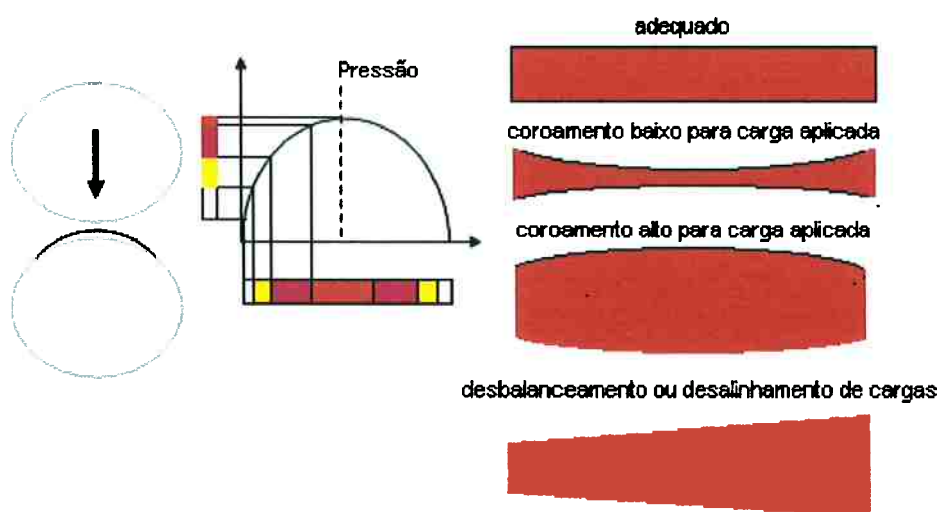


Figura 2.3 - Medida e interpretação de *nip* estático <sup>(1)</sup>.

No segundo método emprega-se um papel desenvolvido pela FUJI Film, denominado “Prescale *Film*”, o qual é baseado na pressurização de dois filmes justapostos (o filme “a” de polietileno tereftalato, PET, com microcápsulas de tinta na superfície e do filme “b”, do mesmo PET com líquido revelador na superfície).

De acordo com o aumento da pressão na interface, haverá maior número de microcápsulas “fraturadas” e “reveladas”, sendo a intensidade das mesmas avaliadas por um densitômetro. Sua medição e interpretação são efetuadas de acordo com o esquema da figura abaixo <sup>(1)</sup>.

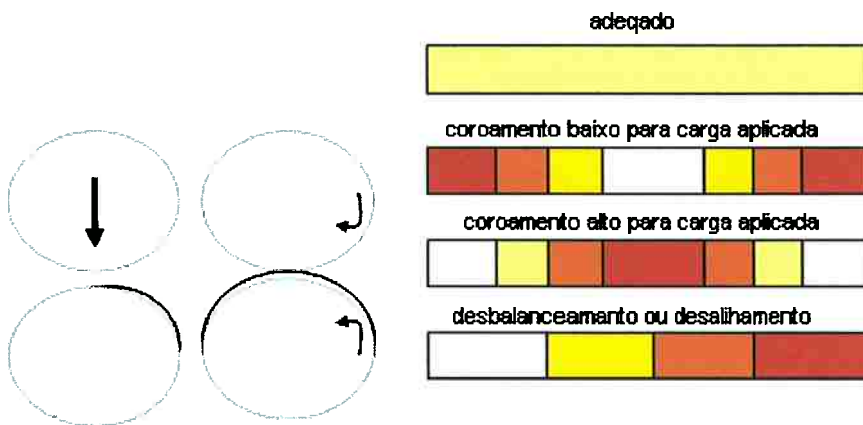


Figura 2.4 - Medição de interpretação da medição dinâmica de nip <sup>(1)</sup>.

## **3 COMPOSTOS ELASTOMÉRICOS**

Um composto elastomérico é formado a partir da mistura de um ou mais elastômeros e outros aditivos visando criar um produto que suporte as condições mecânicas e químicas às quais ele será submetido. A seguir definiremos as funções dos principais ingredientes utilizados.

### **3.1 Elâstomeros**

São polímeros amorfos que após sofrerem o processo de vulcanização exibem flexibilidade e alta elasticidade.

São os principais constituintes de um composto elastomérico, pois são as suas propriedades mecânicas e químicas que irão definir o tipo de utilização do composto formado.

### **3.2 Agentes de Vulcanização**

O processo de vulcanização é a formação de uma rede tridimensional entre as moléculas do polímero devido à formação de ligações cruzadas entre as mesmas a partir de uma determinada temperatura. A quantidade de ligações formadas será a principal variável responsável pelas características do produto final, como sua dureza, resistência mecânica e elasticidade. Esta quantidade de ligações pode ser controlada durante o processo de vulcanização por três variáveis: temperatura, tempo e pelos agentes de vulcanização. Os agentes de vulcanização são os compostos responsáveis pela formação desta rede, e têm portanto um papel fundamental no composto elastomérico.

### **3.3 Aceleradores de Vulcanização**

Quando os agentes de vulcanização são lentos, é necessário um tempo maior do processo de vulcanização, o que gera mais custos devido ao maior consumo de

energia utilizado. Os aceleradores têm a função de propiciar as condições ideais para que os agentes de vulcanização trabalhem diminuindo o tempo do processo de vulcanização.

### **3.4 Ativadores e Retardantes de Vulcanização**

Os ativadores de vulcanização são as substâncias que ativam o início do trabalho dos aceleradores de vulcanização já mencionados. Nos casos em que o processo de vulcanização é realizado sob altas temperaturas e longos tempos, os retardantes são utilizados para que não ocorra a queima prematura da borracha por efeito térmico, através do prolongamento do tempo de armazenagem dos compostos já acelerados.

### **3.5 Antidegradantes**

Com o passar do tempo o composto pode passar por processos de degradação que geram a perda de suas propriedades. Estes processos de degradação dependem das substâncias empregadas nos compostos, os processos pelos quais ele passou e das condições que ele irá trabalhar. A degradação pode ocorrer por diversos fatores, como oxigênio, luz, calor, presença de metais pesados e ozônio. Os antidegradantes são substâncias adicionadas ao composto para reagir tanto quimicamente com estes elementos que podem gerar a degradação do composto (quebra de cadeias do elastômero) através de reações ou de retardamento do processo, ou fisicamente através do emprego de substâncias na superfície, ou que migram para a superfície, formando uma barreira contra os agentes degradantes.

### **3.6 Auxiliares de Processamento**

São as substâncias empregadas para reduzir a viscosidade do elastômero, visando reduzir o consumo de energia em sua produção. Estas substâncias podem ser divididas em peptizantes, que promovem a diminuição da massa molecular do elastômero (mas ao mesmo tempo também reduz sua resistência) e os plastificantes, que atuam como lubrificantes intermoleculares.

### **3.7 Cargas de Reforço**

São adicionadas ao elastômero para melhorar suas propriedades físicas como dureza, tensão de ruptura e resistência à abrasão. Elas também podem ser utilizadas para melhorar propriedades de processamento <sup>(2)</sup>.

### **3.8 Agentes de Pegajosidade**

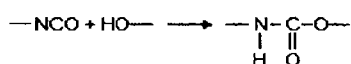
Facilitam a união entre dois materiais que estiveram em contato por um breve período de tempo e pressão <sup>(3)</sup>.

## 4 COMPOSTOS POLIURETANO E ACRILONITRILA BUTADIENO

O composto acrilonitrila butadieno (NBR) é amplamente utilizado na indústria de manufatura de revestimentos devido as suas boas propriedades mecânicas e excelente resistência a solventes e óleos. O composto poliuretano (PU), também já é bastante utilizado como revestimento em diversos países, porém aqui no Brasil ele ainda está em processo de desenvolvimento devido a uma necessidade de tecnologia mais sofisticada e alto custo. Ele apresenta propriedades mecânicas melhores que o NBR principalmente devido ao fato de ser menos histerético. A seguir serão apresentados os componentes e as características destes dois compostos relevantes para a indústria de revestimento. Primeiro falaremos do poliuretano, cuja falta de informação sobre suas propriedades dinâmicas é a grande motivação deste trabalho.

### 4.1 Poliuretano

O termo poliuretano é utilizado para descrever os polímeros preparados a partir de pelo menos dois grupos hidroxila (-OH) com um grupo isocianato (-CNO), formando um grupo uretano (-NHCOO) que os une <sup>(4)</sup>.



Devido ao grupo isocianato ser muito reativo, ele reage exotermicamente não apenas com compostos que possuem hidrogênio ativo, sendo os grupos mais importantes às hidroxilas e as aminas (-NH<sub>2</sub>), mas também com grupos que não possuem hidrogênio ativo, como os epóxidos, e dependendo das condições com ele mesmo. Portanto é necessário um rigoroso controle no processo de produção do poliuretano para garantir que o produto final tenha as propriedades desejadas <sup>(5)</sup>.

#### 4.1.1 Produção

Um das principais diferenças na manufatura de revestimentos de rolos de compostos de PU para os demais compostos é que ela pode ocorrer pelo método de

vazamento de suas matérias-primas fundidas. Este processo pode ocorrer de duas formas diferentes: em apenas uma etapa ou em duas etapas.

No processo de apenas uma etapa, todas as matérias-primas são misturadas simultaneamente, não existindo o controle da reatividade dos componentes. Portanto apesar deste processo ser mais rápido e mais barato, não existe um controle preciso das reações dos componentes, gerando estruturas diferentes das desejadas influenciando em suas propriedades físicas.

Já no processo em duas etapas, que é o utilizado para a produção de revestimentos de rolos, primeiro ocorre a produção de um prepolímero através da reação do diisocianato/poliol com estequiometria controlada geralmente numa razão NCO/OH maior que 2:1. É formado um prepolímero dissolvido em um excesso de diisocianato, chamado de “semi-prepolímero”. Na segunda etapa este “semi-prepolímero” é misturado com as quantidades estequiométricas restantes de polioliol, extensores de cadeia, agentes de cura e demais aditivos.

A viscosidade do prepolímero formado é importante para sua processabilidade. Quanto mais grupos NCO livre o prepolímero tiver, menos viscoso ele será devido ao seu menor peso molecular e efeito solvente do isocianato livre.

Os prepolímeros são fabricados em reatores agitados com a adição do isocianato e do polioliol à temperatura ambiente e a reação é conduzida até uma temperatura máxima de 100°C para evitar a formação de ligações cruzadas, que também deve ser evitada em sua estocagem adicionando-se estabilizadores ácidos.

Para a manufatura do revestimento no rolo é utilizada a moldagem rotacional.

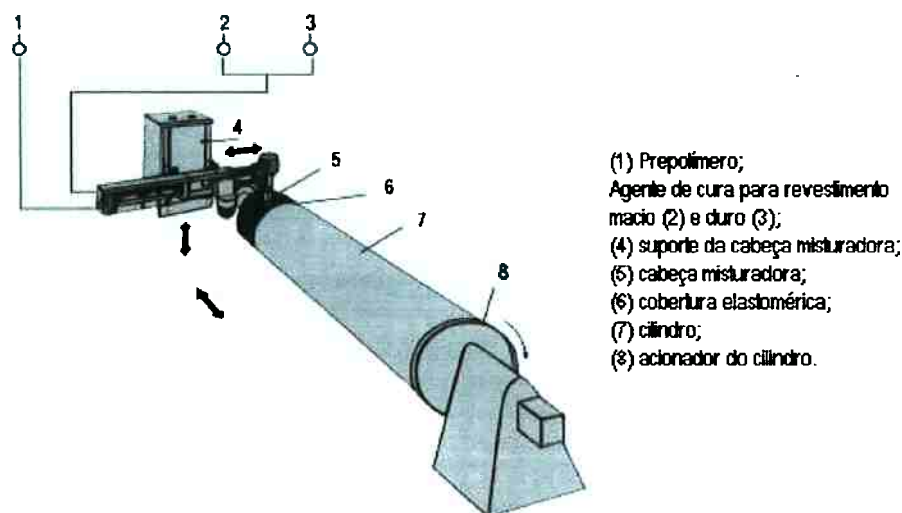


Figura 4.1 - Produção de PU por moldagem rotacional <sup>(6)</sup>.

Nela o prepolímero e seus aditivos são misturados numa cabeça misturadora que se move a uma velocidade constante no sentido axial ao longo do rolo em rotação a uma curta distância da superfície, onde a mistura solidifica em poucos segundos. Este processo tem a vantagem de ser rápido garantindo maior produtividade.

#### 4.1.2 Matérias-primas

A seguir serão apresentados os principais componentes dos compostos de poliuretano.

##### 4.1.2.1 Isocianatos

Os isocianatos mais utilizados na produção de elastômeros de PU são os aromáticos, devido a sua maior reatividade: difenilmetano-diisocianato (MDI), 1,5-naftaleno-diisocianato (NDI) e o tolueno diisocianato (TDI). Na indústria de revestimentos o MDI é o mais utilizado devido a sua maior reatividade e custos de produção quando comparado ao TDI e NDI que possuem alta volatilidade e no caso do NDI alto ponto de fusão.

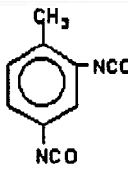
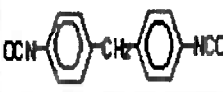
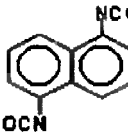
SIGLA	FÓRMULA	ESTRUTURA	PESO MOLECULAR	TEMPERATURA DE FUSÃO (°C)	DENSIDADE	TOXICIDADE
TDI	$C_9H_8O_2N_2$		174,2	21,8	1,061 (21°C)	Tóxico
MDI	$C_{15}H_{10}O_2N_2$		250,3	39,5	1,183 (50°C)	Nocivo à saúde
NDI	$C_{12}H_8O_2N_2$		210,2	127	1,450 (20°C)	Tóxico

Tabela 4.1 - Isocianatos comerciais <sup>(6)</sup>.

O MDI é produzido através da condensação da anilina com formaldeído catalisada pelo ácido clorídrico formando uma mistura de difenilmetano dianilinas que é então separada por fosfogenação formando o MDI <sup>(6)</sup>.

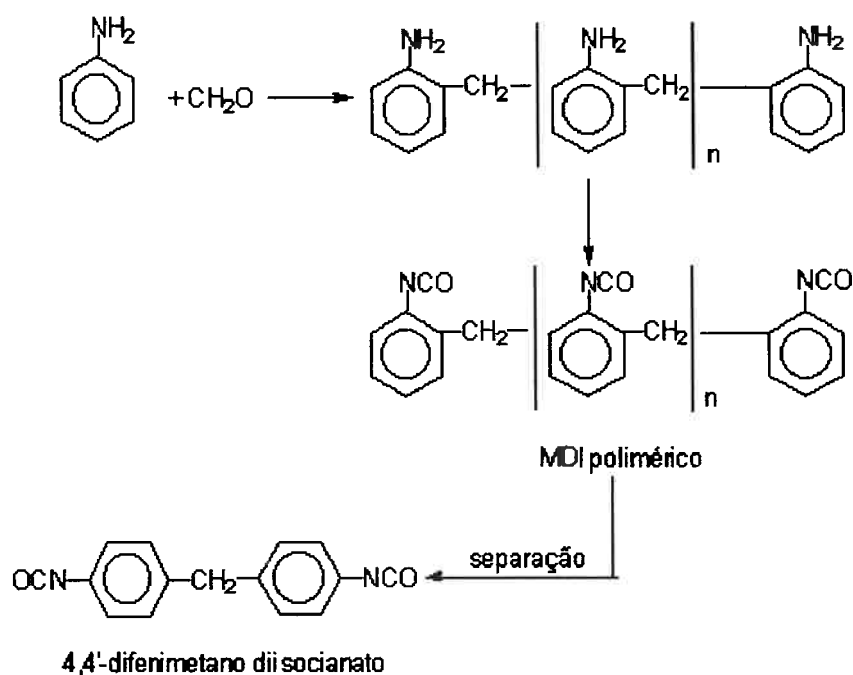


Figura 4.2 - Produção de MDI <sup>(6)</sup>.

