

## COMPÓSITO DE POLIURETANO ELASTOMÉRICO REFORÇADO COM FIBRAS DE JUTA: ESTUDO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO- MECÂNICAS E VISCOELÁSTICAS

**Robson Morijo Oliveira, Jane M. Faulstich de Paiva, Vagner R. Botaro\***

Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais – PPGCM, UFSCar – Campus Sorocaba, Rodovia João Leme dos Santos, Km 110, SP-264, Bairro do Itinga, CEP 18052-780, Sorocaba-SP, Brazil. Correo electrónico: [vagner@ufscar.br](mailto:vagner@ufscar.br)

*Recebido: Mayo de 2014; Aceptado: Julio de 2014*

### RESUMO

A tecnologia de compósitos preparados com matrizes termoplásticas e termofixas reforçadas com fibras naturais e artificiais como fibra de vidro, Kevlar, carbono, etc., tornou-se de grande interesse nos últimos tempos com os avanços da tecnologia em setores como automobilístico e aeroespacial. Vários trabalhos relatam o uso de Poliuretanas (PU) reforçadas com fibras de diferentes origens. No presente trabalho foi realizado um estudo do comportamento dinâmico-mecânico e transições termodinâmicas de segunda ordem, como a transição vítrea ( $T_g$ ), em compósito de matriz poliuretana elastomérica com reforço de tecido de fibras de juta. A matriz foi formada por um sistema diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) e o 1,4-butanodiol (BDO). O material foi vazado em molde aberto em mesa aquecida com temperatura controlada. O sistema do prepolímero foi sintetizado em um misturador automático de PU da Baulé nas seguintes condições: MDI 45°C a 9,5 bar; BDO, 45°C a 5,7 bar e D20, 69°C a 11,2 bar. Para a caracterização das propriedades mecânicas desse compósito foi realizada análise dinâmico-mecânica em ensaios de tensão e fluência na flexão em uma faixa de temperatura de 30 a 160°C. Os principais resultados mostraram que o compósito formado apresentou maior módulo de fluência em ensaio de flexão quando comparado à matriz, ocasionando um acréscimo de 38%.

**Palavras-chaves:** compósito, poliuretana, fibras de juta, análises dinâmico-mecânicas.

### ABSTRACT

The technology of composites prepared with thermoplastic and thermosetting matrices reinforced with natural and artificial fibers such as fiberglass, Kevlar, carbon, etc., became of great interest in recent times with the advances of technology in some sectors such as automotive and aerospace. A large part of the work describes the use of polyurethanes (PU) reinforced with fibers from different sources. In this context, the work describes a study of dynamical mechanical (DMA) behavior and second-order thermodynamic transitions, such as the glass transition temperature ( $T_g$ ), to polyurethane matrix and composites prepared with jute tissues as fiber reinforcement. The matrix was formed by a system of 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,4-butanediol (BDO). The material has been prepared in heated open mold in controlled temperature. Initially, the pre-polymer system was synthesized in an automatic mixer PU Baulé under the following conditions: MDI 45°C at 9.5 bar; BDO 45°C at 5.7 bar and D20 69°C at 11.2 bar. The characterization of mechanical properties by DMA analysis was performed in tests of tension, fluency in bending in a temperature range from 30 to 160°C. The main results have showed that the composites have presented the highest fluency module in bending test when compared to the matrix with an increase of 38%.

**Keywords:** composite, polyurethane, jute fibers, dynamical mechanical analysis.

### INTRODUÇÃO

A consciência de que os recursos de fontes não renováveis estão se tornando escassos e de que a nossa dependência de recursos renováveis tem aumentado a cada ano, sugerem um grande desafio aos cientistas de materiais da atualidade sobre a necessidade de desenvolver novos materiais capazes de atender essas demandas [1]. Atualmente, os polímeros são os materiais mais empregados como matrizes para materiais compósitos. Resinas epoxídicas (ou epóxis) e poliésteres têm sido utilizadas durante décadas, porém alguns termoplásticos avançados como as poliamidas e as

polissulfonas também têm recebido especial atenção principalmente devido a suas atraentes propriedades sob elevadas temperaturas ( $> 300^{\circ}\text{C}$ ) [2, 3]. Polímeros termorrígidos possuem a possibilidade de serem misturados fisicamente com fibras em métodos de processamento simples e de baixo custo [4]. As resinas termorrígidas mais usadas e viáveis economicamente são as poliésteres, poliuretanas (PU), estervinílicas e fenólicas [5]. Estas resinas são frequentemente utilizadas na obtenção de compósitos reforçados com fibras sintéticas como as fibras de vidro e de carbono [6, 7].

Nos últimos anos, os polímeros poliuretanos têm ocupado a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria [8]. Através da proporção molar entre o extensor de cadeia e do polioliol pode-se obter poliuretanos elastoméricos com diferentes durezas [9]. O polímero resultante pode ser considerado um copolímero formado por uma sequência de segmentos rígidos e flexíveis, onde o segmento rígido é formado pelo diisocianato e extensor de cadeias e o segmento flexível é formado pelo macrodiol (polioliol). O segmento flexível geralmente apresenta sua temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente e o segmento rígido frequentemente é uma molécula aromática relativamente rígida com a temperatura de transição vítrea acima da temperatura ambiente [9].

