

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Paulo Henrique Leuteviler Pereira

Estudo das propriedades físico-químicas da
poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial
aplicação na área médica

São Carlos

2010

Paulo Henrique Leuteviler Pereira

Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial aplicação na área médica

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências (Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice

São Carlos

2010

Nome: PEREIRA, Paulo Henrique Leuteviler

Título: Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial aplicação na área médica

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dedicatória

*Aos meus pais, Jaime e Lucia, e aos meus irmãos,
Ana e Jaime, por todo amor, dedicação e incentivos.
A minha namorada Ana Beatriz, pela compreensão, carinho e amor.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice e ao Dr. Salvador Claro Neto pela orientação;

A Graziela;

Aos amigos do GQATP e LATEQS;

A todos os amigos do curso de química, turma de 2001, pelos bons momentos juntos;

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Intervalos de temperatura e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG para pré-polímero, polioliol e poliuretanas nas diferentes proporções	51
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica para a poliuretana na proporção de 1,0:2,0 de pré-polímero e polioliol-120 obtidos para cada nível de conversão ($T_{1/2}$ 60min – temperatura para meia vida de 60 minutos).....	58
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica para a poliuretana na proporção de 1,0:2,0 de pré-polímero e polioliol-120 obtidos para cada nível de conversão ($T_{1/2}$ 60min – temperatura para meia vida de 60 minutos).....	59
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica para a poliuretana na proporção de 1,0:1,8 de pré-polímero e polioliol-120 obtidos para cada nível de conversão ($T_{1/2}$ 60min – temperatura para meia vida de 60 minutos).....	59
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica para a poliuretana na proporção de 1,0:1,0 de pré-polímero e polioliol-280 obtidos para cada nível de conversão ($T_{1/2}$ 60min – temperatura para meia vida de 60 minutos).....	60
Tabela 6 - Estimativa do tempo de vida em função da temperatura das amostras de poliuretanas.	61
Tabela 7 - Valores dos módulos de armazenamento E' , para as temperaturas de -90, -70 e 30°C.	64
Tabela 8 - Temperatura de transição vítrea (T_g) obtidas pelo pico de $\tan \delta$ para as amostras de poliuretanas	65
Tabela 9 - Valores médios obtidos do ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões para as amostras PU 1,0:2,3; PU 1,0:2,0; PU 1,0:1,8; PU 1,0:1,0.....	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do TDI e MDI-	16
Figura 2 - Representação da estrutura do triglicerídeo do ácido ricinoléico.....	20
Figura 3 - Representação de diferentes estruturas das poliuretanas	25
Figura 4 - Representação da estrutura primária real de uma poliuretana segmentada.....	27
Figura 5: Espectro de absorção na região do infravermelho do polioliol-120, polioliol-180 e pré-polímero	43
Figura 6 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de poliuretana na proporção 1,0:2,3 após 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas da mistura pré-polímero/polioliol	44
Figura 7 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de poliuretana na proporção de 1,0:2,0 após 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas da mistura pré-polímero/polioliol.....	45
Figura 8 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de poliuretana na proporção de 1,0:1,8 após 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas da mistura pré-polímero/polioliol	45
Figura 9 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de poliuretana na proporção 1,0:1,0 após 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas da mistura pré-polímero/polioliol	46
Figura 10 - Curva TG/DTG do polioliol-120 em atmosfera de N ₂	47
Figura 11 - Curva TG/DTG do polioliol-280 em atmosfera de N ₂	48
Figura 12 - Curva TG/DTG do pré-polímero em atmosfera de N ₂	49
Figura 13 - Curvas TG das poliuretanas com polioliol-120 nas proporções de 1,0:2,3; 1,0:2,0 e 1,0:1,8 e da poliuretana com o polioliol-280 na proporção estequiométrica 1,0:1,0 em atmosfera de N ₂	50
Figura 14 - Curvas DTG das poliuretanas com o polioliol-120 nas proporções de 1,0:2,3; 1,0:2,0 e 1,0:1,8 e da poliuretana com o polioliol-280 na proporção estequiométrica 1,0:1,0 em atmosfera de N ₂	50
Figura 15 - Curvas TG da poliuretana na proporção 1,0:2,3 de pré-polímero e polioliol-120 sob atmosfera de N ₂ nas seguintes razões de aquecimento: 2,5°C min ⁻¹ (verde), 5°C min ⁻¹ (azul), 10°C min ⁻¹ e 20°C min ⁻¹ (rosa).	53
Figura 16 - Curvas TG da poliuretana na proporção 1,0:2,0 de pré-polímero e polioliol-120, sob atmosfera de N ₂ nas seguintes razões de aquecimento: 2,5 °C min ⁻¹ (verde), 5 °C min ⁻¹ (azul), 10 °C min ⁻¹ (marron) e 20 °C min ⁻¹ (rosa).	54

Figura 17 - Curvas TG da poliuretana na proporção 1,0:1,8 de pré-polímero e polioliol-120, sob atmosfera de N ₂ nas seguintes razões de aquecimento: 2,5 °C min ⁻¹ (verde), 5 °C min ⁻¹ (azul), 10 °C min ⁻¹ (marron) e 20 °C min ⁻¹ (rosa).	54
Figura 18 - Curvas TG da poliuretana na proporção 1,0:1,0 de pré-polímero e polioliol-280, sob atmosfera de N ₂ nas seguintes razões de aquecimento: 2,5 °C min ⁻¹ (verde), 5 °C min ⁻¹ (azul), 10 °C min ⁻¹ (marron) e 20 °C min ⁻¹ (rosa).	55
Figura 19 - Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para os níveis de decomposição térmica fixados para a poliuretana na proporção 1,0:2,3 de pré-polímero e polioliol-120.	56
Figura 20 - Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para os níveis de decomposição térmica fixados para a poliuretana na proporção 1,0:2,0 de pré-polímero e polioliol-120.	56
Figura 21 - Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para os níveis de decomposição térmica fixados para a poliuretana na proporção 1,0:1,8 de pré-polímero e polioliol-120.	57
Figura 22 - Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para os níveis de decomposição térmica fixados para a poliuretana na proporção de 1,0:1,0 de pré-polímero e polioliol-280.	57
Figura 23 - Módulo de Armazenamento E' versus temperatura para as amostras de poliuretanas	62
Figura 24 - Módulo de Perda E'' versus temperatura para as amostras de poliuretanas	63
Figura 25 - Tan δ versus temperatura para as amostras de poliuretanas	63
Figura 26 - Curva de ensaio de tração (a) para amostra da poliuretana 1,0:2,0 (b) para amostra de poliuretana 1,0:1,0	66
Figura 27 - Gráfico comparando os valores de resistência à tração nas diferentes proporções	68
Figura 28 - Gráfico comparando os alongamentos nas diferentes proporções.....	69

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

TDI – Tolueno diisocianato

MDI – Difenilmetano diisocianato

GQATP – Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros

TG – Termogravimetria

°C – Grau Celsius

E_a – Energia de ativação

A – Fator pré-exponencial

T – Temperatura

R – Constante dos gases

b – Constante igual a 0,457

β – Razão de aquecimento

DMA – Análise Dinâmico-Mecânica

E' – Módulo de armazenamento elástico

E'' – Módulo de perda

tan δ – Amortecimento ou fator de perda

ω – Frequência angular

t – Tempo

δ – Ângulo de defasagem

σ₀ – Tensão

ε₀ – Deformação

m_{poliol} – Massa de poliol

%NCO – Porcentagem de isocianato do pré-polímero

IOH – Índice de hidroxila do poliol.

α – Níveis de conversão

T_{1/2} – Temperatura de meia vida

T_g – Temperatura de transição vítrea

PU – Poliuretana

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

RESUMO

ABSTRACT

1.	INTRODUÇÃO	14
1.1	BREVE HISTÓRICO	14
1.2	POLIURETANAS	15
1.2.1	ISOCIANATOS	16
1.2.1.1	QUÍMICA DO ISOCIANATO	17
1.2.2	POLIOL.....	19
1.2.2.1	ÓLEO DE MAMONA	19
1.3	POLIURETANAS DERIVADAS DE ÓLEO DE MAMONA.....	21
1.4	POLIURETANAS EM APLICAÇÕES MÉDICAS.....	22
1.5	ESTRUTURA E PROPRIEDADE DAS POLIURETANAS	25
2.	CONSIDERAÇÕES SOBRE AS TÉCNICAS UTILIZADAS	28
2.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)	28
2.2	ANÁLISE TÉRMICA	29
2.2.1	TERMOGRAVIMETRIA.....	29
2.2.2	CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	30
2.2.3	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	31
2.3	ENSAIOS MECÂNICOS	35
3.	OBJETIVOS	37
4.	PARTE EXPERIMENTAL	38
4.1	PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DAS POLIURETANAS	38
4.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	40
4.3	ANÁLISE TÉRMICA.....	40
4.3.1	TERMOGRAVIMETRIA (TG).....	40
4.3.2	CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	41
4.3.3	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	41
4.4	ENSAIO DE TRAÇÃO	42