#### 4.1.2.2 Polióis

A quantidade de polióis existentes para a manufatura de elastômeros de PU é 10 vezes maior que a quantidade de diisocianatos existentes, sendo escolhido aquele que apresentar as melhores propriedades junto ao diisocianato e aditivos do composto para condições de trabalho específicas. Os mais utilizados são os polióis poliésteres e os poliéteres. Os polióis poliésteres possuem algumas propriedades superiores ao polióis poliéteres como maiores resistências ao rasgo e corte, a fluídos como óleos, solventes e oxigênios e são menos suscetíveis à foto-oxidação. Porém são mais suscetíveis à hidrólise e sua viscosidade é muito maior que a dos polióis poliéteres. Isto torna o processo mais caro, devido à necessidade de mais cargas e controle mais rigoroso do processo <sup>(5)</sup>.

Os polióis poliéteres apesar de apresentarem propriedades inferiores são os mais utilizados. Um dos mais populares na manufatura de revestimentos é o politetrametileno éter glicol (PTMEG), que é produzido pela polimerização catiônica do tetrahidrofurano (THF).

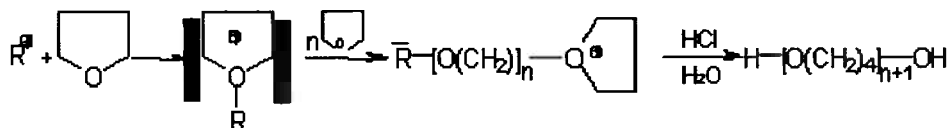


Figura 4.3 - Produção do PTMEG <sup>(6)</sup>.

Devido a sua alta funcionalidade e ausência de impedimento histórico, o PTMEG possui elevada propriedade mecânica com altos valores de tensão de ruptura, elevada abrasão e resistência ao rasgo <sup>(6)</sup>.

#### 4.1.2.3 Agentes de Cura / Extensores de Cadeia

Muitas vezes estes termos são tratados como sinônimos de maneira errada, devido ao mesmo produto realizar as duas funções. Para os revestimentos a base de MDI o mais utilizado é o 1,4-butanodiol. A sua escolha determina o segmento rígido da cadeia. Podemos observar a diferença de funções na figura abaixo <sup>(5)</sup>:

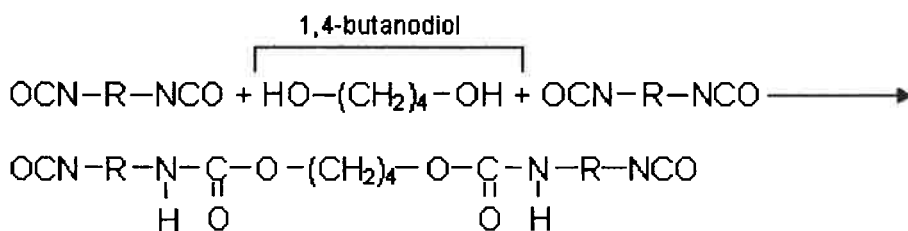


Figura 4.4- 1,4-butanodiol como extensor de cadeia <sup>(5)</sup>.

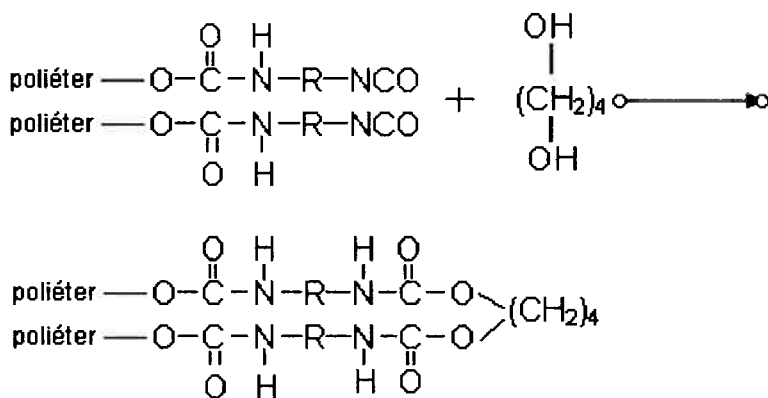


Figura 4.5 - 1,4-butanodiol como agente de cura <sup>(5)</sup>.

#### 4.1.2.4 Aceleradores

Para os compostos elastoméricos moldados por vazamento, o mais utilizado é o dibutil dilaurato de estanho (DBTL).

#### 4.1.2.5 Surfactantes

Para processos de produção lentos, pode ocorrer uma forte segregação entre os componentes poliól e isocianato, apresentando heterogeneidades no produto final. Ao se adicionar um copolímero do tipo poliéter/polisiloxano este reduzirá a tensão interfacial das matérias-primas (emulsificação) e garantirá maior homogeneidade do produto formado.

#### 4.1.3 Estrutura Molecular e sua Influência nas Propriedades do Composto

A matriz polimérica é formada pela segregação dos segmentos flexíveis enovelados (polióis), e dos segmentos rígidos agrupados e fixados por interações físicas (diisocianatos). Esta segregação ocorre devido à alta diferença de energia coesiva dos dois segmentos, que são ligados por ligações covalentes. Estas ligações segmentadas são as responsáveis pelas excelentes propriedades do PU elastomérico.

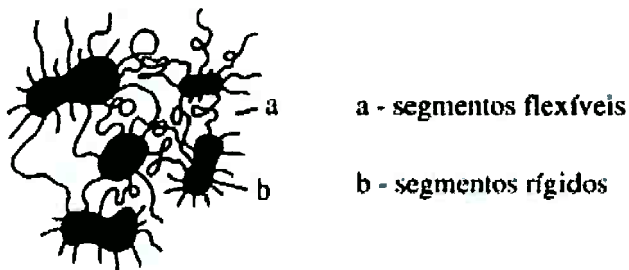


Figura 4.6 - Estrutura de domínios no elastômero de PU <sup>(6)</sup>.

Os segmentos rígidos formam zonas tridimensionais e dependendo do arranjo espacial podem formar ligações secundárias de pontes de hidrogênio entre os grupos uretânicos adjacentes.

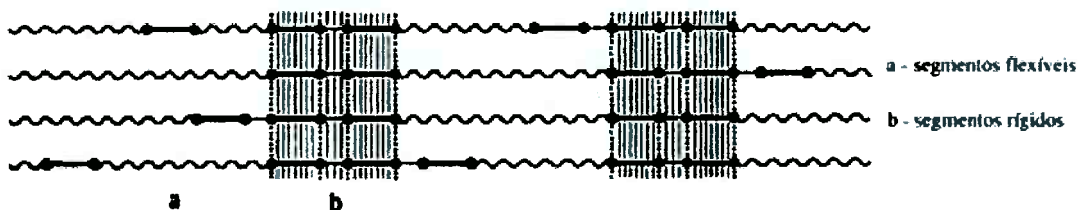
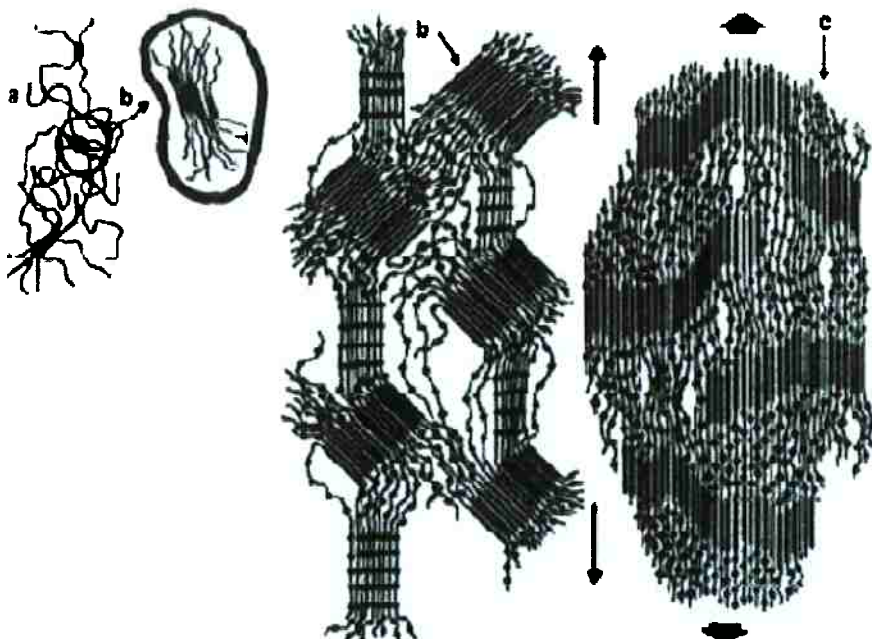


Figura 4.7 - Domínio das interações entre os segmentos rígidos <sup>(5)</sup>.

Com a aplicação de forças mecânicas podem ocorrer mudanças na orientação e mobilidade dentro das estruturas dos segmentos rígidos. As pontes de hidrogênio iniciais são rompidas e outras energeticamente mais favoráveis são formadas. Ocorre uma mudança de estrutura do PU na direção da tensão aplicada, por conseqüência esta tensão é mais bem distribuída resultando no aumento da tensão de ruptura, alongamento, resistência ao rasgo e deformações permanentes.

a) Segmento flexível, b) Segmento rígido, c) segmento flexível cristalizado pelo esforço



#### Representações Esquemáticas das Estruturas de PU Segmentado Linear

I - Estrutura relaxada    II - Estrutura estirada a 200%    III - Estrutura estirada a 500%  
(s/esforço)

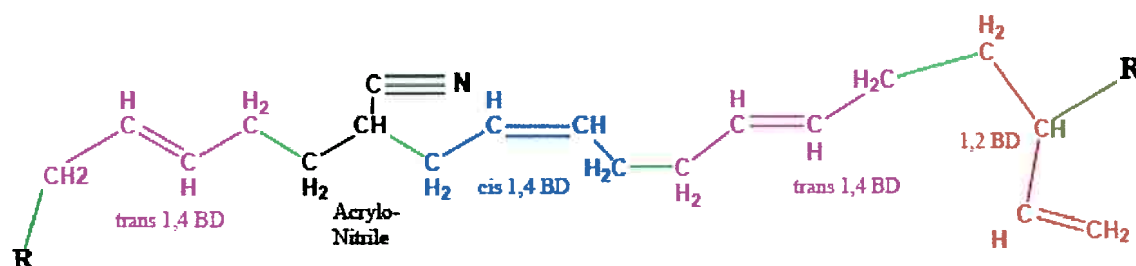
**Figura 4.8 - Efeito da tensão aplicada no PU segmentado <sup>(6)</sup>.**

A faixa de fusão dos segmentos rígidos determina a estabilidade térmica do composto. Esta faixa de fusão também depende do tamanho do segmento, portanto podem ser usados extensores de cadeia para garantir maior estabilidade térmica. O aumento dos segmentos rígido também aumenta a dureza e o módulo elástico.

Os segmentos flexíveis controlam as propriedades de flexibilidade a baixas temperaturas e resistência a solventes, águas, ácidos, bases e intempéries. A resistência ao impacto também é determinada pelos segmentos flexíveis, e depende de segmentos flexíveis amorfos e com baixa temperatura de transição vítrea <sup>(6)</sup>.

## 4.2 Acrilo-nitrila butadieno NBR

O NBR é um copolímero insaturado formado pela polimerização via emulsão da acrilonitrila e isômeros do butadieno (1,4-cis, 1,4-trans e 1,2). Sua principal característica é a elevada resistência a combustíveis e óleos, além de apresentar elevadas resiliência, tensão de deformação e resistência ao calor.<sup>(7)</sup>



### 4.2.1 Produção

A etapa de copolimerização dos monômeros realizada nos misturadores é a mais importante do processo, pois a temperatura empregada e a quantidade do composto acrilonitrila serão os principais fatores que influenciarão nas propriedades do produto final.

A temperatura de copolimerização influencia na formação de ligações cruzadas (quanto maior a temperatura maior o número de ligações cruzadas), na processabilidade do copolímero formado e na microestrutura do material. Se a cadeia polimérica formada não for uniforme, ou seja, a diferença entre as quantidades dos isômeros de butadieno for muito alta, o material formado terá menor resistência mecânica.

A quantidade de acrilonitrila varia de 18 a 45% da massa do composto, sendo normalmente utilizada 33%. As seguintes propriedades do composto são diretamente proporcionais à quantidade de acrilonitrila:

- resistência a óleos, solventes e combustíveis.
- resistência à abrasão.
- resistência à tensão de ruptura.
- resistência ao calor
- impermeabilidade aos gases
- dureza

As propriedades a seguir são inversamente proporcionais à quantidade de acrilonitrila:

- resiliência
- flexibilidade às baixas temperaturas
- resistência a deformações permanentes.

Após a copolimerização, a massa formada é levada para um misturador de cilindros e então são adicionados os demais ingredientes. Esta massa é aplicada no rolo, por processo manual, que segue então para uma autoclave onde o processo de vulcanização será realizado.

#### **4.2.2 Componentes**

Agora serão apresentados os principais componentes dos compostos NBR e sua influência nas propriedades finais do produto.

##### **4.2.2.1 Agentes de Vulcanização**

O sistema de vulcanização mais utilizado é o enxofre/dissulfeto de tetrametiluram (TMTD). Sendo o enxofre o agente de vulcanização e TMTD o acelerador. Este sistema é o mais utilizado pois garante uma maior resistência ao calor aos compostos e maior resistência a deformações permanentes.

##### **4.2.2.2 Cargas**

As cargas podem ser tanto o negro de fumo quanto cargas minerais. Elas diminuem o risco de deformações permanentes e aumentam a resistência à abrasão.

##### **4.2.2.3 Plastificantes**

São utilizados os plastificantes a base de éteres e ésteres, mas deve-se tomar cuidado ao utilizá-los, pois eles reduzem as propriedades mecânicas do produto bem como sua resistência a solventes.

#### 4.2.2.4 Outros

Durante o processo de polimerização pode ser adicionado ácido carboxílico na faixa de 1 a 7% em peso, conhecido como XNBR. Ele melhora a resistência a óleos e a resistência à abrasão, chegando a valores próximos aos obtidos com o poliuretano.

Devido a grande quantidade de cadeias insaturadas presentes no composto NBR, pode ocorrer após sua copolimerização de algumas destas cadeias não estarem completamente preenchidas, facilitando a degradação do material. A utilização de hidrogênio no preenchimento destas cadeias é uma solução que apesar de bastante cara, deve ser levada em consideração, pois ele melhora consideravelmente a proteção do composto contra o calor e outros agentes degradantes, como o ozônio e o oxigênio <sup>(2)</sup>.