As fibras naturais se dividem em três grupos principais, sendo as fibras de origem animal, as fibras de origem vegetal, e as fibras de origem mineral [10, 11]. No início a introdução de fibras naturais nos compósitos tinha o propósito de substituir as fibras de vidro. As fibras lignocelulósicas são na maioria dos economicamente mais viáveis e causam menos implicações à saúde humana do que as fibras de vidro [12, 13].

Devido à preocupação quanto ao meio ambiente e a sustentabilidade, tem-se observado um enorme avanço na tecnologia “verde” no campo da ciência dos materiais provenientes de fontes naturais e recursos renováveis através do desenvolvimento dos biocompósitos [14]. O desenvolvimento de materiais de alto desempenho feitos a partir de fontes naturais está crescendo no mundo todo. O maior desafio ao trabalhar com compósitos poliméricos reforçado com fibras naturais está na enorme variação em suas propriedades e características destas fibras. As propriedades das fibras naturais são influenciadas por um enorme número de variáveis, incluindo tipo da fibra, condições ambientais (onde as fibras foram cultivadas e colhidas), métodos de processamento e qualquer outra alteração nas fibras. Por outro lado, as vantagens como baixo custo, baixa densidade e algumas propriedades específicas elevadas têm atraído à atenção dos cientistas [1].

Entre as principais fibras empregadas em compósitos, a juta tem despertado grande interesse [15–20]. A juta é uma fibra natural atraente para uso como reforço em compósito por causa de seu baixo custo, natureza renovável e consumo de energia muito menor para o processamento em comparação com a fibra de vidro [20]. A possibilidade de utilizar as fibras de juta, em lugar das fibras de vidro tradicionais em diferentes formas, como agentes de reforço em compósitos, está relacionada, principalmente, aos módulos específicos mais elevados e menor peso específico da juta (40 Pa e  $1,30 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , respectivamente), em comparação com as fibras de vidro E (30 GPa e  $2,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , respectivamente) [21].

O estudo da viscoelasticidade polimérica trata das relações entre elasticidade, fluidez e o movimento molecular nesses materiais. Na realidade nenhum líquido exhibe pura viscosidade newtoniana, e nenhum sólido exhibe comportamento puramente elástico, embora seja conveniente assumir isso para simplificar um pouco o estudo [22]. A estabilidade dimensional é uma das mais importantes propriedades dos materiais sólidos, mas poucos materiais são perfeitos nesse aspecto [23]. Segundo Mckeen [24] fluência é a alteração dimensional dependente do tempo em materiais quando sujeito a uma tensão constante. As deformações dependentes do tempo à qual os materiais poliméricos são suscetíveis quando o nível de tensão é mantido constante é denominada fluência viscoelástica (*Creep*). Esse tipo de deformação, que se encontra abaixo do limite de escoamento do material, pode ser significativo mesmo à temperatura ambiente e sob tensões modestas [5].

Assim, no presente trabalho foi realizado um estudo do comportamento dinâmico-mecânico e transições termodinâmicas de segunda ordem, como é o caso da temperatura de transição vítrea, em compósito de matriz poliuretana elastomérica com reforço de tecido de fibras de juta.

## MATERIAIS E MÉTODOS

**Materiais.** Neste estudo foi utilizado um tipo de poliuretano elastomérico (PU) com base em um sistema convencional prepolímero MDI/BDO à base de MDI-éster composto por um 4,4 Diisocianato difenilmetano, um poliéster polioliol (*Baytec D20*) e como extensor de cadeias o 1,4 Butanodiol (BDO) fornecidos pela empresa *Metso Brasil Indústria e Comércio Ltda.* As fibras de juta (FJ) empregadas nos estudos são comercializadas na forma de tecido bidirecional em arranjo trama/urdume do tipo 0/90 e as composições químicas típicas relatadas na literatura mostram valores entre 61–71% para celulose, 14–20% de hemiceluloses e 12–13% de lignina [1].

### Métodos

**Preparação dos compósitos e matriz PU.** A matriz PU foi preparada em molde aberto em mesa aquecida a  $100^\circ\text{C}$  com temperatura controlada. O prepolímero foi preparado em um

misturador automático de poliuretano da *Baulé* nas seguintes condições: MDI, 45°C a 9,5 bar; BDO, 45°C a 5,7 bar e D20, 69°C a 11,2 bar. Os compósitos foram igualmente preparados em moldes abertos com temperatura controlada em 100°C. Os tecidos de juta foram secos por 3 horas em estufa à 100°C para eliminação de umidade presente nas fibras. As principais etapas de preparação incluem a gelificação da matriz e a cura do material. Após a verificação visual da formação do estado gelificado, a matriz PU e os compósitos foram curados em estufa com temperatura de 100°C por 3 horas.

Os compósitos foram inicialmente moldados em moldes de aço, no formato de placas e, posteriormente, cortados de acordo com as dimensões citadas nas normas para ensaios de tração (ASTM D5023–01 [25]) e de flexão (ASTM D5418–01 [26]), com auxílio de um punção. Para preparação dos compósitos, foi utilizada apenas uma camada de tecido de fibras de juta que foi inserida na região mediana considerando-se a espessura da placa.