5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
5.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	43
5.2	ANÁLISE TÉRMICA.....	46
5.2.1	TERMOGRAVIMETRIA.....	47
5.2.2	CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA	53
5.2.3	ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA).....	61
5.3	ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO	65
6.	CONCLUSÃO	70
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

Resumo

PEREIRA, P. H. L. **Estudo das propriedades físico-químicas da poliuretana derivada do óleo de mamona com potencial aplicação na área médica.** 2010. 75 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

O presente trabalho envolve um estudo das propriedades físico-químicas de uma poliuretana obtida a partir do óleo de mamona, desenvolvida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química de São Carlos – USP. Este polímero apresenta-se como um material biocompatível, possuindo em sua estrutura molecular, segmentos derivados do óleo de mamona, um material renovável e de origem natural. Neste trabalho foram preparadas poliuretanas em diferentes proporções de pré-polímero e polioliol. A caracterização das amostras foi realizada através das seguintes técnicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, análise térmica (termogravimetria, estudo cinético de decomposição térmica por TG usando o método de Flynn-Wall-Ozawa e análise dinâmico-mecânica) e ensaio mecânico de resistência à tração. As propriedades avaliadas por termogravimetria, análise dinâmico-mecânica e ensaios de resistência à tração demonstram considerável influência com as mudanças nas proporções de pré-polímero e polioliol adotadas, assim como, do polioliol. A partir dos resultados das curvas termogravimétricas foi observado que o aumento do pré-polímero na proporção pré-polímero/polioliol aumenta a perda de massa do primeiro evento de decomposição térmica da poliuretana. Assim como, na análise dinâmico-mecânica, a temperatura de transição vítrea apresentou aumento com o aumento da proporção no pré-polímero/polioliol. Os ensaios mecânico de resistência à tração mostraram que o aumento do pré-polímero leva a um aumento da resistência à tração, enquanto diminui o alongamento.

Abstract

PEREIRA, P. H. L. Study of physical and chemical properties of polyurethane derived from castor oil with potential application in the medical. 2010. 75 f. Dissertation (Masters) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

This work study the physicochemical properties of a polyurethane obtained from castor oil, by the Group of Analytical Chemistry and Technology of Polymers, Institute of Chemistry of São Carlos - USP. This polymer appears as a biocompatible material, having in its molecular structure, segments derived from castor oil, a renewable material and of natural origin. In this work were prepared in different proportions polyurethane pre-polymer and polyol. The characterization of samples was performed using the following techniques: absorption spectroscopy in the infrared, thermal analysis (thermogravimetry, kinetics of thermal decomposition by TG using the method of Flynn-Wall-Ozawa and dynamic mechanical analysis) and mechanical test tensile strength. The properties evaluated by thermogravimetry, dynamic mechanical analysis and testing of tensile strength showed considerable influence with the changes in the proportions of pre-polymer and polyol adopted, as well as the polyol. From the results of thermogravimetric curves it was observed that the increase the pre-polymer in proportion of pre-polymer/polyol increases the loss mass in the first step of the thermal decomposition of polyurethane. Just as in dynamic mechanical properties, the glass transition temperature also showed an increase with increasing proportion of pre-polymer/polyol. The mechanical testing of tensile strength showed that the increase in pre-polymer leads to an increase in tensile strength, while decreasing the stretch.

1. INTRODUÇÃO

A seguir será apresentada a introdução deste trabalho.

1.1 BREVE HISTÓRICO

Em 1849, Wurtz sintetizou os primeiros isocianatos alifáticos e descreveu a formação da uretana, no entanto, somente em 1937, Otto Bayer e colaboradores desenvolveram os primeiros polímeros de poliuretana, para a I.G. Farbenindustrie (atual Bayer A.G.), visando produzir fibras que pudessem substituir as fibras de poliamida (náilon).¹ Os primeiros esforços da equipe de Otto Bayer levaram à síntese da poliuréia, que não é um produto adequado à preparação de fibras e plásticos. A reação de hexano-bis(1,6-diisocianato) e 1,4-butanodiol produz a poliuretana, denominada comercialmente de Perlon U que possui propriedades interessantes para a produção de cerdas.²

A comercialização das poliuretanas teve início na Alemanha no final da década de 30, com a fabricação de espumas rígidas, adesivos e tintas. Os elastômeros de poliuretana originaram-se no início da década de 40, na Alemanha e Inglaterra. As primeiras espumas flexíveis de poliuretana foram fabricadas na década de 50. Durante a década de 60 o uso de clorofluorcarbonos (CFC) como agentes de expansão das espumas rígidas resultou no grande emprego deste material como isolante térmico. Na década de 70, as espumas semi-rígidas revestidas com materiais termoplásticos foram largamente utilizadas na indústria automobilística. Na década de 80, o crescimento do interesse comercial por poliuretanas foi a moldagem por injeção e reação (RIM), que forneceu ímpeto aos estudos da relação entre a estrutura molecular e as propriedades das poliuretanas. Na década de 90 devido à preocupação com o meio ambiente, pesquisas foram voltadas para a substituição dos clorofluorcarbonos, considerados danosos a camadas de ozônio.³

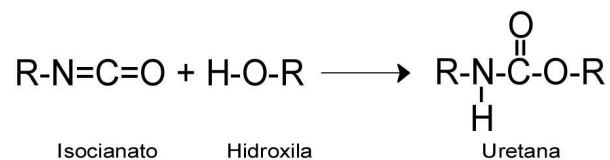
Nas últimas décadas foram obtidas poliuretanas com diferentes características, dentre as quais se destacam as pesquisa com poliuretanas de cristal líquido⁴, blendas e compósitos

com poliuretanas^{5,6} e poliuretanas derivadas de monômeros extraídos de fontes naturais renováveis (vegetais)⁷ como alternativa aos derivados do petróleo.

O consumo mundial de poliuretanas foi da ordem de 13,6 milhões de toneladas em 2005, ocupando a sexta posição, com cerca de 5% do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, com uma previsão de consumo mundial de 16 milhões de toneladas para 2010.⁸

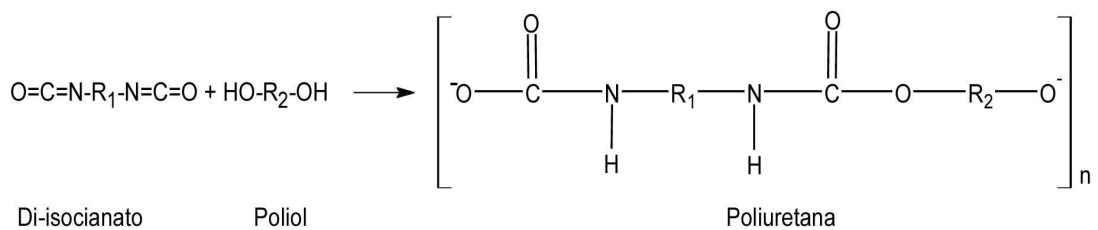
1.2 POLIURETANAS

A reação de síntese da uretana foi descoberta em 1849 por Wurtz, através da reação química entre um grupo isocianato e um grupo hidroxila, como mostrado na Equação 1.¹



(1)

As poliuretanas são formadas pela reação de poliadição entre um isocianato (di ou polifuncional) e um polioliol, ou seja, um álcool polifuncional, conforme Equação 2.³



(2)

Na síntese de poliuretanas, as principais substâncias utilizadas são à base de di ou poliisocianatos e os polióis; outras substâncias como: os agentes de cura, agentes de expansão, catalisadores, aditivos, cargas, podem ser utilizados para uma eventual modificação estrutural do polímero.³

1.2.1 ISOCIANATOS

Os isocianatos podem ser aromáticos, alifáticos, ciclo-alifáticos ou policíclicos. No mercado são encontrados diversos tipos de isocianatos, porém, cerca de 95 % de todos isocianatos consumidos são derivados dos isômeros do tolueno diisocianato (2,4- ou 2,6-diisocianato de 1-metil-benzeno), conhecidos como 2,4-TDI e 2,6-TDI, e dos isômeros do difenilmetano diisocianato (MDI), conhecidos como 4,4-MDI, 2,4-MDI e 2,2-MDI. As razões para o amplo uso destes isocianatos estão na maior reatividade destes compostos frente aos isocianatos alifáticos e menores custos de obtenção.³

O MDI puro é um sólido branco-amarelado com ponto de fusão em torno de 38 °C, com tendência a formar dímero insolúvel quando armazenado acima de 40 °C, é o isocianato mais consumido no mundo. A Figura 1 apresenta algumas das estruturas do TDI e MDI.