## 5 PROPRIEDADES MECÂNICO-DINÂMICAS

### 5.1 Viscoelasticidade

Os elastômeros são polímeros amorfos que trabalham em regime viscoelástico, ou seja, eles não se comportam nem como um sólido perfeitamente elástico que segue a lei de Hooke,

$$F = kx \quad (\text{Eq. 5.1})$$

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{Eq. 5.2})$$

onde  $F$  é a força aplicada,  $k$  é a constante elástica,  $x$  o deslocamento,  $\sigma$  é a tensão,  $E$  o módulo de elasticidade e  $\varepsilon$  a deformação. Nem se comportam como um fluido perfeitamente viscoso que segue a lei de Newton,

$$F = c \left( \frac{dx}{dt} \right) \quad (\text{Eq. 5.3})$$

$$\sigma = \eta_e \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right) \quad (\text{Eq. 5.4})$$

onde  $c$  é o coeficiente de amortecimento viscoso,  $dx/dt$  a taxa de deslocamento,  $\eta_e$  é o coeficiente de viscosidade newtoniana e  $(d\varepsilon/dt)$  a taxa de deformação <sup>(8)</sup>.

A figura 5.1 mostra o comportamento típico de um polímero amorfo. O regime viscoelástico é observado na região 3, conhecida como platô borrachudo. Nesta região de estabilidade do módulo de elasticidade os compostos são formados por uma rede de macromoléculas enroladas de maneira aleatória que podem realizar movimentos de translação. Como não ocorre a quebra das ligações químicas destas macromoléculas quando o material sofre deformação, elas possuem a capacidade de voltar ao seu estado original quando o esforço é retirado.

A região 2 é a região de transição vítrea. Nesta região as moléculas são menores e sua capacidade de movimentação também diminui, predominando o movimento de rotação das ligações covalentes. Esta região é importantíssima tecnologicamente, pois como ela é uma faixa de transição entre os estados vítreo (região 1) e borrachoso do polímero, pode-se gerar propriedades finais indesejáveis ao compostos caso a temperatura utilizada no processo de sua produção não seja a

correta.. Sempre lembrando que esta faixa não depende somente do polímero que está sendo utilizado, ela pode variar muito dependendo da estrutura da cadeia, do grau de polimerização, da quantidade de ligações cruzadas presentes e dos aditivos adicionados ao composto.

Na região 1 o polímero encontra-se no estado vítreo. Os movimentos moleculares ocorrem apenas por vibrações e o composto possui comportamento elástico frágil.

Na região 4 o polímero torna-se um fluido viscoso seguindo as Leis de Newton <sup>(9)</sup>.

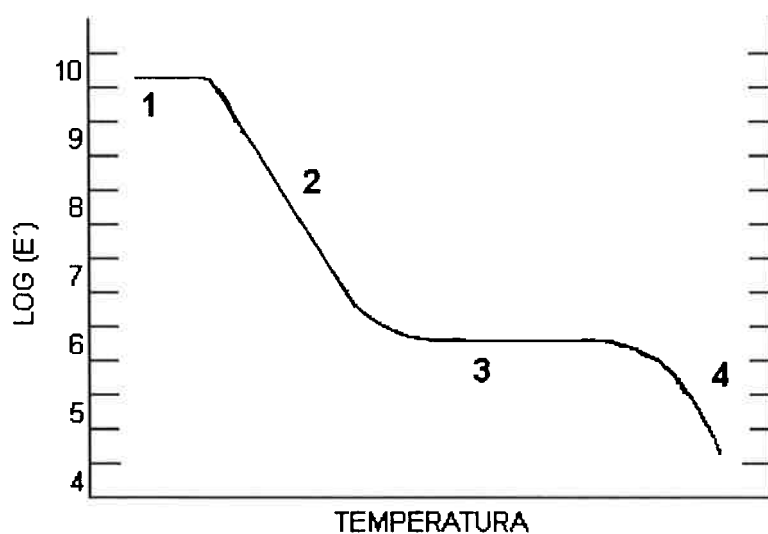


Figura 5.1 - Estágios do polímero com a variação de temperatura <sup>(9)</sup>.

O comportamento viscoelástico dos materiais pode ser descrito através dos modelos propostos por Maxwell e Voigt representados por uma mola (comportamento elástico) e por um amortecedor (comportamento viscoso). No modelo de Maxwell os dois componentes estão em série, já no modelo de Voigt eles se encontram em paralelo.

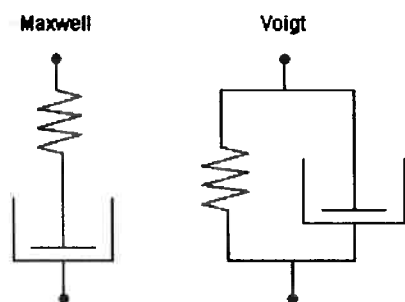


Figura 5.2 - Modelos de Maxwell e Voigt para os materiais viscoelásticos <sup>(8)</sup>.

## 5.2 Ensaios Dinâmicos

As propriedades dinâmicas referem-se ao comportamento do material quando submetidos a tensões e deformações que variam com o tempo. Ao contrário dos ensaios de fluência, cuja variação da deformação do material é medida sob uma tensão constante, e dos ensaios de relaxação de tensão, onde a variação da tensão é medida para uma deformação constante, os ensaios cíclicos são realizados sob tensões cíclicas que seguem uma curva senoidal.

Nos ensaios dinâmicos cíclicos a escala de tempo é determinada inversamente, ou seja, através da frequência e existe uma diferença de fase entre a tensão e a deformação. Esta diferença de fase depende da viscosidade do material. Para materiais perfeitamente elásticos esta diferença de fase é zero (tensão está em fase com a deformação), já para materiais com alta viscosidade esta diferença de fase pode chegar até  $90^\circ$ . Como os materiais viscoelásticos possuem um pouco das propriedades de cada um deles, esta diferença de fase deve estar no intervalo de  $0^\circ$  a  $90^\circ$ .

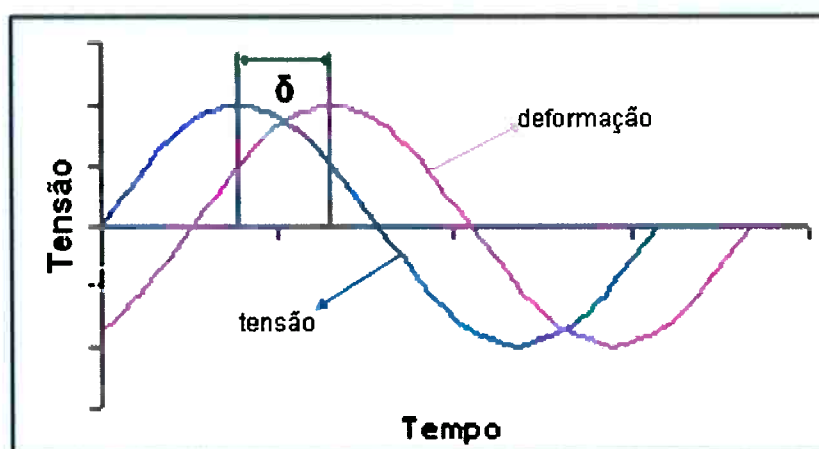


Figura 5.3 - Diferença de fase entre tensão e deformação para ensaios cíclicos.

Assim como na teoria dos circuitos elétricos alternados, onde existe uma diferença de fase entre a voltagem e a corrente ( $\delta$  graus) e esta diferença é conhecida como perda elétrica tangencial, pode-se fazer o mesmo paralelo para a teoria das propriedades dinâmicas e determinar este  $\text{tg}\delta$  como sendo uma "perda de energia mecânica". Para seguirmos o mesmo método utilizado em circuitos elétricos, devemos trabalhar com números complexos e imaginários.

Considerando o modelo de Voight para tensões e deformações, temos:

$$\sigma = E\varepsilon + \eta \left( \frac{d\varepsilon}{dt} \right) \quad (\text{Eq. 5.5})$$

A deformação aplicada variando com o tempo de forma senoidal é determinada da seguinte forma:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen} \omega t \quad (\text{Eq. 5.6})$$

$$\text{sendo } \omega t = 2\pi f \quad (\text{Eq. 5.7})$$

onde  $\varepsilon_0$  é a amplitude da deformação e  $f$  a frequência.

Ao aplicarmos a notação complexa, teremos:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(i\omega t) = \varepsilon_0 (\cos \omega t + i \text{sen} \omega t) \quad (\text{Eq. 5.8})$$

Da equação 5.6, percebemos que estamos interessados apenas na relação entre  $\varepsilon$  e o  $\text{sen}(\omega t)$ , portanto devemos levar em consideração somente a parte imaginária da equação 5.8.

A taxa de deformação é dada por:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = i\omega \varepsilon_0 \exp(i\omega t) = i\omega \varepsilon \quad (\text{Eq. 5.10})$$

Substituindo na equação 5.5, temos:

$$\sigma = (E + i\omega\eta)\varepsilon \quad (\text{Eq. 5.11})$$

O termo entre parênteses relaciona a tensão para uma deformação, portanto ele é um tipo de módulo que é denotado por um módulo dinâmico complexo  $E^*$ . O fator  $E$  da equação acima é parte real deste número complexo, já  $\omega\eta$  é a parte imaginária, portanto, se denotarmos  $E$  como sendo  $E'$  e  $\omega\eta$  como  $E''$ , podemos reescrever a equação da seguinte maneira:

$$\sigma = (E' + iE'')\varepsilon = E^* \varepsilon \quad (\text{Eq. 5.12})$$

$$E' = \frac{\text{componente da tensão em fase com a deformação}}{\text{Deformação}} \quad (\text{Eq. 5.13})$$

$$E'' = \frac{\text{componente da tensão } 90^\circ \text{ fora de fase com a deformação}}{\text{Deformação}} \quad (\text{Eq. 5.14})$$

Portanto,  $E'$  = módulo elástico e  $E''$  = módulo viscoso

Resultando em:

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} = \sqrt{E'^2 + E''^2} = E' \sqrt{1 + (\text{tg} \delta)^2} \quad (\text{Eq. 5.15})$$

$$\text{Onde } \text{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Eq. 5.16})$$

### 5.3 Considerações Sobre a Energia

$$U_m = \frac{E' \varepsilon_0^2}{2} \quad (\text{Eq. 5.17})$$

$$U_d = \pi E'' \varepsilon_0^2 \quad (\text{Eq. 5.18})$$

onde  $U_m$  é a energia fornecida pelo ciclo e  $U_d$  a energia dissipada pelo ciclo. A relação  $U_d/U_m$  é a perda de energia específica por ciclo, e retrata a quantidade de energia mecânica que é perdida na forma de calor por ciclo.

### 5.4 Efeito da Temperatura e Frequência

A principal causa do atraso elástico nos compostos elastoméricos é a viscosidade interna presente entre as cadeias. Esta propriedade é afetada diretamente pelo tempo de solitação mecânica e pela temperatura do composto.

Quando a temperatura de um composto polimérico aumenta, as moléculas possuem maior energia e se movimentam mais rápido, proporcionando um tempo de relaxação menor que o estado anterior. Já quando o tempo de solitação mecânica é menor, o tempo de relaxação das moléculas é maior. Percebe-se uma relação entre o inverso do tempo de solitação (frequência) e a temperatura sobre as propriedades dos compostos elastoméricos. Esta relação é o "fator de deslocamento  $a_t$ ".

Após a realização de um ensaio de alguma propriedade em função de sua frequência para diversas temperaturas diferentes, podemos utilizar a equação de Williams-Landel-Ferry (WLF) para calcular o "fator de deslocamento  $a_t$ " na forma logarítmica e deslocar as curvas de maneira paralela ao eixo da frequência e prever o comportamento daquela propriedade ao longo do tempo.

$$\log(a_t) = \frac{c_1(T - T_g)}{c_2 + T - T_g} \quad (\text{Eq. 5.19})$$

com  $c_1$  e  $c_2$  sendo constantes de WLF tabelados para cada polímero, mas com valores "universais" de 17,44 e 51,6°C respectivamente <sup>(8)</sup>.

## 6 MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS (FEM)

O FEM é um método matemático utilizado na solução de problemas de engenharia que pode ser aplicado a peças com complexas geometrias, carregamentos e propriedades. Sua grande vantagem é a utilização de um sistema de equações algébricas simultâneas ao invés de complexas equações diferenciais parciais que podem surgir durante a resolução de um problema, gerando soluções aproximadas, porém bastante aceitáveis. O FEM pode ser empregado em problemas de análise estrutural, transferência de calor, mecânica dos fluídos, transporte de massa e potencial energético.

Sua metodologia consiste basicamente na criação de um modelo do corpo de estudo e sua divisão em menores elementos que estão interconectados através de nós. Depois de se definir o tipo de elemento, suas propriedades e condições de contorno, resolvem-se as equações algébricas e obtém-se a respostas para o fenômeno procurado <sup>(1)</sup>.

## 7 OBJETIVOS

Este presente trabalho visa cumprir os seguintes objetivos:

- realizar uma revisão dos itens que devem ser conhecidos para a manufatura de revestimentos de rolos.
- caracterizar e comparar as propriedades físicas e dinâmicas dos compostos PU e NBR de mesma dureza através de testes de compressão e abrasão.
- comparar resultados experimentais com resultados obtidos pelo método de elementos finitos.

## 8 MATERIAIS E MÉTODOS

Os corpos de prova de todos os testes realizados foram cedidos pela empresa 1001 Indústria de Artefatos de Borracha LTDA.

Os testes de compressão foram realizados numa máquina de ensaios universal marca MTS modelo 810.



Figura 8.1 - Máquina de testes dinâmicos MTS 810 <sup>(10)</sup>.

Para estes testes foram utilizados dois corpos de prova. O primeiro é um composto elastomérico de poliuretano de dureza 12P&J e o segundo é um composto elastomérico de acrilonitrila butadieno reforçado com negro de fumo de dureza 13P&J. O desvio para testes de dureza é de  $\pm 3P&J$ . Ambos possuem as mesmas dimensões: 25,4 x 12,5 mm.

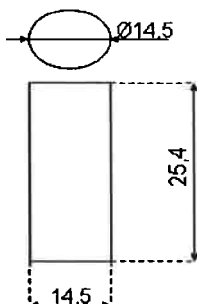


Figura 8.2 - Desenho técnico dos corpos de prova PU e NBR

Para cobrir o maior número de condições de trabalho a qual rolos de diversas funções nas indústrias podem ser submetidos, os testes foram realizados para temperaturas, freqüências e cargas diferentes:

- Temperaturas: 40, 60 e 80°C
- Freqüências: 0.3, 3 e 30Hz
- Cargas: 400 e 600N

Também foram realizados experimentos para cargas de amplitude 100, 200, 300 e 500 N, mas somente para temperatura de 40°C e freqüência 30HZ, a fim de obter uma curva tensão deformação com maior número de pontos.

Portanto foram realizados 22 experimentos para cada composto.

Todos os resultados fornecidos pela MTS são baseados no cálculo da área do ciclo de histerese fornecido para experimento.

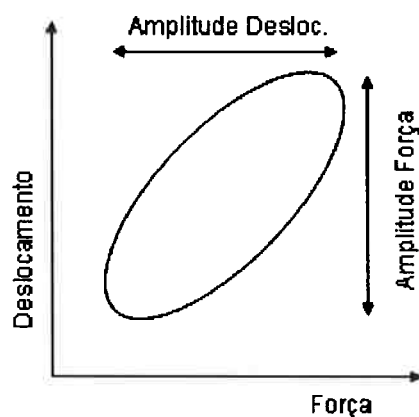


Figura 8.3 - Área do ciclo de histerese.