**Ensaio mecânico: Tração e Flexão.** As propriedades mecânicas correspondem às propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, que são manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis ou irreversíveis e resistirem à fratura. Essas características fundamentais dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam diversas dependências tensão–deformação [27].

O ensaio de tração tem por objetivo determinar as propriedades mecânicas associadas a esse tipo de sollicitação mecânica. A metodologia utilizada para realizar os ensaios de tração foi a da norma ASTM D5023–01 [25]. O ensaio de tração foi realizado utilizando o método universal para polímero sem extensômetro. Para o ensaio foi utilizada uma máquina de ensaios mecânicos, marca *Emic*, modelo DL30000N, acoplada a um sistema de coleta de dados *Tesc* versão 3.04®, mediante as seguintes condições: velocidade de ensaio de 5,0 mm min<sup>-1</sup> com uma célula de carga de 113,4 Kgf em temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados em 5 corpos de prova de cada amostra.

Os ensaios de flexão foram realizados no equipamento dinâmico mecânico. As análises dinâmico–mecânicas (DMA ou DMTA) foram realizadas com o objetivo de estudar as propriedades viscoelásticas do poliuretano e do compósito e a temperatura de transição vítrea desses materiais. Os ensaios foram realizados no equipamento da *TA Instruments*, modelo Q800. Os experimentos foram executados no modo de sollicitação mecânica de flexão em garras de fixação do tipo *dualcantilever*, com varredura de temperatura de 30 a 140°C a uma razão de aquecimento de 3°C/min com frequência de 1 Hz e deformação de 1%. O módulo de armazenamento ( $E'$ ), correspondente à resposta elástica à deformação foi avaliado de 30 a 140°C e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) através do máximo do pico de  $\tan \delta$  (razão módulo de

perda/módulo de armazenamento correspondente à ocorrência de transições de mobilidade molecular. O ensaio de fluência–recuperação foi realizado em amostras de PU e de compósitos no modo de flexão com garra *dualcantilever*, aplicando uma tensão de 2 e 1 MPa por 40 minutos e com um tempo de recuperação de 40 minutos à temperatura de 35°C.

**Determinação da densidade dos materiais.** A densidade ( $\rho$ ) dos materiais foi determinada pela relação entre massa (g) e volume ( $\text{cm}^3$ ) das amostras. Os volumes (comprimento·largura·altura) foram medidos com paquímetro digital e a massa foi obtida em balança analítica de precisão 0,0001 g em temperatura ambiente.

**Ensaio de dureza.** A dureza de um elastômero pode ser obtida pelo método de penetração através do uso de um durômetro *Shore A*, instrumento que consiste basicamente em um mostrador (digital ou analógico) com uma haste com uma ponta dura arredondada em uma de suas extremidades, e na outra uma mola. O valor medido é lido em uma escala que vai de 0 (muito mole) à 100 (muito duro). As duas escalas de dureza mais usadas para elastômeros são a *Shore A* e *Shore D*. A dureza é uma medida de rigidez, que é uma relação entre tensão/deformação [28]. As medições de dureza foram realizadas de acordo com a norma ASTM D2240 [29].

**Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR).** As amostras de poliuretano puro e compósito foram caracterizados pelo método de pastilha de KBr para obter os espectros na região do infravermelho. Foram moídos na proporção de 1 parte de amostra para 10 partes de brometo de potássio (KBr). Após a maceração e a homogeneização das amostras, as mesmas foram prensadas, em moldes de aço inoxidável, para obter as pastilhas. Para estas análises, foi utilizado um aparelho *Nicolet IR 200®*. Empregou-se 15 varreduras e frequência de 500 a 4.000  $\text{cm}^{-1}$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

**Análises dinâmico–mecânicas.** A técnica de DMA (ou DMTA) foi empregada para obter os módulos de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e amortecimento mecânico. De forma adicional, as análises proporcionaram o conhecimento da temperatura de transição vítrea da matriz e compósitos.

A figura 1 mostra as curvas de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e amortecimento ( $\text{Tan Delta}$ ) correspondente à determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) da matriz PU.

De um modo geral o poliuretano puro apresentou uma diminuição considerável do módulo de armazenamento com o aumento da temperatura. O valor do módulo de armazenamento foi de 36 MPa à 35°C e também foi observado que à temperatura de 60°C, o módulo de armazenamento

reduziu de 36 para 22 MPa. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) medida para a matriz PU foi de 105,71°C.