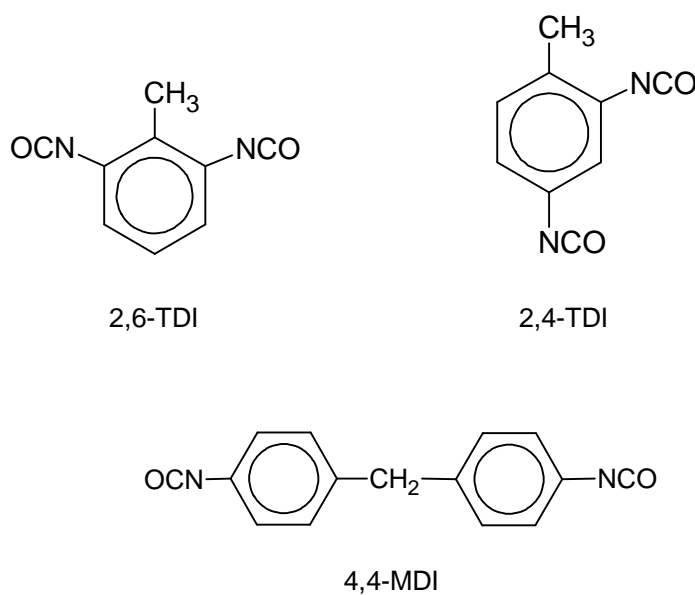
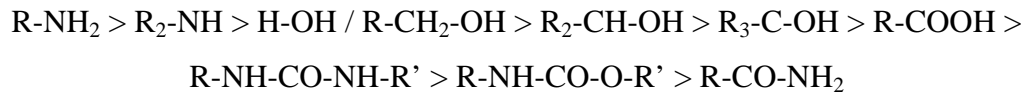


Figura 1 - Estrutura do TDI e MDI.

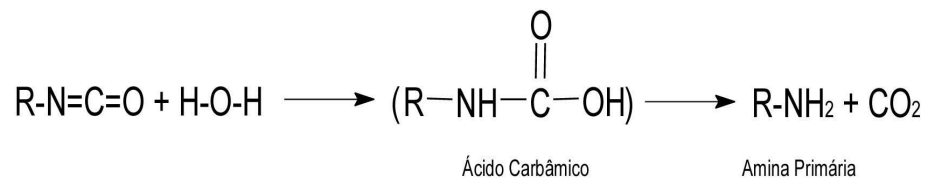
1.2.1.1 QUÍMICA DO ISOCIANATO^{1,2,3}

Os isocianatos reagem com compostos contendo hidrogênio ativo, de acordo com a escala de reatividade apresentada abaixo:



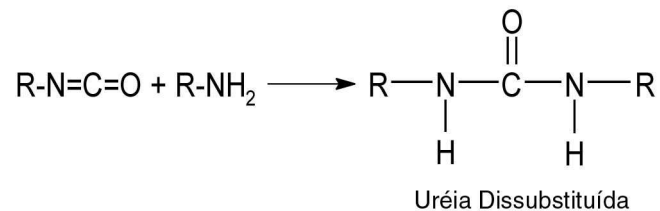
Alcoóis e água reagem facilmente a 25-50 °C. Grupos hidroxila primários reagem duas vezes mais rápido que grupos hidroxila secundários.¹

Durante o processo de polimerização entre o grupo isocianato e hidroxila, podem ocorrer reações paralelas envolvendo principalmente o grupo isocianato. Uma das reações mais comuns é a do isocianato com a água, onde ocorre a liberação de dióxido de carbono. Inicialmente a água reage com isocianato formando ácido carbâmico, que, por sua vez, decompõe-se formando amina primária e CO₂, conforme ilustrada na Equação 3. A reação do isocianato com a água é fundamental para a formação das espumas de poliuretanas.



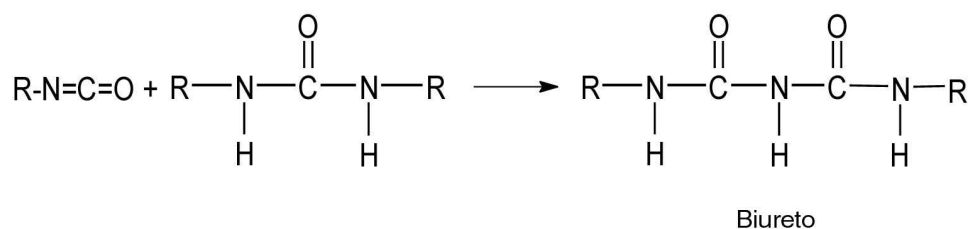
(3)

O dióxido de carbono liberado pode provocar expansão do polímero. A amina primária gerada é bastante reativa, esta reage com isocianato, formando uréia dissustituída, conforme demonstrado na Equação 4.



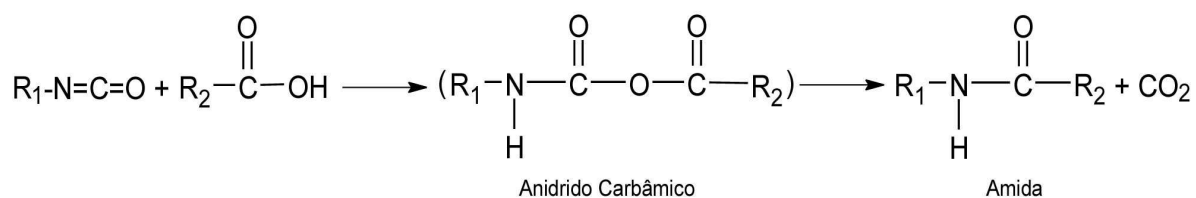
(4)

As uréias dissustituídas podem ainda reagir durante a polimerização, formando biuretos, conforme Equação 5.



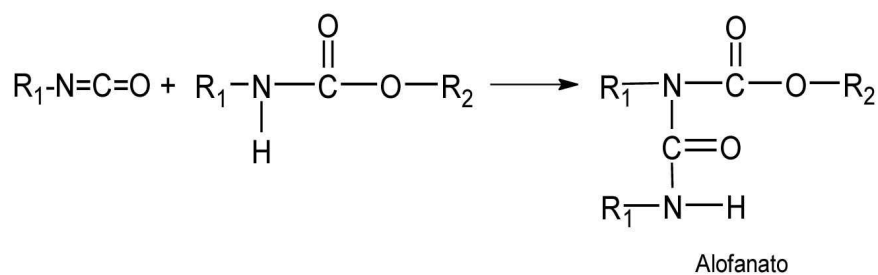
(5)

A liberação de dióxido de carbono (CO₂) também pode ocorrer na presença de ácidos carboxílicos. Inicialmente, anidrido carbâmico altamente instável é formado e decompõem-se em amida e CO₂, conforme mostrado na Equação 6.



(6)

Além dessas reações, o grupo uretana é capaz de reagir com o isocianato, formando alofanatos, conforme ilustrado na Equação 7.



(7)

As reações paralelas, quando ocorrem, podem aumentar o grau de entrecruzamento do polímero, modificando suas propriedades.

1.2.2 POLIOL

Os polióis são compostos que contêm grupos hidroxilas, podendo variar a massa molecular, natureza química e funcionalidade. Os polióis com massa molar entre 1000 e 6000 g mol⁻¹ e funcionalidade entre 1,8 e 3,0 dão origem a espumas flexíveis e elastômeros. Os polióis de cadeia curta de massa molar entre 250 e 1000 g mol⁻¹ e alta funcionalidade, entre 3,0 e 12,0, produzem cadeias rígidas com alto teor de ligações cruzadas e são usados em espumas rígidas e tintas de alta performance. Existe uma grande variedade de polióis que são utilizados na síntese de poliuretanas, como os polióis poliéteres, polióis poliésteres, polibutadieno líquido com terminação hidroxílica etc. Cerca de 90% dos polióis utilizados na indústria de poliuretanas são poliéteres hidroxilados. Destes a grande maioria consiste de derivados dos propilenos glicóis e copolímeros polipropileno/etileno glicóis.³

Devido às grandes variações que são possíveis no tipo e funcionalidade dos componentes hidroxilados e isocianatos pode-se obter uma ampla variedade de poliuretanas com propriedades químicas e físicas diferenciadas.