O programa utiliza o método de integração por trapézios para este cálculo. As equações utilizadas pelo programa da MTS para o cálculo das demais propriedades são apresentadas a seguir:

$$\text{Fase: } \delta = \arcsen\left(\frac{4 \text{Área}_{\text{ciclo}}}{\pi \text{Amplitude}_{\text{força}} \text{Amplitude}_{\text{Desloc.}}}\right) \quad (\text{Eq. 7.1})$$

onde  $\text{Área}_{\text{ciclo}}$  é a área do ciclo de histerese.

$$\text{Tensão: } \sigma = \frac{F}{\left[ \text{Área}_{\text{cilindro}} \left( 1 + 2 \left( \frac{D}{4H} \right)^2 \right) \right]} \quad (\text{Eq. 7.2})$$

$$\text{Área}_{\text{cilindro}} = \frac{\pi D^2}{4} \quad (\text{Eq. 7.3})$$

onde D é o diâmetro do cilindro e H sua altura.

$$\text{Deformação: } \varepsilon = \frac{\text{Deslocamento}}{H} \quad (\text{Eq. 7.4})$$

$$\text{Módulo Dinâmico Complexo: } E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{Eq. 7.5})$$

$$\text{Módulo Elástico: } E' = E^* \cos(\delta) \quad (\text{Eq. 7.6})$$

$$\text{Módulo Viscoso: } E'' = E^* \text{sen}(\delta) \quad (\text{Eq. 7.7})$$

$$\text{Energia Dissipada por Ciclo: } W_d = \frac{\sigma \varepsilon \pi \text{sen}(\delta)}{4} \quad (\text{Eq. 7.8})$$

$$\text{Energia Fornecida por Ciclo: } W_{fh} = \frac{\sigma \varepsilon \left[ \cos(\delta) + (\delta + \pi/2) \text{sen}(\delta) \right]}{4} \quad (\text{Eq. 7.9})$$

$$\text{Perda Específica por Ciclo: } \frac{W_d}{W_{fh}} \quad (\text{Eq. 7.10})$$

Os ensaios de resistência à abrasão foram realizados conforme a norma DIN53516 <sup>(11)</sup>.

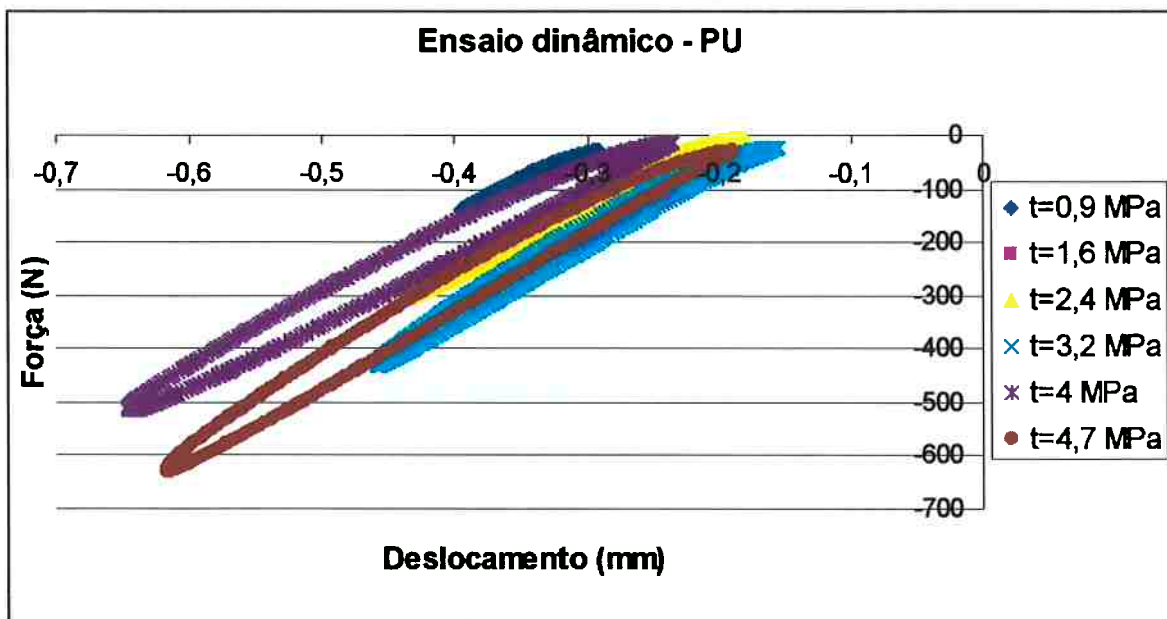
## 9 RESULTADOS

Para diminuir o espaço utilizado pelas legendas nos gráficos gerados, serão utilizadas as seguintes abreviações:

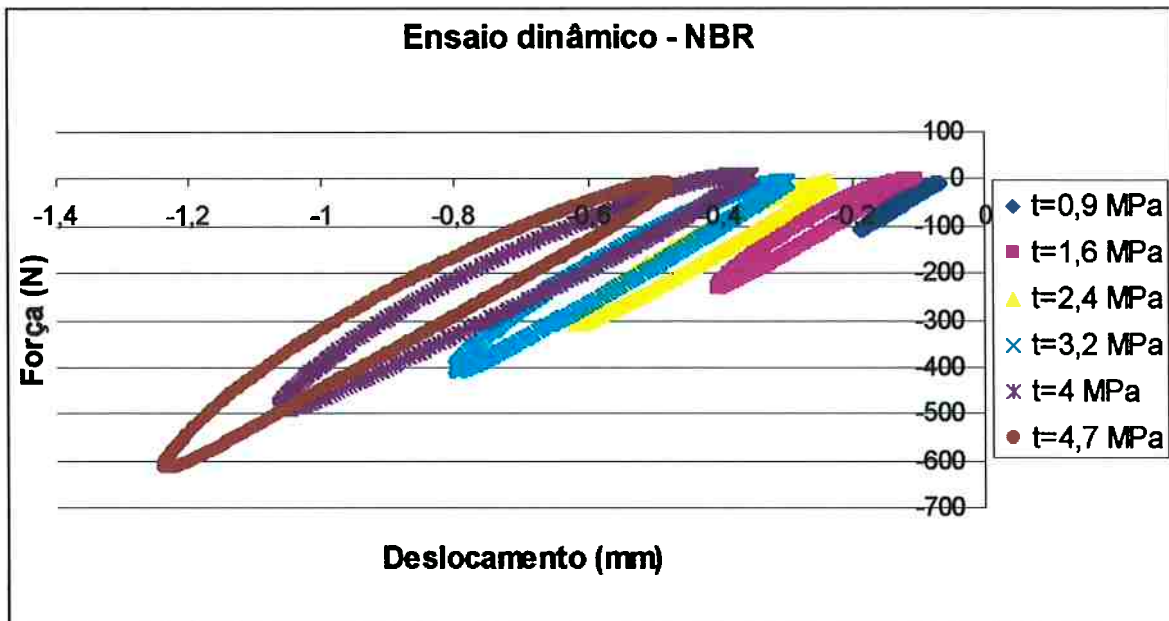
- Freqüência: Freq.
- Temperatura: T
- Tensão: t

### 9.1 Ensaios Dinâmicos

Os gráficos a seguir mostram a variação dos ciclos de histerese para as amostras de PU de NBR sob condições de freqüência e temperatura constantes (Freq.=30Hz e T=40°C) e tensões crescentes.

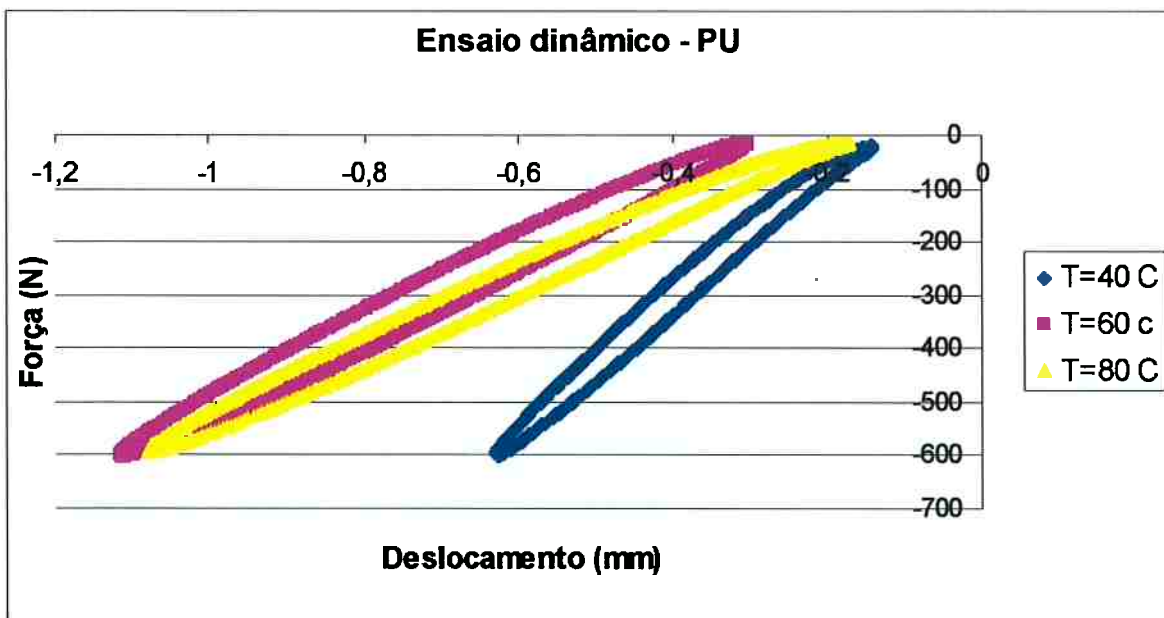


**Gráfico 9.1 - Ciclo de histerese para o composto PU com tensões crescentes.**

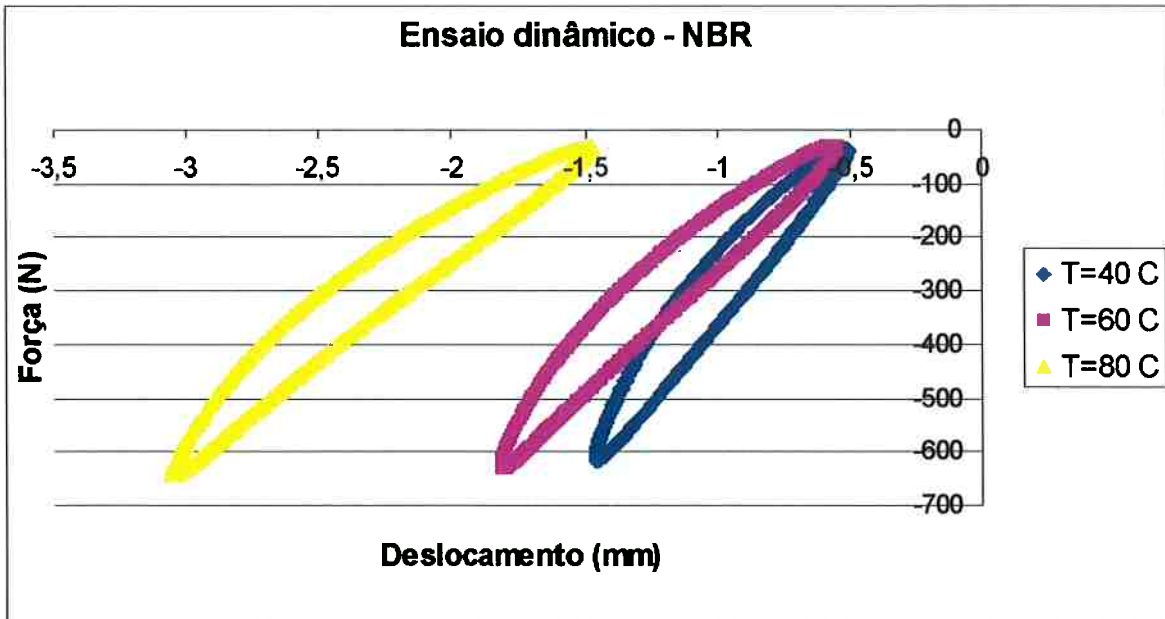


**Gráfico 9.2 - Ciclo de histerese para o composto NBR com tensões crescentes.**

Nos próximos dois gráficos será demonstrada a variação destes ciclos de histerese quando ocorre a variação da temperatura no composto. A frequência foi fixada em 3 Hz e a tensão em 4,7 MPa.

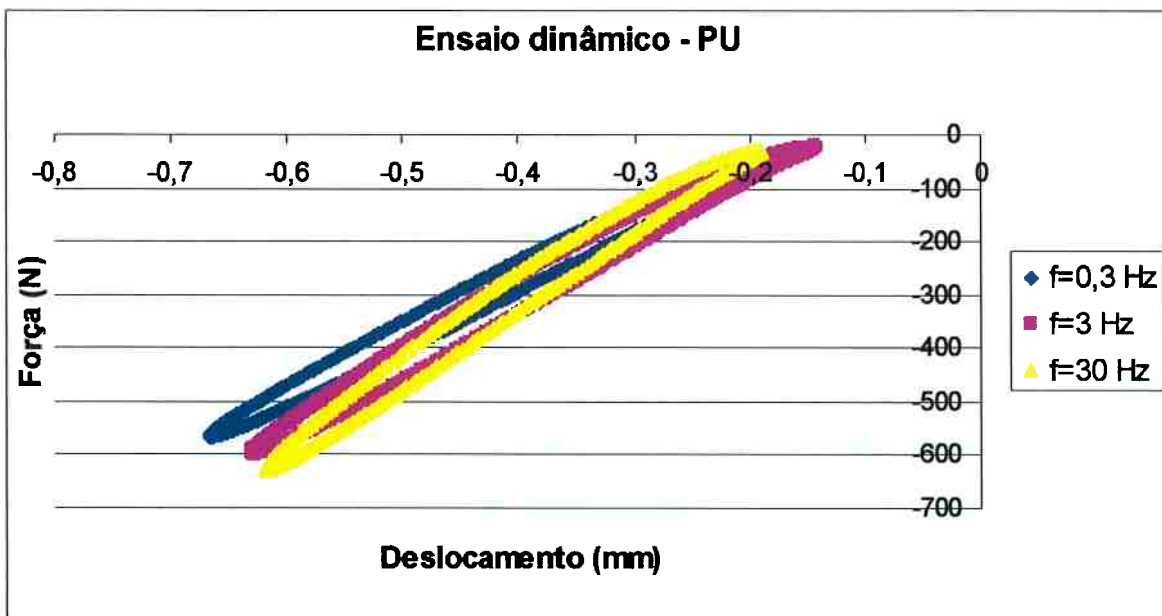


**Gráfico 9.3 - Efeito da temperatura sobre o ciclo de histerese para o composto PU.**



**Gráfico 9.4** Efeito da temperatura sobre o ciclo de histerese para o composto NBR.

E para demonstrar o efeito da variação da frequência de trabalho sobre o composto, foram fixadas temperatura, a 40°C, e tensão a 4,7 MPa, e construídos os seguintes gráficos:



**Gráfico 9.5** - Efeito da frequência no ciclo de histerese do composto PU.

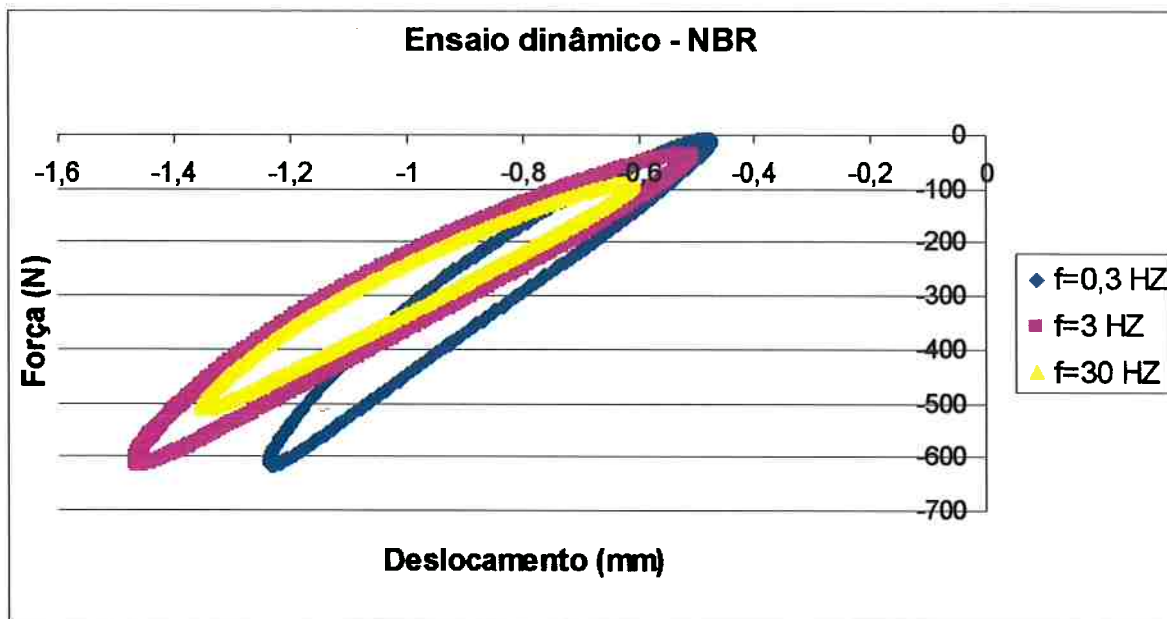


Gráfico 9.6 - Efeito da frequência no ciclo de histerese do composto NBR.