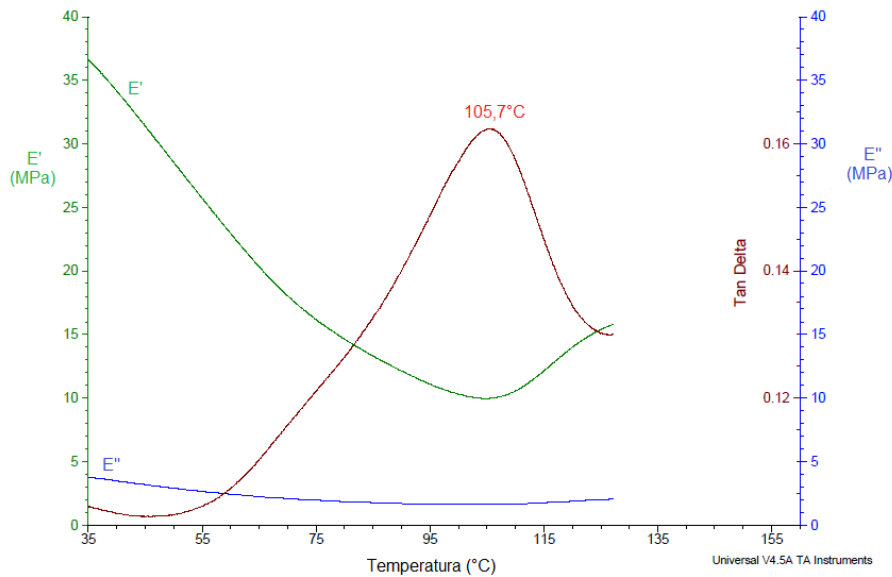


Figura 1. Curvas de módulo de armazenamento, de perda e amortecimento versus temperatura para a matriz PU.

A figura 2 mostra as curvas de armazenamento, perda e  $\tan \delta$  no compósito com fibra de juta.

O reforço com fibra de juta alterou significativamente o módulo de armazenamento ( $E'$ ), e perda ( $E''$ ) dos compósitos quando comparados a matriz PU, conforme pode ser verificado na tabela 1.

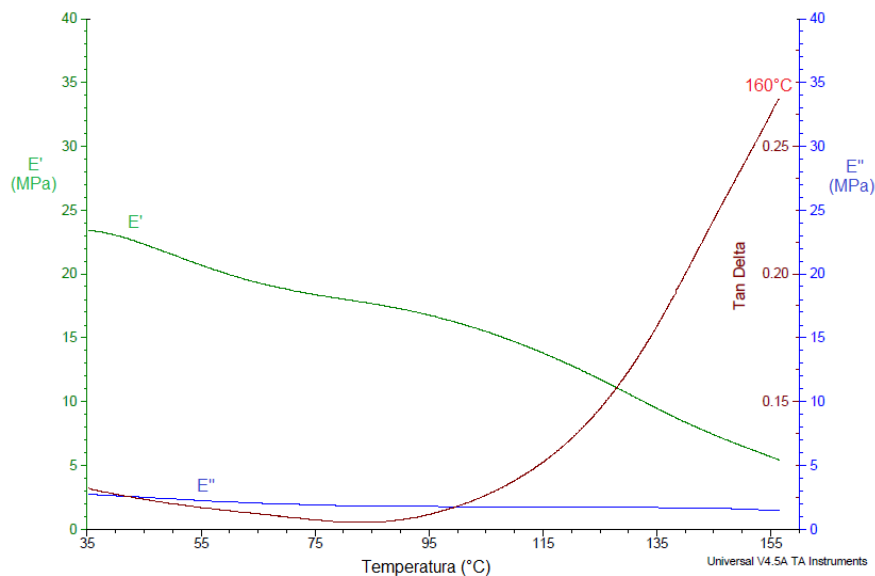


Figura 2. Curvas de módulo de armazenamento, de perda e amortecimento versus temperatura para o compósito.

Tabela 1. Valores das curvas dos módulos de armazenamento (E') e perda (E'').

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Módulo E' (MPa)</i>		<i>Módulo E'' (MPa)</i>	
	PU	Compósito	PU	Compósito
35	36	24	3,8	3,1
60	23	20	2,4	2,2
100	10,8	13,8	1,6	1,8

O compósito apresentou padrão de comportamento diferenciado quando comparado a matriz PU, sendo o valor de E' a 35°C igual a 23 MPa. O valor do módulo de armazenamento foi de 23 MPa a 35°C e também foi observado que à temperatura de 100°C, o módulo de armazenamento reduziu de 23 para 13,8 MPa. Para o compósito (Figura 2), não foi percebida a temperatura de transição vítrea (Tg) na mesma região claramente observada para matriz (Figura 1), provavelmente, devido ao fato de o tecido de fibras de juta dificultar o escorregamento das cadeias poliméricas do poliuretano. Esse resultado confirma o que é relatado na literatura [30].

Os dados da tabela 1 e figura 2 mostram que o compósito apresenta módulo de armazenamento inferior a matriz PU na temperatura inicial do teste. Por outro lado, o aumento da temperatura provoca uma diminuição menos pronunciada dos módulos de armazenamento do compósito quando comparado com o comportamento exibido pela matriz. A dificuldade de escorregamento das cadeias provocado pela presença das fibras, como comentado anteriormente, proporcionou um comportamento inverso a 100°C. Enquanto a 35°C o PU apresentou um módulo maior do que o compósito, a 100°C foi o compósito com fibra de juta que apresentou um módulo 28% maior que a matriz. Dessa forma, o compósito pode ser empregado em temperaturas superiores à ambiente sem perder de forma significativa as suas propriedades mecânicas, o que não acontece com a matriz PU.