Compostos que contêm grupos isocianatos que apresentam alta reatividade, geralmente, é feita uma pré-polimerização com um poliol, em proporções previamente determinadas, afim de aumentar sua massa molecular e diminuir a quantidade de grupos reacionais, deixando uma percentagem de isocianato livre para reagir com o poliol final.^{1,3}

1.2.2.1 ÓLEO DE MAMONA

O óleo de mamona é um óleo vegetal extraído das sementes da planta *Ricinus Communis* que é encontrada em regiões tropicais e sub-tropicais. O óleo de mamona é um líquido viscoso, obtido pela prensagem (frio ou quente) das sementes ou por extração com solvente.⁹

Na indústria química, o óleo de mamona é utilizado em rotas de síntese para uma grande quantidade de produtos, com aplicação na área de cosméticos, tintas, lubrificantes, polímeros, além disto, pode ser um substituto do petróleo na síntese de vários produtos.¹⁰

O óleo de mamona possui em sua composição cerca de 89 % do triglicerídeo derivado do ácido ricinoléico, que é um ácido graxo hidroxilado pouco freqüente nos óleos vegetais, sendo os outros 11 % constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, tais como, ácido linoléico (4,2 %), ácido oléico (3,0 %), ácido estereático (1,0 %), ácido palmítico (1,0 %), ácido dihidroxiesteárico (0,7 %) ácido linolênico (0,3 %) e ácido eicosanóico (0,3 %)¹⁰. A funcionalidade do óleo de mamona é cerca de 2,7 e massa molecular média de 950 g mol⁻¹.⁸

O ácido ricinoléico (Figura 2) apresenta a peculiaridade de ser um dos poucos ácidos graxos presentes na natureza, cuja estrutura química possui três grupos funcionais reativos: o grupo carbonila no 1° carbono, uma dupla ligação ou insaturação no 9° carbono e o grupo hidroxila no 12° carbono, que o caracteriza como um poliol natural trifuncional.¹⁰

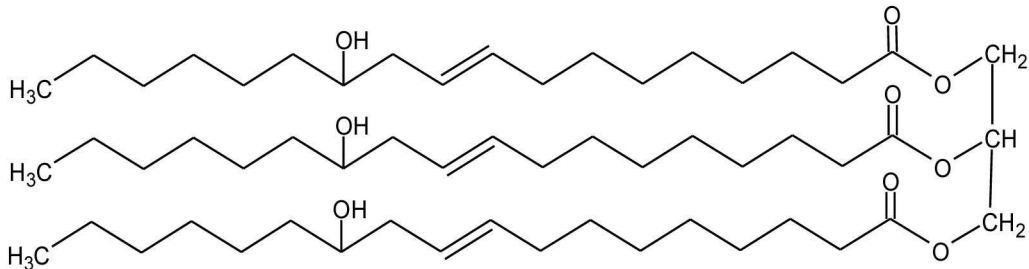


Figura 2 - Representação da estrutura do triglicerídeo do ácido ricinoléico.

Os polióis derivados do óleo de mamona são obtidos por modificações estruturais por meio de reações de transesterificação e esterificação direta do ácido ricinoléico resultando em produtos com considerável interesse para amplas aplicações na síntese de poliuretanas:

- Espumas – obtenção de polióis para espumas rígidas, semi-rígidas e flexíveis com características biodegradáveis.
- Revestimentos e tintas – para aplicações onde se requer boa resistência à abrasão.
- Elastômeros – inclui desde adesivos e selantes, até tiras elásticas e compostos encapsulantes.
- Blendas poliméricas – compostos de poliácrlatos, PVC e polibutadieno.¹¹

1.3 POLIURETANAS DERIVADAS DE ÓLEO DE MAMONA

Os estudos da utilização do óleo de mamona e derivados para síntese de poliuretanas iniciaram no final dos anos 40, com a preparação de filmes de poliuretana para recobrimento de superfície¹. Porém, com o desenvolvimento dos poliéteres derivados de petróleo, este material tornou-se mais popular e conseqüentemente mais estudado e utilizado nos mais diferentes campos de aplicação. A principal vantagem dos poliéteres frente aos derivados do óleo de mamona estava no custo, visto que aqueles eram derivados de subprodutos do petróleo. Esta defasagem comercial fez que houvesse um desinteresse pelo desenvolvimento de poliuretanas derivadas de óleo de mamona, sendo restrita a aplicações mais nobres.

O fator importante, que proporcionou o desenvolvimento de novos materiais a partir de fontes naturais renováveis, foi a tendência atual de se buscar produtos derivados da biomassa, não somente devido às questões relacionadas aos problemas ambientais, mas também pelo fato desses materiais poderem apresentar propriedades diferenciadas daqueles de origem petroquímica. Entre as matérias-primas obtidas de fontes renováveis podemos citar os açúcares, amido, celulose, as gorduras e os óleos de origem animal e vegetal.

Os óleos vegetais, formados por triglicerídeos de ácidos graxos, fornecem uma excelente plataforma para síntese de materiais poliméricos. Além disso, apresentam baixa toxicidade, menor quantidade de formação de resíduos durante a fase de processamento, baixo custo de produção e processamento e os produtos obtidos são, geralmente, biodegradáveis e principalmente menos poluentes. Essas características constituem um forte atrativo para a sua utilização como matéria-prima para a indústria química.

O Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP), do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, coordenado pelo Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice, iniciou as pesquisas para desenvolvimento de polióis e pré-polímeros derivados do óleo de mamona para sínteses de poliuretanas em 1984, quando o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD), da Telebrás, enfrentava problemas com uma resina importada utilizada para proteger da umidade os cabos telefônicos subterrâneos e aéreos, deste trabalho foi desenvolvida a patente “Resina para bloqueio de pressurização em cabos telefônicos”¹². Neste período até os dias atuais, o GQATP vem desenvolvendo materiais e pesquisas para uma ampla gama de aplicações, tais como: isolante térmico, adesivos¹³, isoladores elétricos¹⁴, eletrodo compósito¹⁵, compósito com fibras naturais¹⁶, revestimento

para estruturas de concreto¹⁷, blendas¹⁸, destacando-se o seu uso como biomaterial. Trabalhos científicos têm demonstrado que a poliuretana derivada de óleo de mamona como um polímero biocompatível, não apresenta qualquer rejeição com organismos vivos. Os resultados das pesquisas propiciaram o desenvolvimento de produtos que hoje estão disponíveis comercialmente. As poliuretanas do óleo de mamona podem ser obtidas com diferentes características, desde as mais flexíveis, como elastômeros, até as mais rígidas, como a dos cimentos ósseos¹⁹.

1.4 POLIURETANAS EM APLICAÇÕES MÉDICAS

Os primeiros relatos sobre a utilização de poliuretanas em aplicações médicas datam de 1959 quando Mandarino e Salvatore implantaram uma espuma rígida de poliésteruretana, para fixação de osso *in situ*. A expectativa inicial era que este material fornecesse suporte estrutural até o novo crescimento. Estudos subseqüentes demonstraram que a espuma rígida de poliésteruretano fornecia um suporte estrutural inadequado, com pouca promoção do crescimento ósseo, adesão pobre, alta incidência de infecção e degradava *in vivo*²⁰.

Estas e outras tentativas sem sucessos, da utilização de poliuretanas em aplicações médicas tiveram em comum, o uso de materiais comerciais e processos não desenvolvidos para este fim específico. Isto criou uma apreensão quanto o uso de polímeros poliuretanas na área médica que só foi superado na década de 70.

Em 1967 a AVCO CORPORATION introduziu no mercado uma série de elastômeros de copolímeros em bloco de poliésteruretana/poli(dialquilsiloxano). Estes materiais, alcançaram sucesso em utensílios médicos, implantáveis e extracorpóreos. Estes materiais são os primeiros exemplos de sistemas poliméricos à base de poliuretanas desenvolvidas para uso médico²⁰.

Em 1972 Boretos e colaboradores apresentaram uma poliuretana segmentada com maior capacidade de resistência à degradação *in vivo*. Após 36 meses de implantação subcutânea em cães não se detectaram reações adversas e o polímero permanecia praticamente inalterado, exceto por uma plastificação mínima devido à água absorvida. Esta poliuretana segmentada era derivada de um polímero comercialmente disponível. Um produto similar foi desenvolvido pela ETHICON, Inc. que constitui a base de muitos artefatos implantáveis²⁰.

Hoje diversos produtos derivados da poliuretana estão disponíveis no mercado, tais como, BIOMER[®], CARDIOTHANE[®], TECOFLEX[®] e outros. A maioria desses produtos se baseia em poli(óxido de tetrametileno): MDI, H₁₂MDI ou HDI e 1,4-butanodiol. Porém, a composição química exata não é divulgada, por ser de propriedade das empresas portadoras das respectivas patentes²¹.

A biocompatibilidade, no caso dos materiais poliuretanas derivados do petróleo, é obtida com uso de poli(uretana-uréias) segmentados, ambos contendo segmentos flexíveis e altamente hidrofílicos na cadeia, por meio da incorporação de grupos iônicos funcionais, modificação da superfície com heparina ou albúmem ou pela incorporação de segmentos polisiloxano².

Estes materiais encontram melhor adequação de aplicações, externamente, como bandagens, dialisadores de sangue, bolsas de sangue, tubos endotraqueais e outros artefatos biomédicos. Elastômeros de poliuretanas transparentes baseados em diisocianatos alifáticos são usados em órgãos artificiais^{2,21}.

Ao contrário dos sistemas de poliuretanas apresentadas acima, que necessitam ser resistentes à biodegradação, existe outra classe de biomateriais que são importantes, exatamente, pela sua biodegradabilidade.