Conforme vimos no capítulo anterior, estes ciclos de histerese obtidos através de ensaios dinâmicos em conjunto com as dimensões do corpo de prova são as bases para o cálculo de todas as propriedades do composto. Iremos observar agora as curvas tensão x deformação obtidas para os compostos PU e NBR resultantes dos ensaios dinâmicos demonstrados pelos gráficos 9.1 e 9.2 respectivamente.

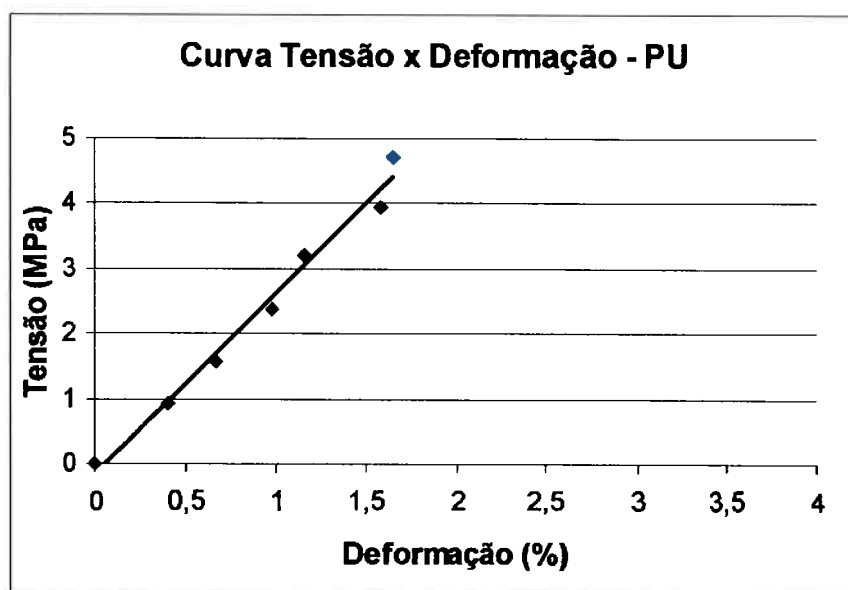


Gráfico 9.7 - Curva tensão x deformação para o compostos PU (T=40C e f=30Hz).

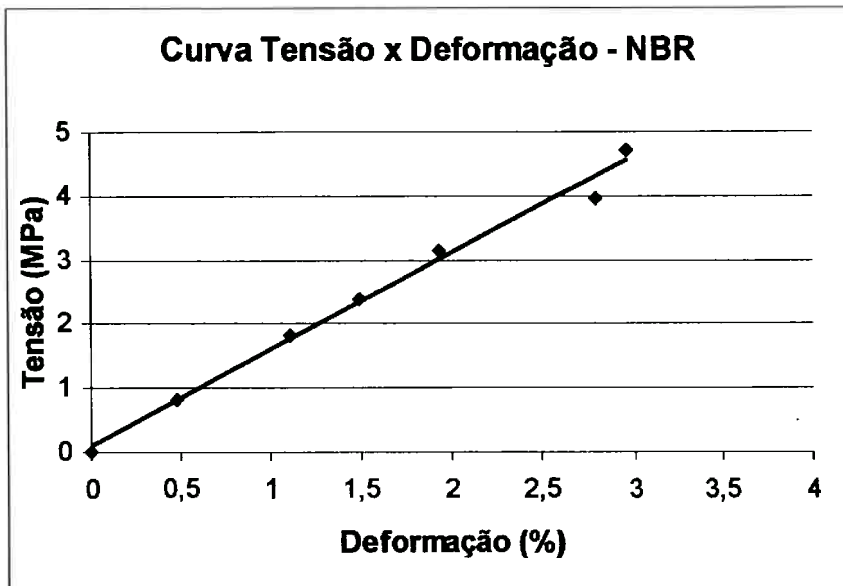


Gráfico 9.8 - Curva tensão x deformação para o compostos NBR (T=40C e f=30Hz).

Os resultados a seguir mostram o comportamento do módulo complexo  $E^*$  e de seus componentes  $E'$  e  $E''$  dos compostos PU e NBR sob diferentes temperaturas e frequências.

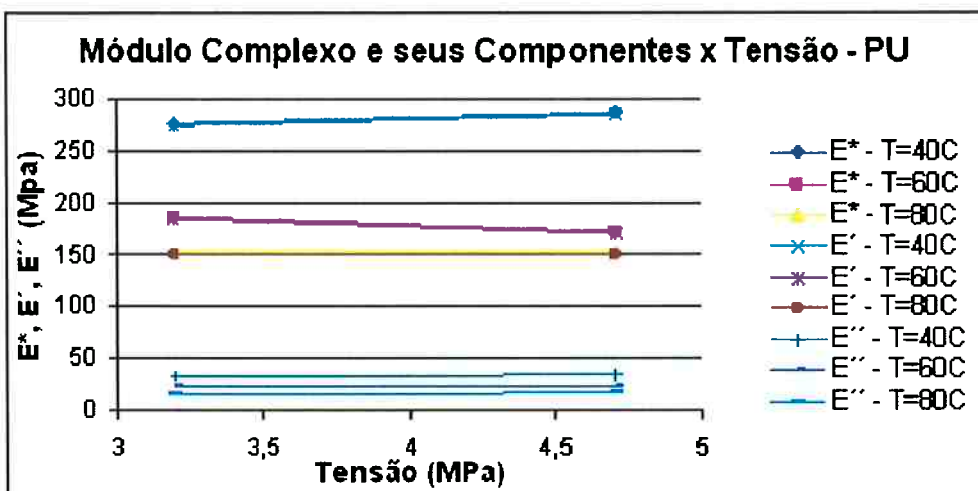


Gráfico 9.9 -  $E^*$ ,  $E'$ ,  $E''$  para o composto PU sob diferentes temperaturas (f=30Hz).

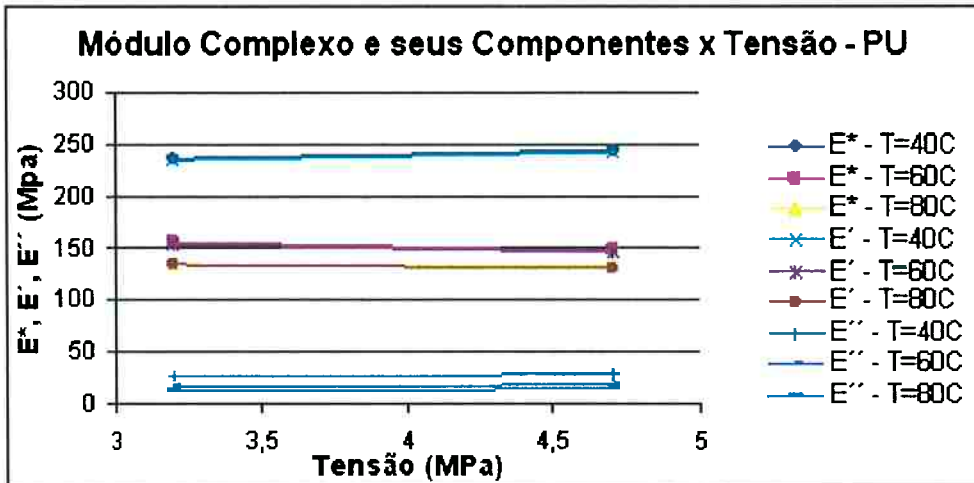


Gráfico 9.10 -  $E^*$ ,  $E'$ ,  $E''$  para o composto PU sob diferentes temperaturas ( $f=3\text{Hz}$ ).

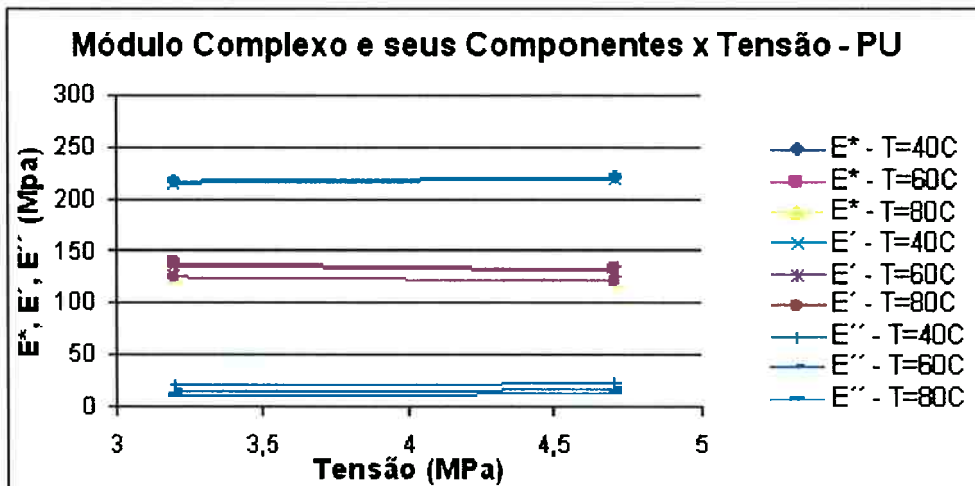


Gráfico 9.11 -  $E^*$ ,  $E'$ ,  $E''$  para o composto PU sob diferentes temperaturas ( $f=0,3\text{Hz}$ ).

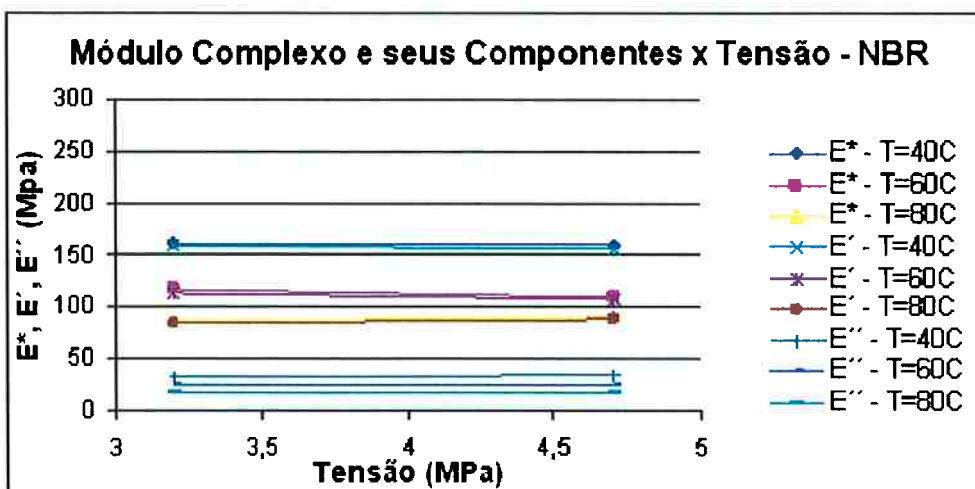


Gráfico 9.12 -  $E^*$ ,  $E'$ ,  $E''$  para o composto NBR sob diferentes temperaturas ( $f=30\text{Hz}$ ).

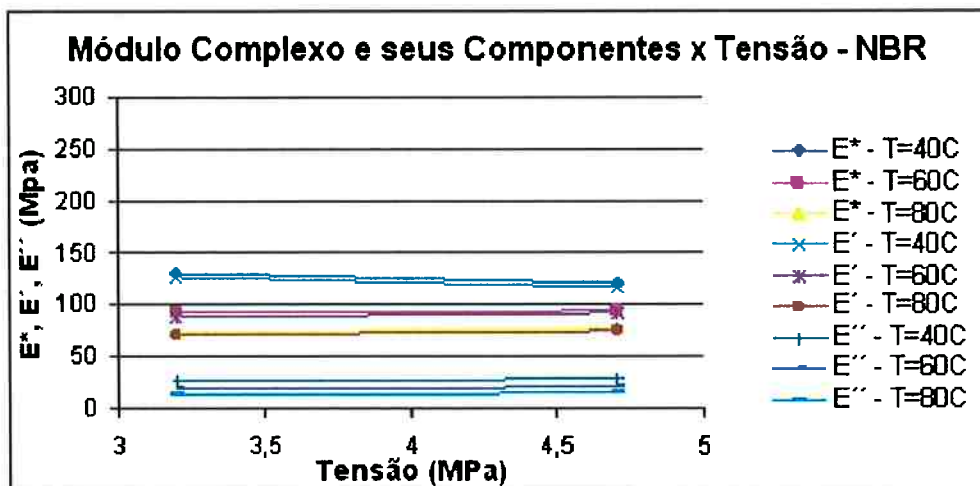


Gráfico 9.13 -  $E^*$ ,  $E'$ ,  $E''$  para o composto NBR sob diferentes temperaturas ( $f=3\text{Hz}$ ).