**Ensaio de fluência-recuperação (Creep-Recovery).** O DMA é particularmente útil para investigar materiais poliméricos, que, devido a sua natureza viscoelástica, exibe um comportamento onde suas propriedades mecânicas são influenciadas pelo tempo, frequência e temperatura. O DMA mede a rigidez e a energia de dissipação quando uma tensão periódica é aplicada sobre esses materiais. O ensaio de fluência, no entanto, é um ensaio estático e não dinâmico, uma vez que, nesse ensaio se aplica ao material uma tensão ou deformação constante. O ensaio de fluência consiste em aplicar uma tensão sobre uma amostra e medir (observar) a mudança da deformação no tempo [31]. O ensaio de recuperação consiste em observar a relaxação do material após a tensão aplicada ser removida. Os testes podem ser realizados separadamente, porém é muito mais útil quando realizados juntos [31]. O comportamento viscoelástico dos polímeros é representado por um

sistema de mola elástica e êmbolo viscoso (pistão) em modelos como o de *Maxwell*, *Voight* e variações [32, 33]. De acordo com *Menard* [31] o melhor modelo mecânico para descrever o comportamento em fluência é o modelo de quatro–elementos.

A figura 3 mostra a curva de deformação com a relação da força estática x deformação resultante para a matriz PU.

Quando a tensão é aplicada há uma deformação inicial (até 8%), depois o material entra numa zona de transição (de 8 a 9,5%). Posteriormente, o material alcança uma região de equilíbrio com uma taxa constante de deformação (de 9,5 a 9,9%) entrando na sequência na zona de recuperação quando a tensão é removida. O comportamento viscoelástico do material é observado na diferença entre a força aplicada e na deformação resultante. As curvas obtidas estão em acordo com o descrito pela literatura, mostrando as partes do modelo quatro–elementos descrita por *Menard* [31].

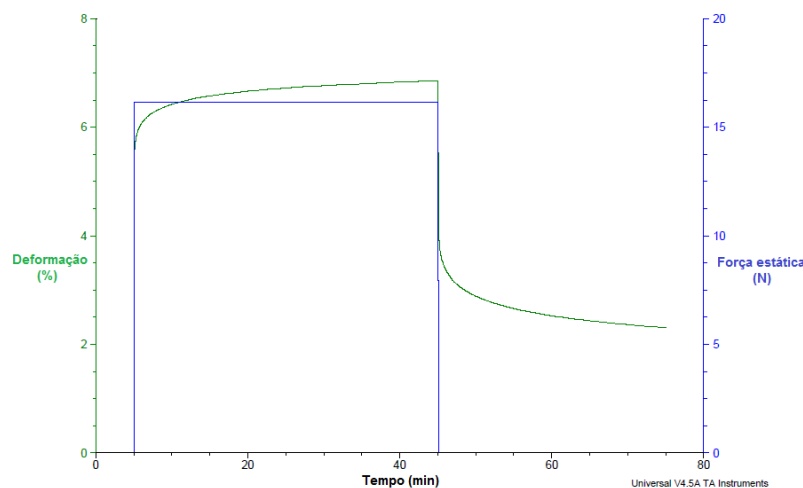


Figura 3. Curva de deformação com a relação da força estática x deformação resultante para a matriz PU.

A Figura 4 mostra a curva de fluência–recuperação do compósito e a força aplicada para o compósito.

Quando a tensão é aplicada há uma deformação inicial (até 5,8%), depois o material entra numa zona de transição (de 5,8 a 6,5%) alcançando após isso uma região de equilíbrio com uma taxa constante de deformação (de 6,5 a 6,9%) entrando na zona de recuperação após a tensão ser removida. O compósito de fibra de juta apresentou uma ligeira redução na deformação em fluência em ensaio de flexão, 5,80% no compósito enquanto o PU apresentou 8,0%. A deformação diminui, como esperado a partir da adição de um reforço rígido em uma matriz viscoelástica como previsto na literatura [31].



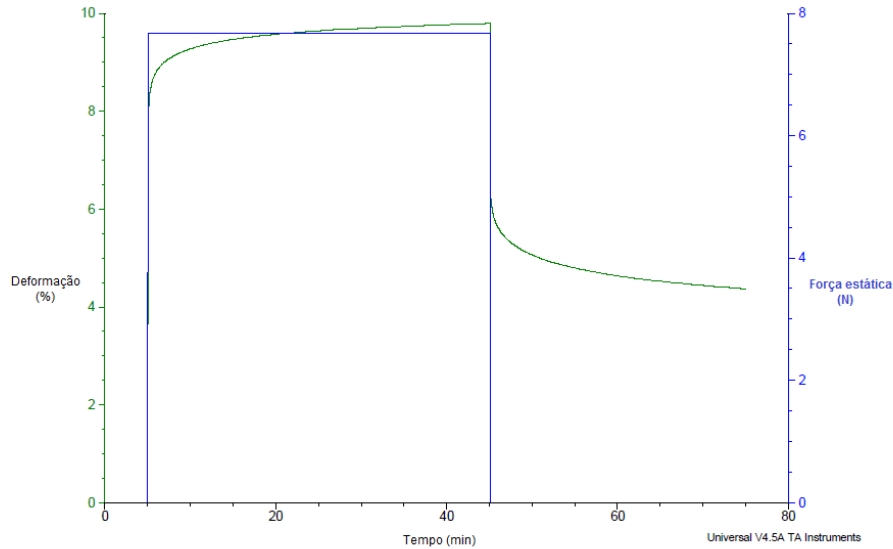


Figura 4. Curva de deformação com a relação da força estática x deformação resultante para a amostra do compósito.