O desenvolvimento de polímeros para a área médica (biopolímeros) segue duas tendências; uma estuda materiais biotoleráveis, ou seja, que não provocam interações químicas no organismo, e outra que estuda os polímeros biointegráveis ou absorvíveis.¹⁹

As propriedades poliuretanas derivadas do óleo de mamona como biomateriais na reparação de perdas ósseas e na produção de próteses, tem sido analisadas com vários resultados satisfatórios. A biocompatibilidade da poliuretana derivada do óleo de mamona foi verificada por alguns trabalhos tais como: Ohara e colaboradores²³; Ignácio e colaboradores²⁴; Kuhnen²⁵; Dontos²⁶ entre outros.

Plepis¹¹, estudou várias resinas derivadas do óleo de mamona. As condições de preparação das resinas foram variadas em termos da razão NCO/OH, e no uso de pré-polímeros sintetizados à partir do óleo de mamona e TDI e do óleo de mamona com MDI. As poliuretanas sintetizadas apresentaram temperaturas de transição vítrea entre 24 e 54°C.

Araujo²², estudou quatro diferentes razões de mistura (poliol/pré-polímero), sendo empregado um único tipo de pré-polímero, à base de TDI, originando quatro tipos diferentes de poliuretana elastomérica.

Ohara e colaboradores²³, em estudos preliminares a respeito da biocompatibilidade da poliuretana derivada do óleo de mamona, implantada no músculo e no tecido celular subcutâneo de coelhos, demonstraram ausência de reações tóxicas nos rins, fígado e baço.

Ignácio²⁷, utilizou a poliuretana derivada do óleo de mamona na forma de cimento ósseo para preencherem falhas ósseas diafisárias de 2 cm de comprimento do rádio de coelhos e também não observou-se reações de rejeição ou toxicidade do material.

Claro Neto¹⁹, adicionou carbonato de cálcio a poliuretana derivada do óleo de mamona e mostrou por meio de ensaios mecânicos e por análise dinâmico-mecânica (DMA) que este material em quantidades de até 40% melhora as propriedades mecânicas do polímero, sem alterar as propriedades térmicas do mesmo, como a temperatura de transição vítrea.

Vianna²⁸, analisou, por meio de ensaios de tração, a resistência mecânica da poliuretana derivada do óleo de mamona associado com malha tubular de poliamida. Concluiu-se que, apesar de menos resistentes no estado puro, a poliuretana pode aumentar a sua resistência com associação da malha tubular de poliamida, mantendo-se ainda mais flexível que o silicone, sendo, portanto um material adequado para confecção de luvas para revestimentos de soquetes de próteses infrapatales.

Fonseca²⁹, também avaliou, por meio de ensaios de tração, as propriedades mecânicas da poliuretana associada a fios de poliéster, com vista ao seu emprego na confecção de implantes de tendões para mão. Onde, concluiu-se que a poliuretana elastomérica na forma pura apresenta características mecânicas incompatíveis com os requisitos básicos de um material destinado à confecção de implantes de tendões. No entanto, a associação de fios de poliéster no interior da poliuretana, considerando o desempenho em todos os parâmetros analisados no trabalho, é um material adequado para a confecção de implantes de tendões, adequação diretamente dependente do número de fios e desde que seja na forma trançada.

Em 1999, a poliuretana derivada de óleo de mamona desenvolvida pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) foi aprovada pelo Ministério da Saúde do Brasil como biomaterial e em junho de 2003 passou pelos testes de aprovação da Food and Drug Administration (FDA), agência do governo norte-americano responsável pela liberação de novos alimentos e medicamentos. A aprovação dos testes realizados pelo FDA abre as portas para o maior mercado do mundo na área de saúde e garante visibilidade científica e comercial em todo o planeta.³⁰

1.5 ESTRUTURA E PROPRIEDADE DAS POLIURETANAS

Nas poliuretanas, as propriedades estão ligadas diretamente com a sua estrutura, podendo esta atingir uma grande variedade de propriedades. A estrutura primária (composição química, comprimento e rigidez da cadeia, grau de ligações reticuladas e ramificações) e a morfologia das poliuretanas são determinadas pelas possíveis interações entre as cadeias poliméricas (forças entre cadeias ou intermoleculares).

As poliuretanas são classificadas comercialmente nos seguintes tipos: espumas flexíveis, rígidas e semi-rígidas, elastômeros e polímeros rígidos.³ Os monômeros, utilizados na síntese das poliuretanas, são escolhidos de forma a ajustar a sua aplicação final e para proporcionar determinadas características ao produto. Os monômeros escolhidos podem se referir à funcionalidade do isocianato e a do polioliol, à massa molar do polioliol, ou ainda à inserção ou não do extensor de cadeia. Com o uso de diferentes monômeros, pode-se produzir polímeros lineares, reticulados e segmentados, como ilustrados na Figura 3.^{2,3}

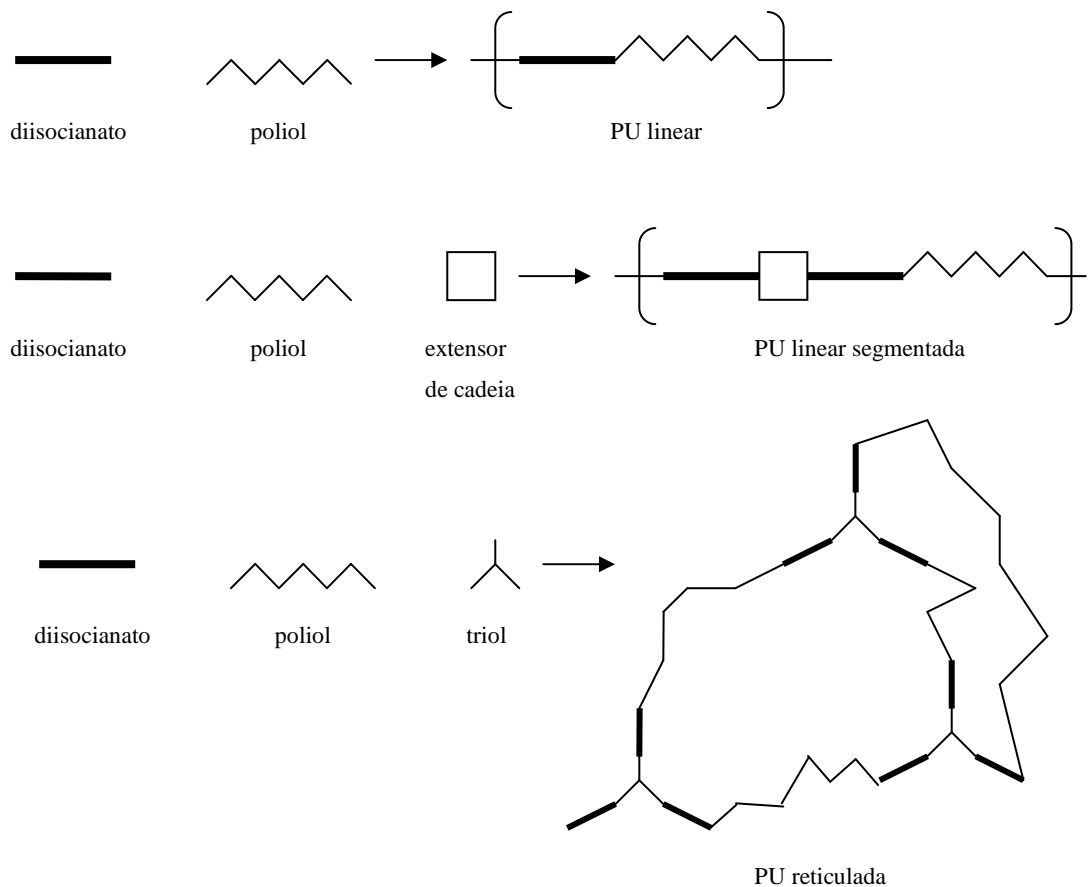


Figura 3 - Representação de diferentes estruturas das poliuretanas

A estrutura molecular das poliuretanas é muito variada, podendo ser desde os polímeros rígidos reticulados, até os elastoméricos de cadeias lineares e flexíveis. As poliuretanas flexíveis possuem estruturas segmentadas constituídas de longas cadeias flexíveis (provenientes dos polióis) unidas por segmentos aromáticos rígidos de poliuretana e poliuréia. Os segmentos rígidos, especialmente os de poliuréia, formam ligações secundárias fortes e tendem a se aglomerar. As características das poliuretanas dependem grandemente das ligações hidrogênio entre os grupos polares da cadeia polimérica, principalmente entre os grupos N-H (doadores de próton) e as carbonilas (doadores de elétron) presentes nas estruturas uréia e uretana. Pontes de hidrogênio também podem ser formadas entre os grupos N-H e as carbonilas dos segmentos flexíveis de poliésteres e, mais dificilmente, com os oxigênios dos poliéteres (ligações fracas). Por outro lado, as poliuretanas rígidas têm um alto teor de ligações cruzadas, resultantes dos reagentes polifuncionais utilizados, e não apresentam as estruturas segmentadas, presentes nas poliuretanas flexíveis.^{1,2,3}

Muitas poliuretanas são compostas de no mínimo três matérias-primas básicas: poliálcool poliéter ou poliésteres de cadeia longa, diisocianato e extensores de cadeia (glicol, água ou diaminas). De um ponto de vista físico esta combinação é uma nova classe de produtos das quais são caracterizados por uma estrutura segmentada (copolímero segmentado) da cadeia primária. As estruturas secundárias e terciárias e, conseqüentemente, a morfologia destas poliuretanas são dependentes da composição química e do comprimento dos segmentos (blocos) devido à formação de estruturas com duas ou mais fases.