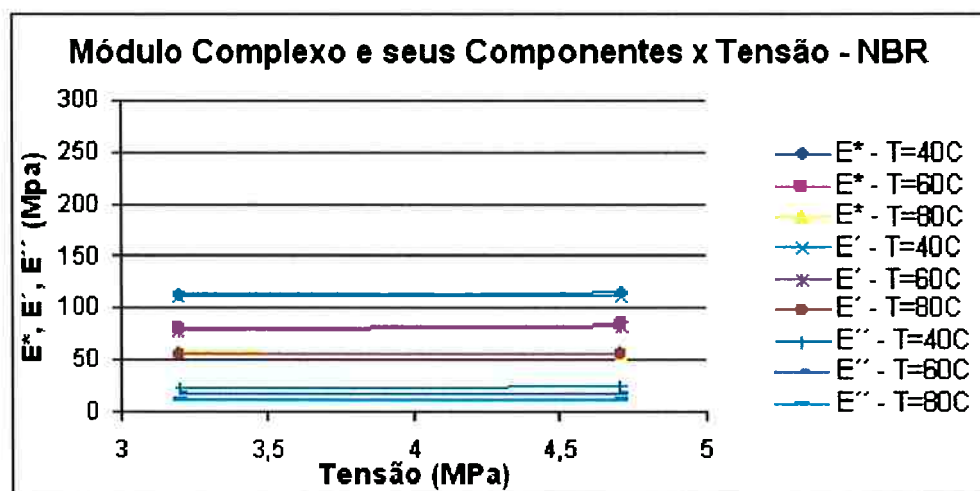


Gráfico 9.14 -  $E^*$ ,  $E'$ ,  $E''$  para o composto NBR sob diferentes temperaturas ( $f=0,3\text{Hz}$ ).

Os gráficos a seguir mostram a variação dos módulos em função da frequência dos compostos para três temperaturas diferentes.

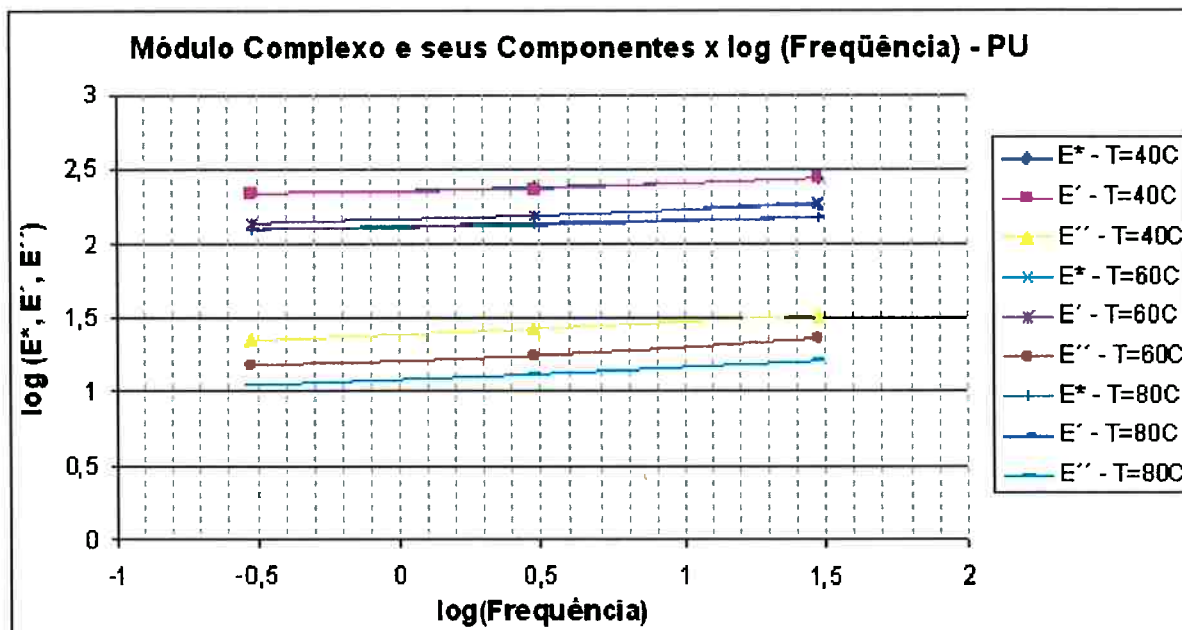


Gráfico 9.15 - Variação de  $E^*$ ,  $E'$  e  $E''$  com o log da frequência do composto PU para 3 temperaturas ( $t=3,2\text{MPa}$ ).

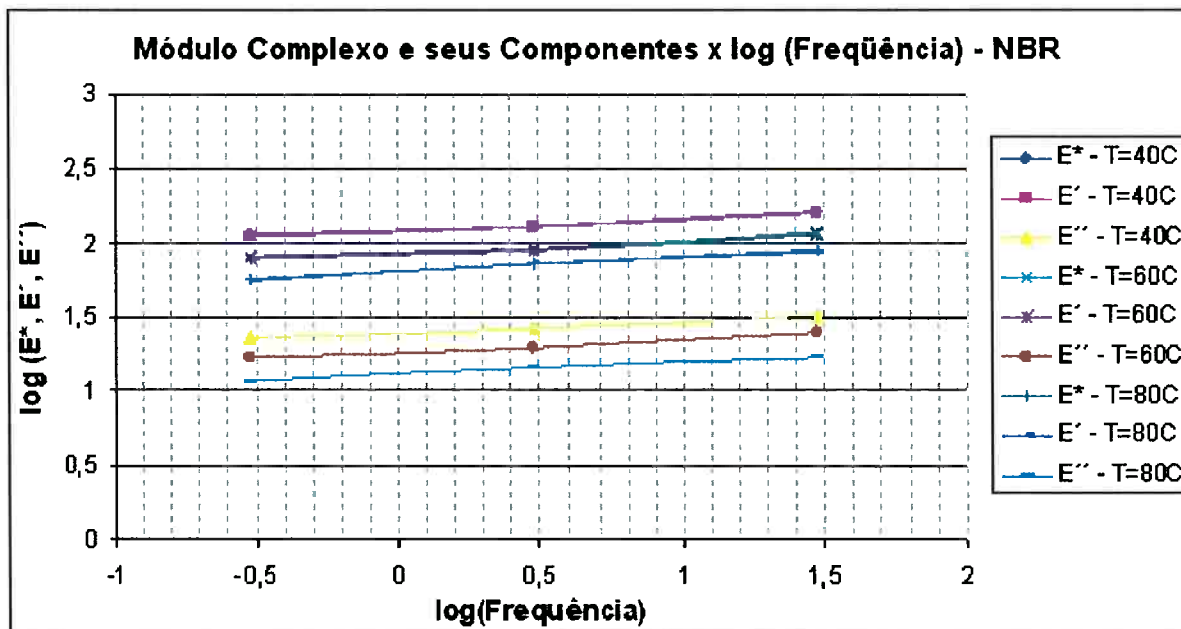
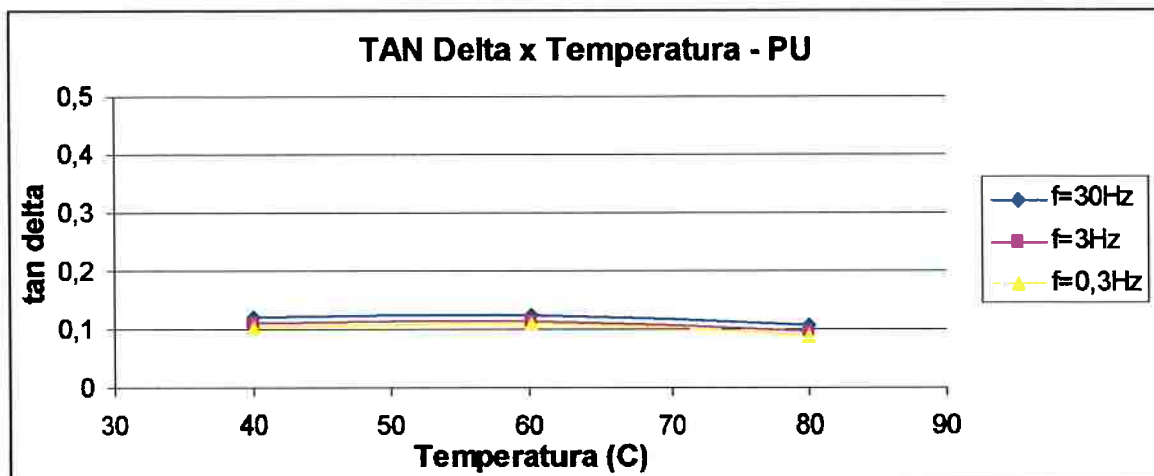
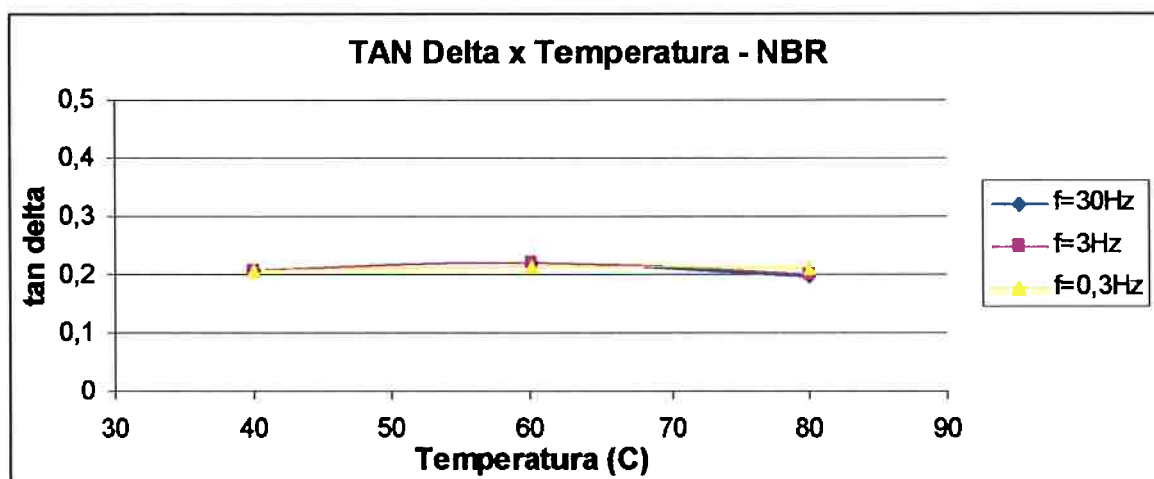


Gráfico 9.16 - Variação de  $E^*$ ,  $E'$  e  $E''$  com o log da frequência do composto NBR para 3 temperaturas ( $t=3,2\text{MPa}$ ).

A influência da temperatura e da frequência sobre a diferença de fase entre tensão e deformação dos compostos, pode ser observada nos próximos gráficos através da variação do  $\text{tg}\delta$  de cada composto.



**Gráfico 9.17 - Influência da temperatura e frequência no tg delta do composto PU ( $t=3,2\text{MPa}$ ).**



**Gráfico 9.18 - Influência da temperatura e frequência no tg delta do composto NBR ( $t=3,2\text{MPa}$ ).**

A perda específica de energia por ciclo em função do aumento da temperatura e da frequência de trabalho do composto, pode ser visualizada através da relação entre as componentes  $W_d$  (energia dissipada por ciclo) e  $W_m$  (energia fornecida por ciclo).

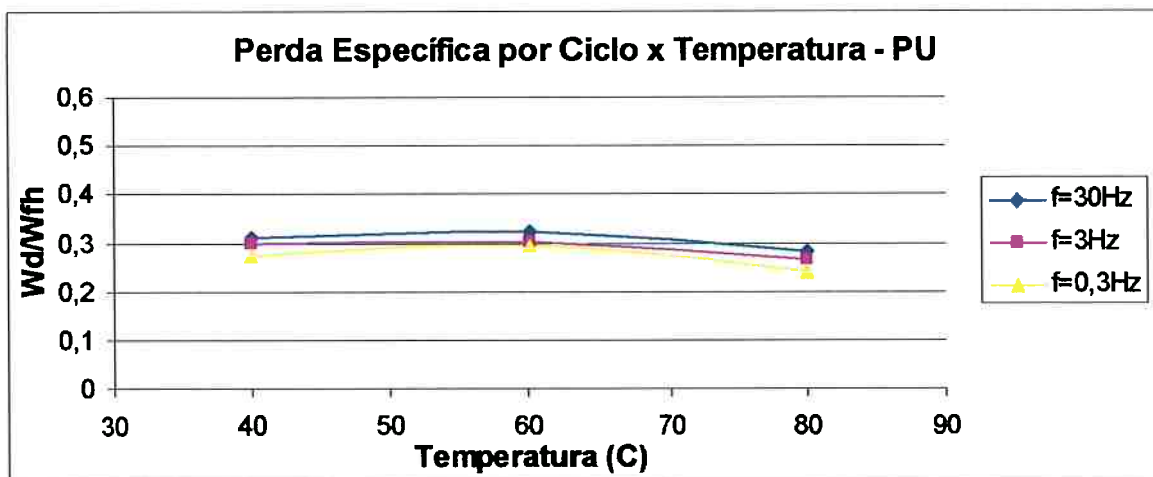


Gráfico 9.19 - Perda de energia específica por ciclo para o composto PU ( $t=3,2\text{MPa}$ ).

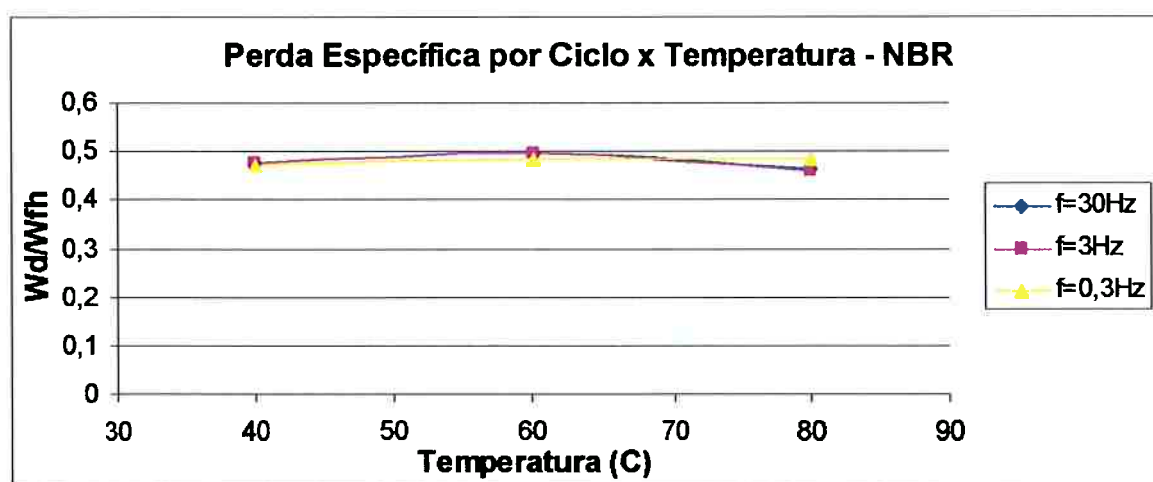


Gráfico 9.20 - Perda de energia específica por ciclo para o composto NBR ( $t=3,2\text{MPa}$ ).

## 9.2 Simulação por Elementos Finitos

Após o desenho do corpo de prova e da definição de suas propriedades para cada composto, utilizamos as curvas tensão x deformação obtidas experimentalmente (gráficos 9.7 e 9.8) para realizarmos a simulação no COSMOS Geostar 256K @.