**Determinação da densidade.** A densidade é definida como quantidade de massa em uma unidade de volume, é uma propriedade específica. Ela é muito importante nos compósitos, pois quando o reforço tem menor densidade que a matriz a densidade do compósito é reduzida, aumentando o módulo específico e trazendo benefícios no peso total do produto e às vezes a otimização na relação peso x resistência. Os valores de densidade determinados são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Valores da densidade aparente determinados.

<i>Amostra</i>	<i>Densidade Média (g/cm<sup>3</sup>)</i>	<i>Desvio padrão</i>
Poliuretano puro	1,194 ± 0,001	0,0282
Compósito com fibras de juta	1,164 ± 0,001	0,0299

Os valores de densidade apresentados na tabela 2 mostraram que a inclusão de reforço nos materiais alterou de maneira pouco significativa quando são comparados os valores para PU e compósito. O emprego de apenas uma monocamada de tecido de fibra de juta no compósito pode ser relacionado com o um provável fator para a pequena alteração na densidade. Outro fato é que a matriz de PU apresenta densidade apenas ligeiramente superior à das fibras vegetais tradicionais. O valor de densidade encontrado para o poliuretano elastomérico está de acordo com o valor encontrado na ficha técnica do produto que é de 1,21 g/cm<sup>3</sup>.

**Ensaio de resistência à tração.** Os principais resultados dos ensaios de tração estão apresentados na tabela 3 onde comprovadamente o compósito apresentou um comportamento de um material menos dúctil no ensaio de tração, quando comparado ao PU. O reforço de fibra de juta em forma de tecido bidirecional reduz drasticamente o alongamento do poliuretano, uma vez que as fibras de juta têm no máximo 1,9% de alongamento até a ruptura conforme relatado na literatura [34]. O PU apresentou alongamento de mais de 500%, típico dos elastômeros. Alguns valores importantes relacionados ao ensaio são mostrados na tabela 3.

Tabela 3. Dados dos ensaios mecânicos de tração para PU e compósitos.

	<i>Amostra a</i>	<i>Amostra b</i>	<i>Amostra c</i>	<i>Amostra d</i>
Alongamento ( $\epsilon$ )	35 %	38 %	535 %	530 %
Módulo de elasticidade (E)	104,02 MPa	122,37 MPa	16,81MPa	10,61 MPa
Tensão de escoamento ( $\sigma_e$ )	81,49 N	76,55 N	27,84 N	48,75 N
Tensão máxima ( $\sigma_{max}$ )	4,89 MPa	4,98 MPa	5,26 MPa	9,87 MPa

**Ensaio de dureza.** A medição de dureza de um material é importante porque ela é uma medida de rigidez do material e também mede a resistência do material à penetração, ou ao risco. A rigidez quando medida numa aplicação de carga, ensaio de tensão X deformação, por exemplo, é uma propriedade volumétrica do material, mas quando medida no ensaio de dureza é uma propriedade superficial do material. Os resultados de dureza para PU e compósito são mostrados na tabela 4.

Tabela 4. Resultado das medições de dureza.

<i>Material da Amostra</i>	<i>Ponto de medição</i>						
	Ponto 1	Ponto2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	Dureza média	Desvio padrão
PU	85	85	86	86	85	85,4± 0,1	0,49± 0,1
CFJ	85	86	86	85	86	85,6± 0,1	0,49± 0,1

Os dados da tabela 4 mostram que não foram encontradas diferenças significativas entre os valores de dureza para pontos diferentes presentes na mesma amostra. Esse fato demonstra a homogeneidade do processo de formação e preparação das placas e a ausência de defeitos superficiais. De forma complementar, não houve variações entre PU e compósitos

visto que o ensaio de dureza é um ensaio superficial e deve ser considerado o fato da presença do tecido de fibras de juta nas camadas internas da placa do compósito.

**Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).** A estrutura geral para um polímero de PU é representado na Figura 5 para auxiliar no entendimento das principais bandas registradas nos espectros. A Figura 6 mostra os espectros de FTIR para o PU e compósitos obtidos nesse trabalho.

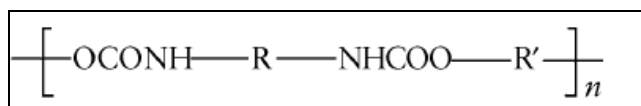


Figura 5. Estrutura geral para um poliuretano [9].