Quando se usam reagentes difuncionais, são produzidas poliuretanas lineares. A poliuretana formada pela reação entre 1,6-hexano diisocianato e 1,4-butanodiol apresenta uma estrutura não segmentada com um alto grau de cristalinidade com uma grande quantidade de pontes de hidrogênio entre os grupos -NH- e -CO- resultando em uma alta dureza, rigidez e grau de solubilidade baixo.¹

Com o aumento da rigidez da cadeia (cristalinas), pela redução do seu comprimento, aumento da densidade de ligações cruzadas, torna de fato as cadeias poliméricas mais compactas e rígidas, obtendo-se materiais mais duros, resistentes e menos elastoméricos. Estes produtos possuem somente uma fase e não apresentam estruturas segmentadas. Os únicos produtos tecnicamente aplicáveis são os altamente reticulares e duros como, por exemplo, as espumas rígidas de poliuretana e os revestimentos não têxteis.³

Na formação da cadeia polimérica da poliuretana as longas cadeias alifáticas dos polióis, denominados segmento flexível (soft segment), se misturam com as regiões das ligações uretanas onde estão presentes as estruturas dos diisocianatos (muitas vezes

aromáticos) e os extensores de cadeia (difuncionais de cadeia curta). Nesta região, denominada segmento rígido (hard segment), há uma aglomeração de estruturas rígidas e ligações intermoleculares. Gerando desta forma uma estrutura segmentada da cadeia primária intercalando segmentos flexíveis e segmentos rígidos, conforme ilustrada na Figura 4. Entretanto, na realidade estas estruturas não são uniformes e a segmentação é mais pronunciada do que no caso ideal.^{2,3}

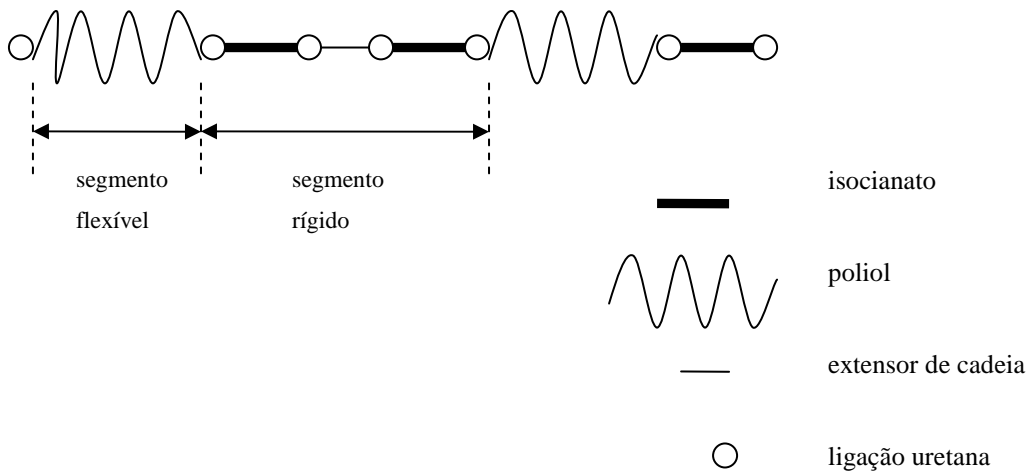


Figura 4 - Representação da estrutura primária real de uma poliuretana segmentada

Esta não uniformidade da segmentação deve-se aos rearranjos morfológicos que ocorrem devido a não compatibilidade das fases. Os segmentos flexíveis não polares de baixo ponto de fusão são imiscíveis com os segmentos rígidos polares de alto ponto de fusão. Como resultado, ocorre a separação das fases (segregação-estrutura terciária) e simultaneamente a formação de microfases ligadas covalentemente.³

Os efeitos destas segmentações e segregações são extremamente importantes e bastante pronunciadas na performance de poliuretanas elastoméricas e também nas chamadas poliuretanas termoplásticas (TPU). As propriedades destes materiais são dependentes das matérias-primas utilizadas. Ambas as fases, segmentos rígidos e segmentos flexíveis, contribuem diferentemente nas propriedades físicas, térmicas e resistência química da poliuretana final.³

2. CONSIDERAÇÕES SOBRE AS TÉCNICAS UTILIZADAS

A seguir serão apresentadas as técnicas utilizadas para a elaboração deste trabalho.

2.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

A radiação no infravermelho (IV) corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade para a química orgânica está situada na região do infravermelho médio, situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . A espectroscopia na região do infravermelho baseia-se na absorção de radiação infravermelha por moléculas de uma determinada substância. Esta técnica é útil para investigar a presença de grupos funcionais em um dado material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectro de infravermelho, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de um material desconhecido. Embora o espectro de infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula³¹.

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma ferramenta eficaz na identificação e determinação de grupos funcionais, nos estudos de conformação e na sua estrutura de macromoléculas. A interpretação espectral de polímeros é feita empiricamente, comparando-se as frequências vibracionais observadas com as frequências do monômero, oligômero e de substâncias homólogos³².

2.2 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica, segundo Mackenzie³³, foi definida como sendo: “Um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação, é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.”

A análise térmica compreende, atualmente, diversas técnicas, e entre as quais estão a termogravimetria (TG) e análise térmica dinâmico-mecânica (DMA ou DMTA), que serão utilizadas neste trabalho e são descritas a seguir.

2.2.1 TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria (TG) é uma técnica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.^{32,34}

As termobalanças (associação forno-balança) são instrumentos que permitem avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura, sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa da amostra, várias razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas específicas, etc). As curvas obtidas fornecem informações sobre a estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Durante os processos térmicos, a amostra libera um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como desidratação, vaporização, dessorção, oxidação, redução, etc; ou interage com o gás da atmosfera atuante no interior do forno resultante em processos que envolvem ganho de massa, tais como: absorção, oxidação de ligas ou metais e óleos, etc³².

Os resultados de uma medida TG podem ser afetados por diversos fatores entre eles os fatores instrumentais e fatores ligados às características da amostra^{34,35}.

2.2.2 CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

A cinética química é o estudo da dependência da extensão ou velocidade de uma reação química com o tempo ou temperatura. Os estudos cinéticos utilizam modelos matemáticos que quantificam a relação existente entre velocidade de reação, tempo e temperatura.

A termogravimetria é uma técnica utilizada para medir a variação da massa de um material e para verificar sua estabilidade térmica em função da temperatura. Com procedimentos experimentais apropriados, podem ser obtidas informações sobre a cinética de decomposição e o tempo de vida estimado do material. Existem dois métodos termogravimétricos que são normalmente utilizados para avaliar a cinética de decomposição térmica: o isotérmico e o não-isotérmico ou dinâmico, onde, diversos métodos matemáticos podem ser utilizados para a obtenção dos parâmetros cinéticos.

No método isotérmico, é possível obter as curvas de TG em uma determinada temperatura, registrando a variação da massa da amostra com o tempo. No método não-isotérmico, fixa-se a razão de aquecimento β , aquecendo linearmente a amostra, e registra-se a variação da massa em função do tempo ou da temperatura. Quando compara-se as duas metodologias, percebe-se que para o caso estudado, há uma vantagem significativa na cinética não isotérmica, uma vez que essa resolve um grande problema encontrado em condições isotérmicas, ou seja, da amostra requerer algum tempo para alcançar a temperatura experimental podendo sofrer algumas transformações que afetam o resultado cinético e consequentemente o resultado.³⁴

Neste trabalho, será utilizado o método de Flynn-Wall-Ozawa³⁶⁻³⁸ (não-isotérmico), que permite a determinação da energia de ativação **Ea**, e do fator pré-exponencial **A** à partir de uma série de curvas TG, obtidas em diferentes razões de aquecimento. O método se baseia em que a uma dada conversão, o mecanismo de decomposição é o mesmo, independente da temperatura em que ocorra. Desta forma, é necessário determinar, em condições experimentais, a temperatura em que se verifica a conversão para diferentes razões de aquecimento.

A energia de ativação para o processo de decomposição pode ser determinada a partir dos gráficos de Arrhenius (log da razão de aquecimento versus $1/T$), para diferentes razões de aquecimento, conforme a equação 8.

$$Ea = -\frac{R}{b} \left(\frac{d \log \beta}{d(1/T)} \right) \quad (8)$$

Sendo Ea a energia de ativação (kJ mol^{-1}); R , a constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), b , constante igual a $0,457$ e o termo derivado β , a inclinação das curvas, sendo a razão de aquecimento e T a temperatura (K).