Abaixo, encontramos um dos programa criados para a simulação do composto NBR.

```
C*
C* COSMOSM GeoStar 2.9 (256K Version)
C* Problem : NBR           Date : 01-10-2007 Time : 14:30:59
C*
C* MUDA A VISÃO
```

```

VIEW,0,0,1,0
C* CRIAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE IGUAL AO DO CORPO DE PROVA
PT,1,0,0,0
PT,2,6.25,0,0
PT,3,6.25,25.4,0
PT,4,0,25.4,0
SF4PT,1,1,2,3,4,0
C* DIVISÃO DA SUPERFÍCIE EM 64 ELEMENTOS
M_SF,1,1,1,4,8,8,1,1
C* DEFINE AS PROPRIEDADES DO MATERIAL
EGROUP,1,PLANE2D,0,0,1,0,4,2,0,0
MPROP,1,NUXY,0.499
RCONST,1,1,1,2,0,0
C* ENTRADA DA CURVA TENSÃOxDEFORMAÇÃO
MPCTYP,1,1
MPC,1,0,1,-0.015778,-3.958117,-0.00978,-2.378906,-0.006715,-1.585193,
0.004005,-0.917196,0,0,0.004005,0.917196,0.006715,1.585193,0.00978,2.3
78906,0.015778,3.958117
C* DEFINE O NÚMERO DE ITERAÇÕES REALIZADAS
TIMES,0,1,0.1
C* DEFINE A CURVA TEMPOxTEMPERATURA
CURDEFTIME,TIME,1,1,0,0,1,1
C* CRIA UM ENGASTAMENTO
DCR,1,UY,0,1,1,
C* DESLOCAMENTO MÁXIMO QUE O CORPO IRÁ SOFRER
DND,73,UY,-0.418648,81,1,
C* R_NONLINEAR
C*
C* COSMOSM GeoStar 2.9 (256K Version)
C* Problem : NBR          Date : 01-10-2007 Time : 14:36:43
C*

```

A figura a abaixo mostra o resultados da simulação do ensaio de compressão programada acima. Observamos através da escala de cores o deslocamento final de cada parte do corpo de prova.

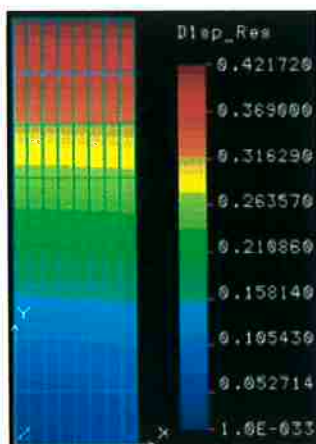


Figura 9.1 - Resultado da simulação do ensaio de compressão do corpo de prova NBR.

Os resultados das curvas força x deslocamento obtidas através da simulação de testes de compressão para os corpos de prova dos compostos PU e NBR são encontradas abaixo:

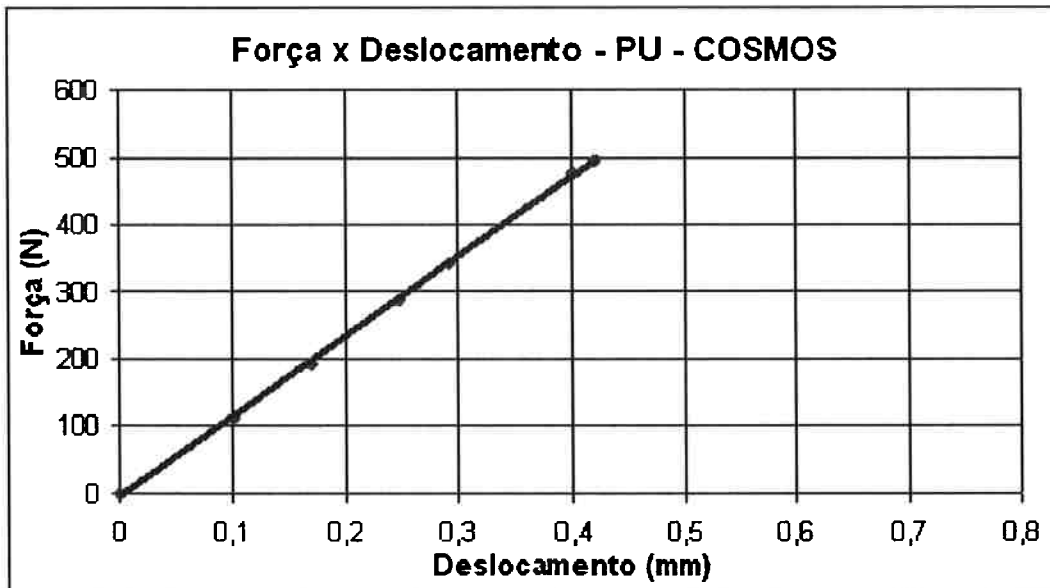


Gráfico 9.21 – Força x deslocamento do ensaio de compressão simulado para o composto PU.

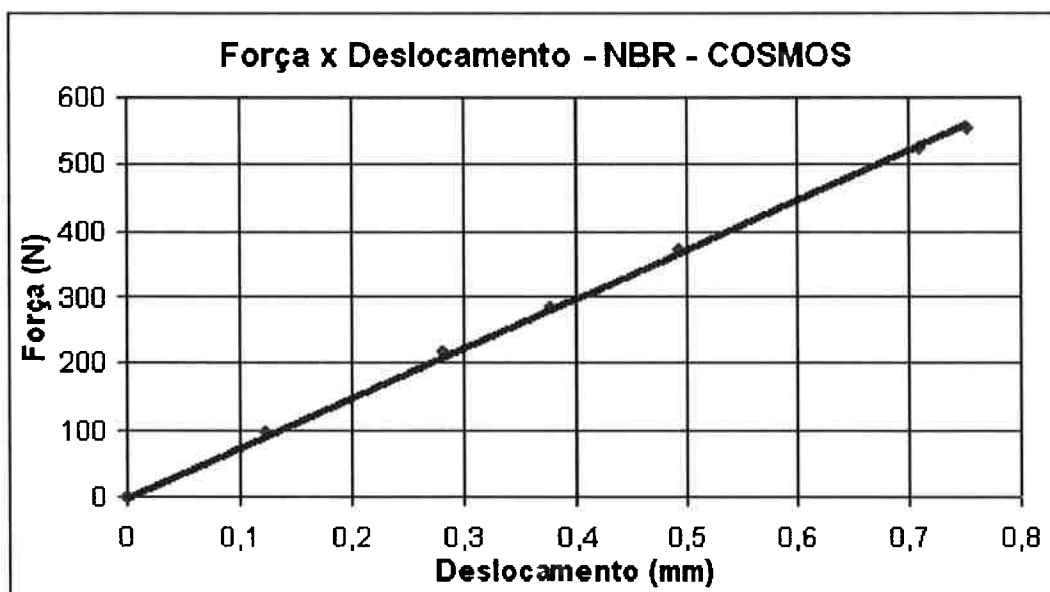


Gráfico 9.22 – Força x deslocamento do ensaio de compressão simulado para o composto NBR.

### 9.3 Ensaio de Resistência à Abrasão

Para o composto PU o volume de massa perdida foi de  $56,9338\text{mm}^3$  e para o composto NBR foi  $279,9338\text{mm}^3$ .

## 10 DISCUSSÃO

Este capítulo será dividido em 3 partes. Na primeira será discutido a influência das tensões, temperaturas e frequências aplicadas aos corpos de prova nas propriedades mecânico-dinâmicas dos compostos. Na segunda ocorrerá uma comparação entre as propriedades dos compostos e na terceira uma comparação entre os resultados obtidos através dos ensaios experimentais com os obtidos pela utilização do método de elementos finitos.

### 10.1 Propriedades Mecânico-Dinâmicas

Pela análise do conjunto de gráficos 9.9 até 9.14 observa-se a pouca influência das tensões utilizadas sobre os módulos complexos e seus componentes.

Nos mesmos gráficos, ao analisarmos a influência da temperatura sobre os compostos, o que mais chama a atenção é a queda do módulo complexo e seus componentes para ambos os compostos. Primeiro devemos observar que para o intervalo de temperatura utilizado, o valor do  $\tan\delta$ , que evidencia a diferença de fase entre tensão e deformação, se mantém praticamente constante (gráficos 9.17 e 9.18), apresentando apenas pequenas variações experimentais que podem ser devido a uma falta de homogeneidade no aquecimento do corpo de prova. As curvas da perda de energia específica por ciclo (gráficos 9.19 e 9.20) também se apresentam praticamente constantes. Portanto a queda dos valores do módulo complexo se deve a geração de mobilidade das cadeias poliméricas quando aquecidas. Quanto maior for esta mobilidade das cadeias, maior será a deformação que o material sofrerá. Como estamos trabalhando no regime linear de elasticidade, podemos considerar como foi visto no capítulo 5, que o módulo complexo é inversamente proporcional à deformação que o material sofre, podemos então concluir que este é o motivo que leva à queda do módulo complexo, e por consequência dos módulos elásticos e viscosos, pois ambos são diretamente proporcionais ao módulo complexo e ao co-seno e seno do ângulo de fase respectivamente, que como já foi dito não apresenta variações significantes. A

variação da deformação para os compostos PU e NBR pode ser observada no gráfico abaixo.

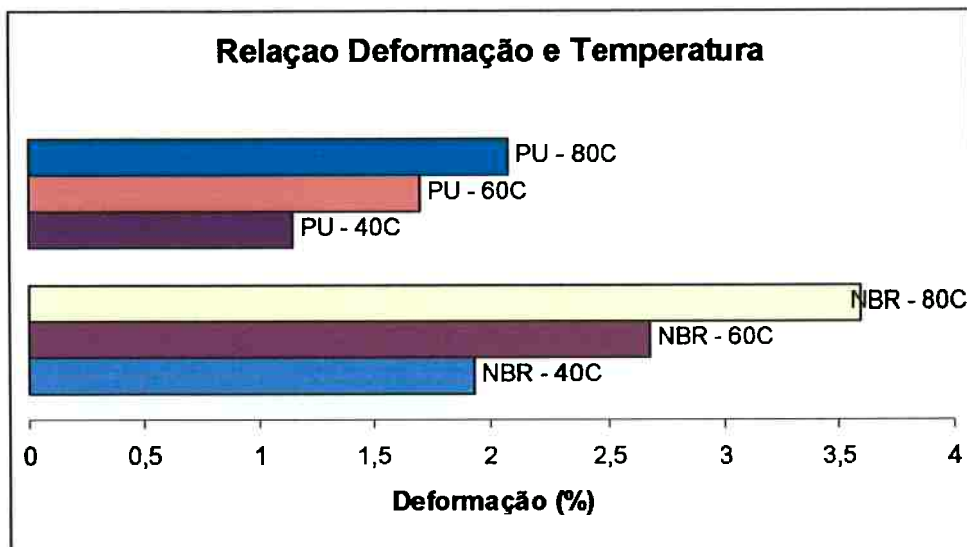


Gráfico 10.1 - Efeito da deformação para diferentes temperaturas ( $f=30\text{Hz}$  e  $t=3,2\text{MPa}$ ).

Nos gráficos 9.15 e 9.16 vemos a influência da frequência sobre o módulo complexo e seus componentes, e nota-se um, ainda que pequeno, aumento dos módulos de energia com o aumento da frequência de trabalho. Este aumento dos módulos se deve à aproximação da frequência de trabalho da frequência natural de movimento *browniano* das moléculas <sup>(8)</sup>. O movimento *browniano* é o movimento em direções aleatórias das partículas. Ele fica maior conforme as frequências aplicadas às partículas ficam mais perto de sua frequência natural, ou seja, quando o material entra em ressonância.

## 10.2 Comparação dos Compostos

Comparando os gráficos de 9.1 até 9.6 fica claro que sob as mesmas condições, a área das curvas dos ensaios dinâmicos realizados para o composto PU são menores que área das curvas dos ensaios dinâmicos do composto NBR, logo o composto PU apresenta menor histerese. Esta menor histerese do composto PU faz com que a diferença de fase entre tensão e deformação seja menores que a do compostos NBR. Isto pode ser observado comparando os gráficos 9.17 e 9.18.

Com maior perda de energia mecânica na forma de aquecimento, o módulo complexo e seus componentes caem devido a maior deformação das moléculas,

logo o composto NBR apresenta menores módulos que o composto PU (gráficos de 9.9 até 9.14),

Este maior aquecimento do composto NBR promove a necessidade de um controle mais rígido de sua temperatura quando instalado na máquina. Portanto apesar do custo mais elevado de um revestimento fabricado do composto PU, a longo prazo esta diferença será compensada devido a um menor gasto em processos de refrigeração do rolo, menor resistência ao desgaste (conforme foi evidenciado nos testes de resistência à abrasão) e maior durabilidade.

### 10.3 Simulação por Elementos Finitos

Nos gráficos abaixo podemos comparar as curvas força x deslocamento obtidas através da simulação dos ensaios de compressão dos compostos PU e NBR no COSMOS GeoStar com os resultados obtidos nos ensaios de compressão na MTS.

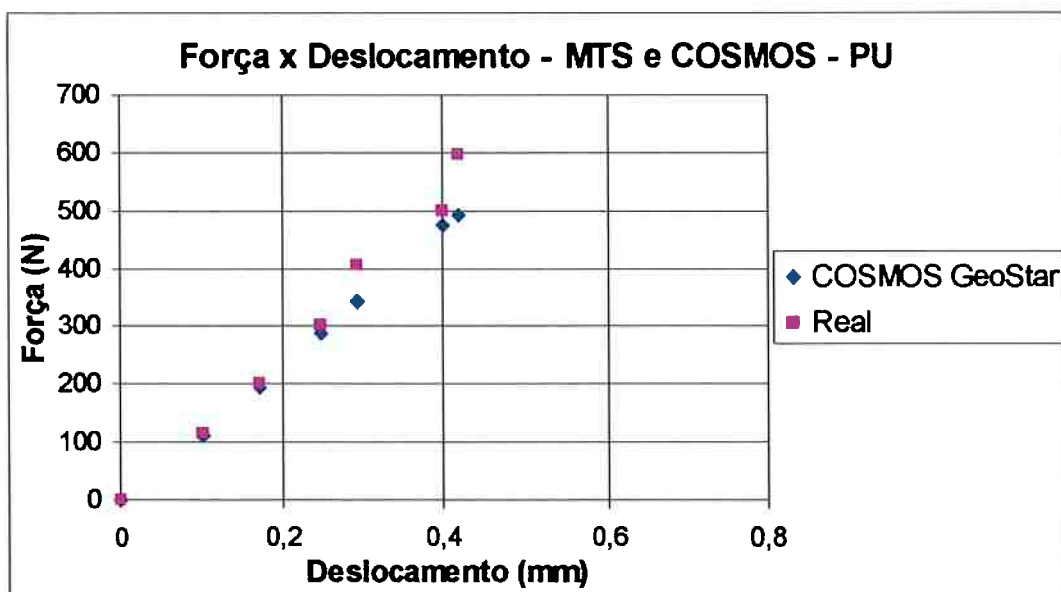


Gráfico 10.2 - Comparação dos resultados obtidos no COSMOS com os reais para o PU.