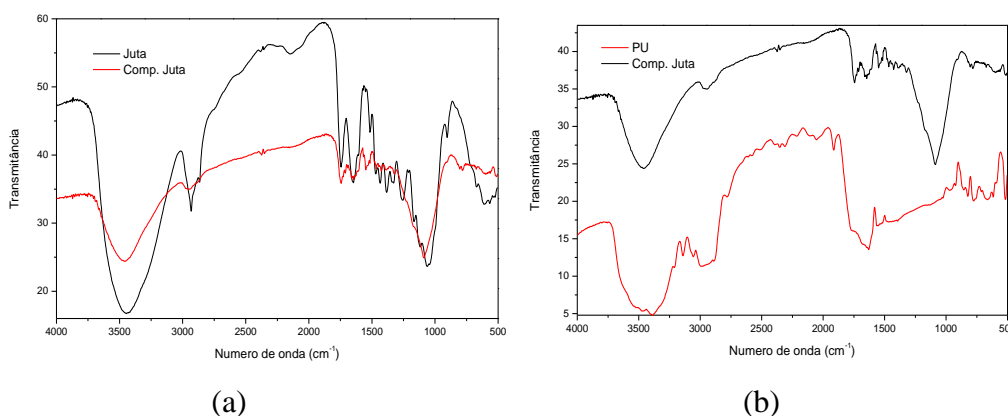


Figura 6. Espectros de FTIR para Juta e compósito de (a), PU e compósito (b).

De acordo com a literatura, a espectroscopia na região do infravermelho pode ser usada para obter informações acerca dos grupos funcionais nos polímeros, principalmente, os grupos que contêm oxigênio, pois nessa região do espectro as vibrações moleculares desses grupos são perceptíveis. A intensidade de absorção é uma função da variação do momento de dipolo envolvido na vibração. Duas categorias básicas de vibrações moleculares são conhecidas: as vibrações de deformação axial (estiramento) que envolvem uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos; as vibrações de deformação angular que são caracterizadas pela mudança no ângulo entre duas ligações [35].

O FTIR também pode ser usado para monitorar as reações químicas nos polímeros e sua composição química [28]. As principais bandas do poliuretano na região do infravermelho encontram-se na tabela 5 [36].

Tabela 5. Principais bandas de absorção de PU na região do infravermelho.

Tipo de ligação	Grupo funcional	Modo vibracional	Absorção (cm <sup>-1</sup> )
O-H	Hidroxila	Estiramento Axial	3309
C-H	CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>	Estiramento Axial	2893
C=O	Éster	Estiramento Axial	1744
C-O	Éster	Deformação Axial	1180
CH <sub>2</sub>	Cadeia longa (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Deformação Axial	706

Nos espectros dos poliuretanos e dos seus compósitos é possível observar o desaparecimento da banda associada ao estiramento do grupo OH, próximo a 3.380 cm<sup>-1</sup>, e o aparecimento das bandas em, aproximadamente, 3.300 e 1.530 cm<sup>-1</sup>, relacionadas, respectivamente, ao estiramento e à deformação das ligações NH, resultantes da reação dos grupos OH do polioliol com o NCO do MDI [37]. Ainda, no espectro do PU pode ser verificada a presença de cadeias carbônicas pela vibração C – H de alifáticos, entre 3.000 e 2.800 cm<sup>-1</sup>, e pela deformação C–H, em 1.515 e 1.463 cm<sup>-1</sup>. A banda em 1.750 cm<sup>-1</sup> representa o estiramento C=O de uretanas. A cura das poliuretanas (PU) foi evidenciada pela presença do pico, próximo a 2.300 cm<sup>-1</sup>. Esta região refere-se ao estiramento das ligações C ≡ C, C ≡ N e O = C = O, indicando a possível presença de isocianato residual. Outras bandas a serem destacadas incluem a deformação axial estreita de –NH em 3.344 cm<sup>-1</sup> e a deformação axial angular simétrica no plano do –NH em 1.530 cm<sup>-1</sup> típicas de poliuretana.

Em relação aos espectros de FTIR da juta e compósito de juta e PU, observar a presença da banda na região de aproximadamente 1.245 cm<sup>-1</sup> nas amostras que é atribuída à deformação axial assimétrica de = C – O – C, comuns em meios onde está presente = C – O –, como em enol éter e ésteres como macromolécula de lignina onde existem inúmeras ligações do tipo éter (α e β –O–4). As bandas de absorção em aproximadamente 2.922 e 1.378 cm<sup>-1</sup> são referentes ao estiramento e vibração de deformação C–H respectivamente. A banda de absorção presente na fibra natural em 1.635 cm<sup>-1</sup> é atribuída a vibrações do esqueleto aromático mais estiramento C = O e em 1.049 cm<sup>-1</sup> ao estiramento C = O, deformação de C – O de álcoois primários e deformação de C–H aromático no plano [38]. As bandas de absorção na região de 1.000 a 1.500 cm<sup>-1</sup> na fibra de juta são atribuídas, principalmente, à absorção de compostos aromáticos presentes na estrutura da lignina [38].

## CONCLUSÕES

Através dos ensaios realizados no equipamento de DMTA e do comportamento dos compósitos, o compósito de fibra de juta teve um bom desempenho quando solicitado em flexão, reduzindo num primeiro momento o módulo flexural da matriz, porém ao elevar a temperatura houve uma menor redução do módulo em relação ao poliuretano puro, favorecendo o uso em temperaturas mais elevadas. Na sollicitação no modo de tração o compósito se comportou como um material menos dúctil, quando comparado ao poliuretano puro (sem fibras) e reduzindo muito a deformação específica.