A energia de ativação encontrada pode ser usada para calcular o tempo de vida do material em cada temperatura.³⁹

Para obter os parâmetros cinéticos, energia de ativação e fator pré-exponencial, e estimar o tempo de meia vida do material será utilizado um programa computacional da TA Instruments desenvolvido para esse propósito, sendo necessária a obtenção de curvas TG em pelo menos três razões de aquecimento linear, β , sob atmosfera inerte.

A descrição detalhada do método, suas equações matemáticas e fundamentação podem ser encontradas nas referências.^{34,36-39}

2.2.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) relaciona as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas à mudanças conformacionais e as deformações microscópicas geradas a partir de arranjos moleculares.⁴⁰

Na análise dinâmico-mecânica, em geral, aplica-se uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um material, medindo-se a deformação ou tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou temperatura.⁴⁰

O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material é governado por sua viscoelasticidade, que é em função do tipo de ensaio e da solitação aplicadas. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso. Para um sólido perfeitamente elástico ou Hookiano, ou seja, segue a Lei de Hooke a deformação é proporcional à tensão aplicada e vice-versa⁴⁰. Um material viscoso ideal

obedece à lei de Newton, que estabelece que a tensão e a taxa de cisalhamento estão relacionadas através de uma característica intrínseca que é a viscosidade. Os polímeros são exemplos de materiais viscoelásticos e apresentam algumas propriedades dos líquidos e dos sólidos elásticos. Materiais elásticos tem a capacidade de armazenar energia mecânica sem dissipação de energia. Por outro lado, os líquidos ou fluídos viscosos tem a capacidade de dissipar energia e não poder armazená-la, desde que não estejam sob tensão hidrostática. Portanto, quando um material polimérico é deformado, parte da energia é armazenada como energia potencial e parte é dissipada como calor. A energia dissipada como calor é resultante do amortecimento mecânico ou fricção interna⁴¹.

Aplicando-se a um polímero uma tensão cíclica, por exemplo, senoidal, este apresentará uma deformação como resposta, também senoidal, porém defasada de um ângulo δ com relação à solitação. Este atraso é o resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares (acomodação molecular) associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos dela, ou ainda, de grupos laterais ou parte deles.

A técnica separa a resposta viscoelástica do material em dois componentes, um real, que é o módulo elástico E' e um módulo imaginário que se deve ao amortecimento ou a componente viscosa, que é o módulo de perda E'' . O módulo elástico indica a rigidez do material, e pode ser obtido aplicando esforços de cisalhamento, tensão, flexão e torção. O módulo de elasticidade é muitas vezes comparado ao obtido nos ensaios de tensão x deformação estáticos. O amortecimento mecânico (fricção interna) dá uma idéia da quantidade da energia dissipada como calor, durante a deformação.⁴¹

A razão entre a energia viscosa, dissipada como calor em cada ciclo, também denominada de módulo de perda, E'' , e a energia armazenada em cada ciclo, também denominada de módulo elástico, E' , é chamada de fator de dissipação ou tangente de perda, ou ainda, amortecimento ou atrito interno ($\tan \delta$).³²

O amortecimento ($\tan \delta$) indica o quão longe está o comportamento do polímero em comparação com o comportamento elástico ideal. Materiais com elevado amortecimento dissipam muita energia utilizada para deformá-lo, na forma de calor. Um material elástico ideal não apresenta amortecimento ($\tan \delta=0$). Por outro lado, materiais com comportamento puramente viscoso (líquidos Newtonianos) apresentam total dissipação de energia em calor, ou seja, amortecimento infinito. Os materiais poliméricos apresentam comportamento viscoelástico, com valores de $\tan \delta$ que variam na prática entre 0,001 e 3.³²

A análise dinâmico-mecânica pode ser conduzida no modo de oscilação forçada ou no modo de oscilação livre. No modo de oscilação forçada uma determinada amplitude é imposta

ao material, variando-se a temperatura ou a frequência do experimento e mantendo-se a amplitude constante durante todo o ensaio. No experimento no modo de oscilação livre, a amostra é submetida a uma deformação em sua frequência natural de ressonância, e registra-se o decaimento da amplitude em função do tempo.⁴¹

PRINCÍPIOS MATEMÁTICOS DA ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA

Supondo que uma amostra é submetida a uma tensão senoidal (σ)

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (9)$$

sua resposta será uma deformação também senoidal (ε)

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (10)$$

Em que ω é a frequência angular da tensão oscilatória à qual a amostra é submetida, t é o tempo, δ é o ângulo de defasagem ou atraso entre a tensão e a deformação máxima, e σ_0 e ε_0 são as amplitudes da tensão e da deformação, respectivamente. Reescrevendo a Equação (10) obtém-se:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \cdot \cos \delta + \varepsilon_0 \cos(\omega t) \cdot \text{sen} \delta \quad (11)$$

No caso de materiais perfeitamente elásticos a tensão aplicada e a deformação gerada na amostra estão em fase, e o ângulo de defasagem, δ , será zero. Neste caso, a Equação (11) se reduz a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \text{sen}(\omega t) \quad (12)$$

e, portanto, a tensão aplicada e a deformação variam em função do $\sin(\omega t)$. Materiais completamente viscosos apresentarão ângulo máximo de defasagem (90°) entre a tensão aplicada e a deformação gerada, e a Equação (11) se reduzirá a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega t) \quad (13)$$

que representa a deformação completamente fora de fase em relação à tensão aplicada, variando em função de $\cos(\omega t)$ quando a amostra é submetida a uma tensão senoidal, que é o caso de uma amostra contendo apenas a componente viscosa. Um material que responde desta forma ao estímulo é classificado como viscoso. No caso de materiais viscoelásticos o valor de δ estará entre 0 e 90° . Tomando-se as Equações (9) e (10), define-se o módulo de armazenamento, E' ou G' como sendo a razão entre a amplitude da componente da tensão em fase com a deformação pela amplitude da deformação:

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta = E^* \cos \delta \quad (14)$$

Sendo E' o módulo de elasticidade obtido em experimentos nos quais a amostra é submetida a estímulos unidirecionais (tração e compressão). O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica. A razão entre a amplitude da componente da tensão fora de fase em relação à deformação pela amplitude da deformação é definida como módulo de perda,

$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta = E^* \sin \delta \quad (15)$$

O módulo de perda é proporcional ao calor dissipado por ciclo. Essa dissipação de calor é atribuída, por exemplo, ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, como ocorre na transição vítrea ou relaxações de segmentos laterais resultantes, por exemplo, de rotações em torno de ligações químicas.

O fator de perda, $\tan \delta$ é determinado dividindo a equação (15) pela equação (14) tem-se:

$$\left(\frac{E''}{E'} \right) = \frac{E^* \sin \delta}{E^* \cos \delta} = \tan \delta \quad (16)$$

O fator de perda expressa a capacidade de um material em converter a energia mecânica. Sólidos que possuem apenas a componente elástica apresentam $\tan \delta$ igual a zero. Exemplos de materiais que apresentam praticamente apenas a componente elástica são os metais e o quartzo. Por outro lado, os polímeros apresentam valores de δ da ordem de alguns graus: em certas faixas de temperatura, por exemplo, na região de transição vítrea, δ aproxima-se de uma largura de 30° .^{32,41}

2.3 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios mecânicos permitem a determinação de propriedades mecânicas que se referem ao comportamento do material quando submetidos à ação de esforços que são expressas em função de tensões e/ou deformações. Tensões representam a resposta interna aos esforços externos que atuam sobre uma determinada área em um corpo.

Os ensaios de tração, flexão e compressão são executados na “Máquina Universal de Ensaio”, que consiste em um conjunto formado por duas travessas, sendo uma fixa e a outra móvel, célula de carga, mecanismo de direcionamento, acessórios de fixação dos corpos-de-prova e dos extensômetros.⁴²

Nos ensaios de tração os corpos-de-prova são afixados em garras, que são acoplados à travessa móvel e à fixa da Máquina Universal de Ensaio. A taxa de deformação de tração é controlada pelo mecanismo de direcionamento, enquanto que a tensão de tração é registrada pela célula de carga.⁴²

O ensaio de tração consiste na aplicação de carga de tração uniaxial crescente em um corpo-de-prova específico até a ruptura. Mede-se a variação no comprimento como função da carga. Trata-se de um ensaio amplamente utilizado na indústria de componentes mecânicos, devido a vantagem de fornecer dados quantitativos das características mecânicas dos materiais.⁴²

As propriedades mecânicas de maior interesse são: resistência à tração, compressão, flexão, impacto, fadiga, abrasão, além do módulo de elasticidade e tração e flexão, dureza e tenacidade à fratura.