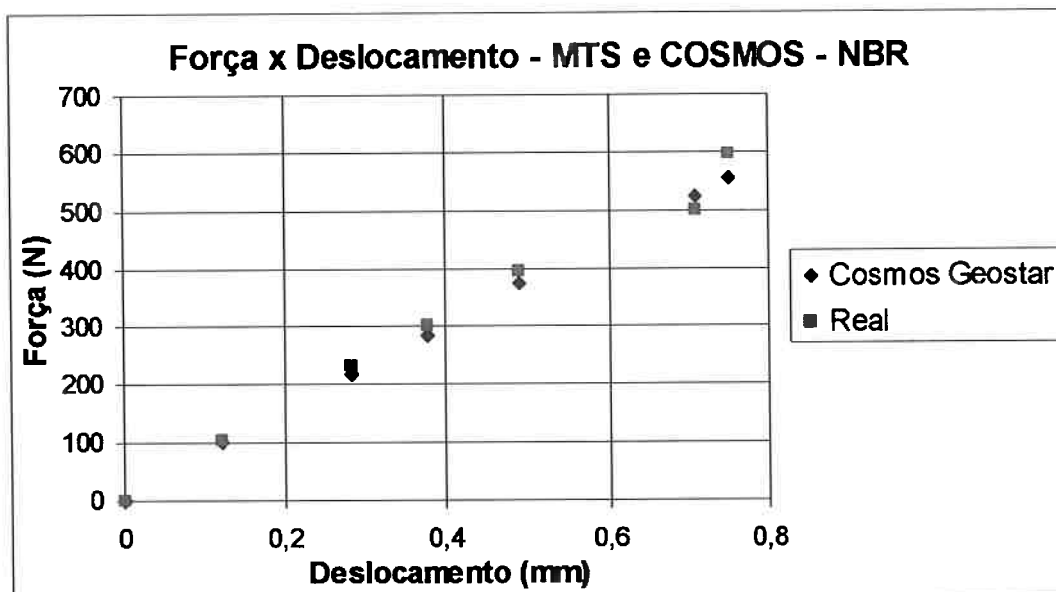


Gráfico 10.3 - Comparação dos resultados obtidos no COSMOS com os reais para o PU.

As seguintes tabelas mostram a diferença do resultado real com o simulado.

COMPOSTO PU			
deslocamento (mm)	Força (N) Real	Força (N) COSMOS	Variação (%)
0,000	0,0	0	0
0,102	116,0	111,8	-3,6
0,171	200,4	193,4	-3,5
0,248	300,8	287,6	-4,3
0,293	405,3	342,3	-15,5
0,401	500,4	474,2	-5,2
0,419	596,7	492	-17,5

Tabela 10.1 - Variação da força para o composto PU.

COMPOSTO NBR			
deslocamento (mm)	Força (N) Real	Força (N) COSMOS	Variação (%)
0,000	0,0	0	0
0,123	103,9	100,4	-3,3
0,284	231,5	218,5	-5,9
0,377	300,5	285,1	-5,1
0,491	396,7	373	-5,9
0,708	500,2	523,8	-4,7
0,751	596,8	554,5	-7

Tabela 10.2 - Variação da força para o composto NBR.

As variações nos valores das forças apresentadas para os dois compostos são bastante satisfatórias, ressaltando apenas dois pontos mais discrepantes obtidos para a simulação do composto PU (15,5 e 17,5% abaixo do esperado). Esta diferença deve-se ao fato de que como estes pontos estavam um pouco fora da

curva dos resultados reais (gráfico 10.2) eles não foram utilizados para a construção da curva tensão x deformação no programa COSMOS GeoStar.

## 11 CONCLUSÃO

- Observou-se uma perda do módulo complexo e seus componentes em ambos os compostos quando ocorre o aumento da temperatura e demais variáveis são mantidas constantes.
- O aumento da frequência de trabalho mostrou um aumento do módulo complexo dos dois compostos.
- Quando comparado com os composto NBR e PU de mesma dureza, o composto PU apresenta maior módulo de elasticidade, maior resistência à abrasão, menor histerese e menor perda de energia específica por ciclo, logo sendo este o mais recomendado para aplicações dinâmicas.
- Os resultados obtidos nos testes experimentais em termos de curva tensão-deformação e os resultados obtidos das forças-deslocamento pelo emprego do método de elementos finitos validam o modelo matemático, portanto possibilitando seu emprego em outras peças (de maior complexidade), com nas informações obtidas.

## 12 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. PLAUT, R. L. **Aspectos Relativos à Caracterização Dinâmica de Compostos Elastoméricos e Modelos Matemáticos para a Área de Contato de Prensas Úmidas de Máquinas de Papel.** EPUSP, 1999. Cap. 2-6.
02. HOFFMAN, W. **Rubber Technology Handbook.** Hunser Publ., 1980. p. 67-78 e Cap.4.
03. LIPPINCOTT, J.H., SMITH, D.R., GORDON, B. **Blue Book: Materials Compounding, Ingredients, Machinery and Services for Rubber.** Lippincott & Peto Inc., 1996. p. 17-345.
04. BRYDSON, J.A. **Rubber Chemistry.** Applied Science Publ., 1978. p. 415.
05. UHLIG, K. **Discovering Polyurethanes.** Hanser Publ., 1999. Cap. 6-7.
06. **Elastômeros de Poliuretano.** Disponível em: <http://www.poliuretanos.com.br>. Acesso em 10 Jan. 2007.
07. OHM, R. F. **The Vanderbilt Rubber Handbook.** R.T. Vanderbilt Company Publ., 1990. p. 166-181.
08. GENT, A.N. **Engineering with Rubber.** Hanser Publ., 1980. p. 69-77.
09. FURLAN, G. H. R. H. **Simulação de Anel (O-Ring) para Aplicação Automotiva de Compostos Elastoméricos.** EPUSP, 2005. p. 7-8.
10. **MTS 810 & 858 Material Testing Systems.** Disponível em: [http://www.mts.com/stellent/groups/public/documents/library/dev\\_002083.pdf](http://www.mts.com/stellent/groups/public/documents/library/dev_002083.pdf). Acesso em 29 Jan 2007.
11. Deutsches Institut für Normung. **DIN 53516:**determination of abrasion resistance. 1987. 6p.

## APÊNDICE A – CÁLCULO DA ÁREA DO CICLO DE HISTERESE

Conforme explicado no capítulo 5, o cálculo da área obtida através de ensaios dinâmicos permite avaliar a histerese de determinado material. Iremos avaliar o valor desta área fornecido pelo *software* da MTS (que o calcula através do método dos trapézios), com o valor obtido por uma integração simples. Para isso, usaremos como exemplo o ensaio realizado para o composto poliuretano, nas seguintes condições:

- tensão = 4,7 MPa
- temperatura = 40°C
- frequência = 30 Hz

e cuja área calculada pela MTS é 23,5208N.mm.

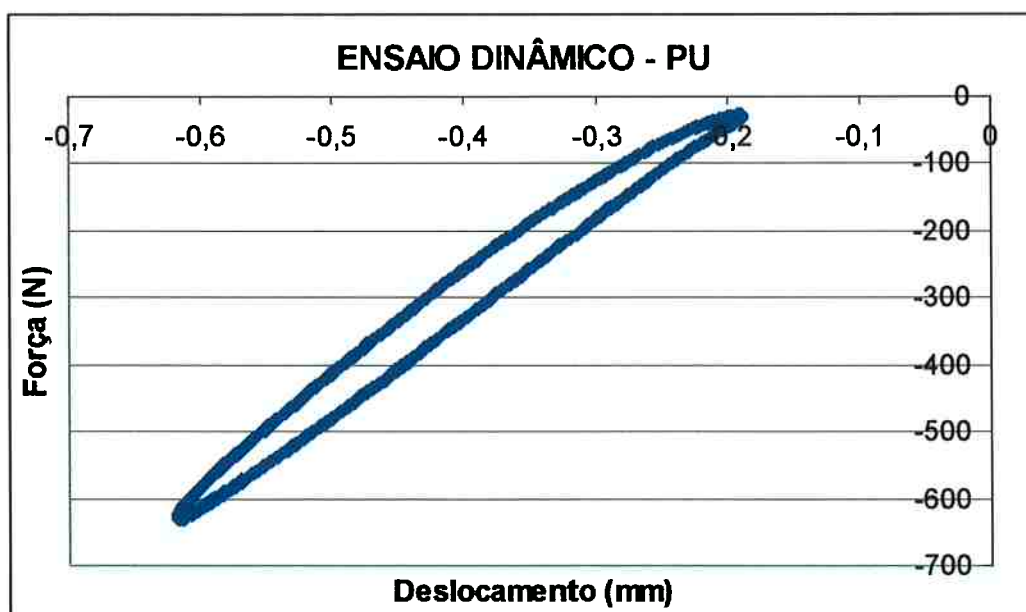


Gráfico A.1 - Ensaio dinâmico – PU.

Para calcularmos a área dessa figura, primeiro devemos dividi-la em duas partes, uma que chamaremos de superior (pintada de vermelho) e a outra que será a inferior (pintada de azul), a seguir definimos uma linha de tendência polinomial para cada uma das curvas. A partir das equações de cada uma destas curvas fazemos a integral de cada uma delas e subtraímos o resultado obtido da curva inferior pelo da curva superior

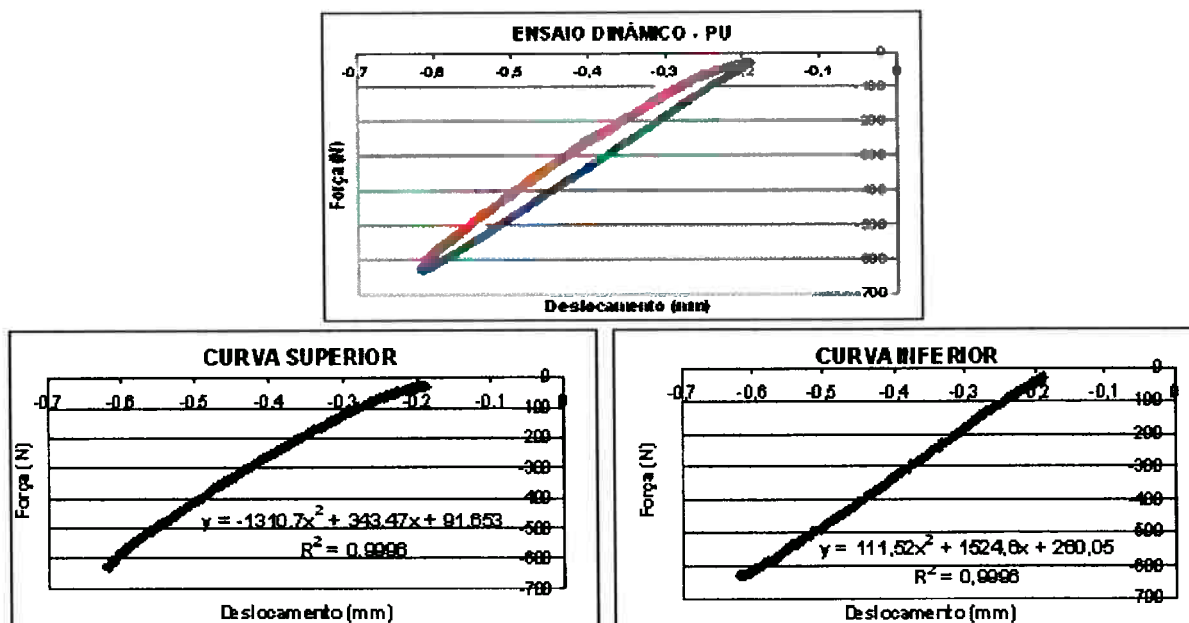


Figura A.1 - curvas de ensaios dinâmicos divididas em duas partes, à esquerda a SUPERIOR e à direita a INFERIOR.

O intervalo destas curvas é:  $[-0.61837, -0.18903]$ .

#### CURVA SUPERIOR

$$F = -1310,7d^2 + 343,47d + 91,653 \quad (\text{Eq.1})$$

$$\int_{-0,61837}^{-0,18903} -1310,7d^2 + 343,47d + 91,653dd = \quad (\text{Eq.2})$$

$$= \frac{-1310,7d^3}{3} + \frac{343,47d^2}{2} + 91,653d \Big|_{-0,61837}^{-0,18903} = \quad (\text{Eq.3})$$

$$= 120,5352\text{N.mm.}$$

#### CURVA INFERIOR

$$F = 111,52d^2 + 1524,6d + 260,05 \quad (\text{Eq.4})$$

$$\int_{-0,61837}^{-0,18903} 111,52d^2 + 1524,6d + 260,05dd = \quad (\text{Eq.5})$$

$$= \frac{111,52d^3}{3} + \frac{1524,6d^2}{2} + 260,05d \Big|_{-0,61837}^{-0,18903} = \quad (\text{Eq.6})$$

$$= 144,0604\text{N.mm.}$$

Subtraindo o resultado da curva INFERIOR pelo da curva SUPERIOR temos **23,5252N.mm.**

Podemos observar que o resultado só difere pelo fornecido pela MTS (23,5208N.mm) na terceira casa decimal.

## APÊNDICE B – VERIFICAÇÃO DO PRINCÍPIO TEMPO-FREQÜÊNCIA

Observaremos o princípio superposição tempo-freqüência utilizando a equação de Williams-Landel-Ferry. Para esta verificação, utilizaremos os gráficos do módulo elástico em função da freqüência do composto NBR, para tensão de 3,2MPa e três temperaturas diferentes: 40,60 e 80°C.

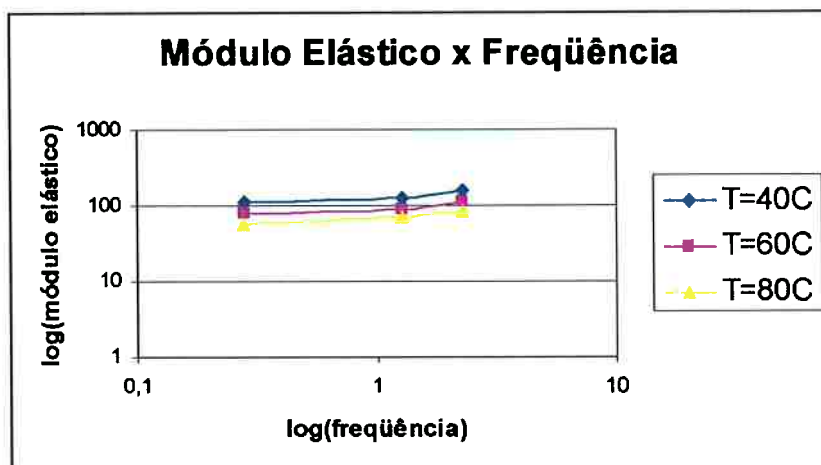


Gráfico B.1 - Módulo elástico x freqüência

A faixa de temperatura de transição vítrea do polímero NBR varia entre -10 e -40°C. Usaremos o valor médio que é -25°C. Tomando a curva gerada a 80°C como base, calcularemos o fator de transposição das curvas a 40 e 60° segundo a equação 5.19.

Temperatura	log(at)
40	9,72
60	10,85

Se deslocarmos as curvas de 40 e 60°C ao longo do eixo das freqüências, obteremos o gráfico a seguir:

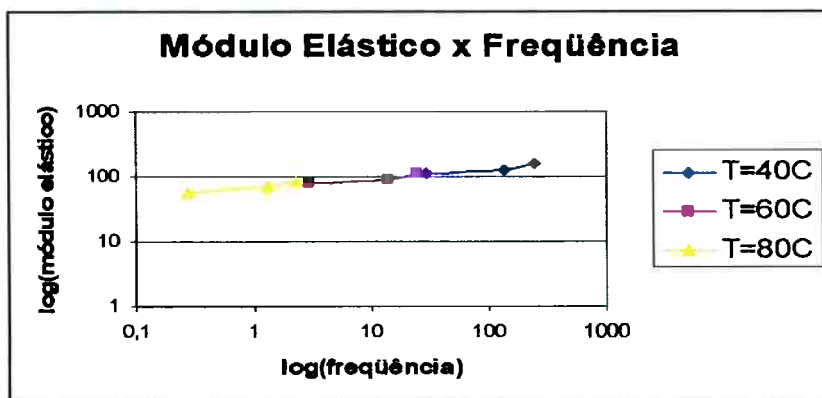


Gráfico B.2 - Curva após aplicação de WLF.