**Agradecimentos.** À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP – projetos 06/60885–2 e 2008/00855–0), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à empresa *Metso*.

## REFERÊNCIAS

- [1] Faruk O et al, *Prog. Polym. Sci.*, **37**(11), 1552 (2012).
- [2] Silva R et al. *Química Nova*, **32**(3), 661 (2009).
- [3] Pardini LC, *Polímeros: Ciência e Tecn.*, **10**(2), 100 (2000).
- [4] Siqueira EJ. *Compósitos de matriz esterevinílica reforçados com fibras da Luffa cylindrica modificadas superficialmente*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Ouro Preto, Brasil. Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.
- [5] Callister Jr WD, Rethwisch DJ, *Materials science and engineering: an introduction*. 8ª. edición. New York (USA): John Wiley & Sons, 2010.
- [6] Swaminathan G, Shivakumar KN, Sharpe M, *Compos. Science and Techn.*, **1**, 1399 (2006).
- [7] Wonderly C et al. *Composite Part b*, **36**, 417 (2005).
- [8] Vilar W “*Química e tecnologia dos poliuretanos*”. 3ª edición. Rio de Janeiro (Brasil), 2002.
- [9] Priscariu C “*Polyurethane elastomers: From morphology to mechanical aspects*”. New York: Springer, 2011
- [10] Marinelli AL et al. *Polímeros: Ciência e Tecn.*, **18**(2), 92 (2008).
- [11] Thomas S et al. “Natural fibers: structure, properties and applications”. In: Susheel K, Kaith BS, Kaur I. (ed.), *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites. Green chemistry and technology*. Berlin (Germany): Springer, 2011, p. 3–42.
- [12] Wambua P, Ivens J, Verspoest I, *Compos. Sci. and Tech.*, **63**, 1259 (2003).
- [13] Botaro VR, Frollini E, Siqueira GF, *J. of Applied Polym. Science (Online)*, 115, 269 (2010).
- [14] Saheb DN, Jog JP. *Adv. in Polym. Tech.*, **18**(4), 351(1999).
- [15] Paiva JMF, Botaro VR “Comparison of Flexural Properties of Jute and Fiberglass Fabrics Reinforced Epoxy Matrix Composites molding by Resin Transferring”. In: *Proceedings of 1st Brazilian Conference on Composite Materials*, 2012. Natal (Brazil): UFRN.
- [16] Hossain MdR et al. *Proc. Engineering*, **56**, 782 (2013).
- [17] George G et al. *Composites: Part A*, **48**, 110 (2013).
- [18] Behera AK et al. *Carbohydrate Polymers*, **88**, (2012).
- [19] Santulli C et al. *Materials and Design*, **50**, 309 (2013).
- [20] Dhakal HN et al. *Polymer Testing*, **35**, 10 (2014).
- [21] Nangia S, Biswas S. *Jute composite: technology & business opportunities*. Search, New Delhi, 1999.
- [22] Sperling, LH, *Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley & Sons New Jersey, 2005.
- [23] Ward IM, Sweney J “*An introduction to mechanical properties of solid polymers*”. Chichester: John Wiley & Sons Ltd., 2004
- [24] Mckeen LW. *The effect of creep and other time related factors on plastics and elastomers*. Burlington: Elsevier, 2009
- [25] ASTM D5023–01. Standard Test Method for Measuring the Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Three-Point Bending). American Society for Testing and Materials, 1995

- [26] ASTM D5418–01. Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties: In Flexure (Dual Cantilever Beam). American Society for Testing and Materials, 1995
- [27] Salgueiro JEL. *Estudo e desenvolvimento de argamassa elastomérica com base uretânica*. Dissertação de Mestrado em Física de Plasma. São José dos Campos, Brasil. Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2001.
- [28] Clemitson IR. *Castable polyurethane elastomers*. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [29] ASTM D2240. Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. American Society for Testing and Materials, 1995
- [30] Dash BN et al, *Polym. Compos.*, **20**(1), 62 (1999).
- [31] Menard KP. *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2008.
- [32] Rudin A. *The elements of polymer science and engineering*. London: Academic Press, 1982.
- [33] Krevelen DW, Nijenhuis K. *Properties of polymers*, 4<sup>th</sup> edition. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [34] Chandi N, Tiwary RK, Rohatgi PK. *Journal of Materials Science, Habiganj*, **23**, 381 (1988)
- [35] Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7<sup>th</sup> edition. John Wiley & Sons Inc., 2005.
- [36] Rodrigues, RM. *Preparação de poliuretana à base de óleo de mamona*. Tese (Doutorado) – UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.
- [37] Saunders JH, Frisch KC. *Polyurethanes: chemistry and technology*. New York: Interscience Publishers, 1963.
- [38] Gurgel LVA “*Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de-açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina*”. Dissertação de Mestrado em Engenharia Ambiental. Ouro Preto, Brasil. Universidade Federal de Ouro Preto, 2007.