A metodologia utilizada para os ensaios mecânicos foi baseada na norma ASTM (American Society for Testing and Materials). A norma ASTM D638 descreve o ensaio de tração⁴³. No ensaio de tração é determinada a propriedade de resistência à tração. A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura.

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar poliuretanas elastoméricas derivadas de óleo de mamona, com diferentes proporções entre isocianato (NCO) e hidroxila (OH), e analisar as propriedades físico-químicas, tais como: propriedades térmicas e mecânicas das poliuretanas.

4. PARTE EXPERIMENTAL

A seguir serão apresentadas as metodologias utilizadas e o procedimento experimental utilizado para obter os resultados deste trabalho.

4.1 PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DAS POLIURETANAS

As poliuretanas utilizadas neste trabalho foram desenvolvidas pelo GQATP, apresentam-se na forma bicomponente, ou seja, são preparados pela mistura de dois componentes, polioliol e pré-polímero.

Os poliois foram sintetizados a partir do óleo de mamona, onde se obteve um poliéster com índice de hidroxila de 120 mgKOH g^{-1} , denominado de polioliol-120. O outro polioliol também foi sintetizado a partir do óleo de mamona obtendo-se um índice de hidroxila de 280 mgKOH g^{-1} , denominado polioliol-280.

O pré-polímero foi sintetizado a partir do difenilmetano diisocianato (MDI) e pré-polymerizado com um polioliol derivado do óleo de mamona, ficando com uma porcentagem de isocianato livre de 21 %, sendo denominado de 329 L.

A poliuretana é preparada, misturando-se o pré-polímero e polioliol, durante três minutos. Em seguida, a amostra é submetida ao vácuo durante 10 minutos (dessecador ligado à bomba de vácuo), tornando-se livre de gases, a mistura final era despejada cuidadosamente no molde. Todo este processo é realizado no tempo total de 30 minutos, acima do qual a resina começa a curar, tornando o material muito viscoso, o que dificulta a manipulação. A mistura permanecia em repouso por 48 horas para a cura do polímero, quando é retirada.

Para calcular a relação estequiométrica entre o pré-polímero e polioliol, para 1,0 g de pré-polímero, é utilizada a equação 17:

$$m_{\text{poliol}} = 13,36 \times \frac{\%NCO}{IOH} \quad (17)$$

onde, m_{poliol} é a massa de poliol que reage com 1,0 g de pré-polímero, %NCO é a porcentagem de isocianato do pré-polímero e IOH é o índice de hidroxila do poliol.

As poliuretanas foram preparadas utilizando o poliol-120 e o poliol-280 com o pré-polímero 329L.

Substituindo os valores para o poliol-120 na equação 17, temos:

$$m_{\text{poliol}} = 13,36 \times \frac{21}{280}$$

$$m_{\text{poliol}} = 2,3 \text{ g}$$

Este resultado indica que a relação estequiométrica entre pré-polímero e poliol-120 é de 1,0:2,3, ou seja, para cada 1 parte em massa do pré-polímero precisamos de 2,3 parte em massa do poliol, para que não fiquem grupos livres no final da polimerização.

Substituindo os valores para o poliol-280 na equação 17, temos:

$$m_{\text{poliol}} = 13,36 \times \frac{21}{120}$$

$$m_{\text{poliol}} = 1,0 \text{ g}$$

De acordo com o valor estequiométrico obtido pelos índices, e levando-se em consideração os trabalhos da literatura^{44,45}, onde é demonstrado que o aumento da quantidade de NCO em relação à de hidroxila na proporção pré-polímero/poliol, provoca também um aumento na temperatura de transição vítrea (Tg) decidiu-se estudar o polímero com valores de NCO acima do estequiométrico. Assim as amostras de poliuretana foram preparadas em diferentes proporções. Para a preparação dessas proporções, pesou-se uma parte de pré-polímero para a massa de poliol correspondente a amostra desejada. As proporções adotadas foram de 1,0:2,3, 1,0:2,0, 1,0:1,8 de pré-polímero/poliol para o poliol-120 e para o poliol-280 foi utilizada a relação estequiométrica, 1,0:1,0 de pré-polímero/poliol, pois houve separação de fases quando aumentada a proporção de pré-polímero.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises por espectroscopia de absorção na região do infravermelho foram realizadas em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo 5SXC, da Nicolet, no intervalo entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} . Para a obtenção dos espectros no infravermelho foram preparadas pastilhas de KBr, onde se depositou um filme fino do material. As amostras analisadas foram: polioliol-120, polioliol-280, pré-polímero 329L e dos polímeros após a mistura em fase de cura nos tempos de 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas.

4.3 ANÁLISE TÉRMICA

A seguir será explicado o procedimento experimental utilizado nas diversas técnicas de análise térmica desenvolvidas neste trabalho.

4.3.1. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Por meio da análise termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) foi investigado o comportamento dos compostos, buscando-se determinar a estabilidade térmica e as etapas de decomposição térmica.

As análises foram realizadas em amostras com massa de aproximadamente 10 mg, em suporte de alumina, intervalo de temperatura de 25 a 700 $^{\circ}\text{C}$ e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, fluxo de 100 ml min^{-1} , o equipamento utilizado foi um módulo termogravimétrico simultâneo SDT Q-600 da TA Instruments controlado pelo software ThermoAdvantage Release 4 2 1.

As curvas TG/DTG foram obtidas com amostras do polioliol-120, polioliol-280, pré-polímero 329L e dos polímeros nas proporções de 1,0:2,3, 1,0:2,0, 1,0:1,8 de pré-polímero/polioliol para o polioliol-120 e 1,0:1,0 de pré-polímero/polioliol para o polioliol-280.

4.3.2 CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Para o estudo cinético de decomposição térmica das poliuretanas os parâmetros cinéticos foram obtidos a partir de curvas TG, usando o método de Flynn-Wall-Ozawa.

As curvas foram obtidas em razões de aquecimento (β) de 2,5; 5,0; 10,0 e 20,0 °C min⁻¹, a massa da amostra utilizada foi de aproximadamente 10 mg em suporte de alumina, sob atmosfera dinâmica de nitrogênio, com fluxo de 100 ml min⁻¹, no intervalo de temperatura de 25 a 700 °C e níveis de conversão (α) de 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0; 22,5 e 25,0 %.

Para a determinação dos parâmetros cinéticos utilizou-se o software TGAKinV4.0 TA Instruments.

4.3.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada com o objetivo de estudar as propriedades viscoelásticas dos polímeros e determinar as temperaturas de transição vítrea. O DMA utilizado foi um equipamento da marca TA Instruments, modelo Q800, trabalhando em um intervalo de temperatura de -100°C a 40 °C para as amostras nas proporções de 1,0:2,3, 1,0:2,0, 1,0:1,8 de pré-polímero e polioliol-120 e um intervalo de temperatura de -100 a 100 °C para amostra 1,0:1,0 de pré-polímero e polioliol-280, e uma razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O modo de sollicitação mecânica foi o de flexão. Os corpos de prova foram feitos na forma retangular com medidas de 40 mm x 10 mm x 5 mm. O método utilizado foi o de frequência fixa de 1 Hz e amplitude 20 μ m. Os módulos de armazenamento, perda e tan δ foram monitorados em função da temperatura.

4.4 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os ensaios de tração das amostras de poliuretanas têm o intuito de determinar as propriedades mecânicas associadas a este tipo de carregamento. A metodologia adotada para a execução do ensaio foi o da norma ASTM D638-03 que estabelece procedimento para a realização de ensaios de tração em materiais.

A obtenção dos corpos de prova se deu com o preparo da poliuretana, misturando-se o pré-polímero e poliol, durante três minutos. Em seguida, a amostra era colocada no dessecador ligado à bomba de vácuo (sob atmosfera reduzida) durante 10 minutos, tornando-se livre de gases, por fim a mistura era despejada em uma fôrma de silicone e onde permanecia em repouso por 48 horas para a cura do polímero, até ser retirada a placa pronta.

A placa de poliuretana era então, cortada por meio de um estampador no formato de gravatas, obtendo-se corpos de prova do polímero.

Para realização do ensaio de tração das poliuretanas, foram preparados os corpos de provas nas proporções de 1,0:2,3, 1,0:2,0, 1,0:1,8 de pré-polímero e poliol-120 e 1,0:1,0 de pré-polímero e poliol-280.

O ensaio de tração foi realizado na Máquina de Ensaio Universal SINTECH-6 Acoplado ao sistema de coleta de dados Test WorksTM, mediante as seguintes condições: velocidade de ensaio de 5,0 mm min⁻¹ com uma célula de carga de 200 Lb. Os ensaios foram realizados com 8 corpos de prova para cada amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir serão apresentados os resultados obtidos no estudo deste trabalho.

5.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no polioliol-120, polioliol-280, pré-polímero e nas poliuretanas após a mistura. Os espectros do polioliol-120, polioliol-280 e pré-polímero são mostrados na Figura 5

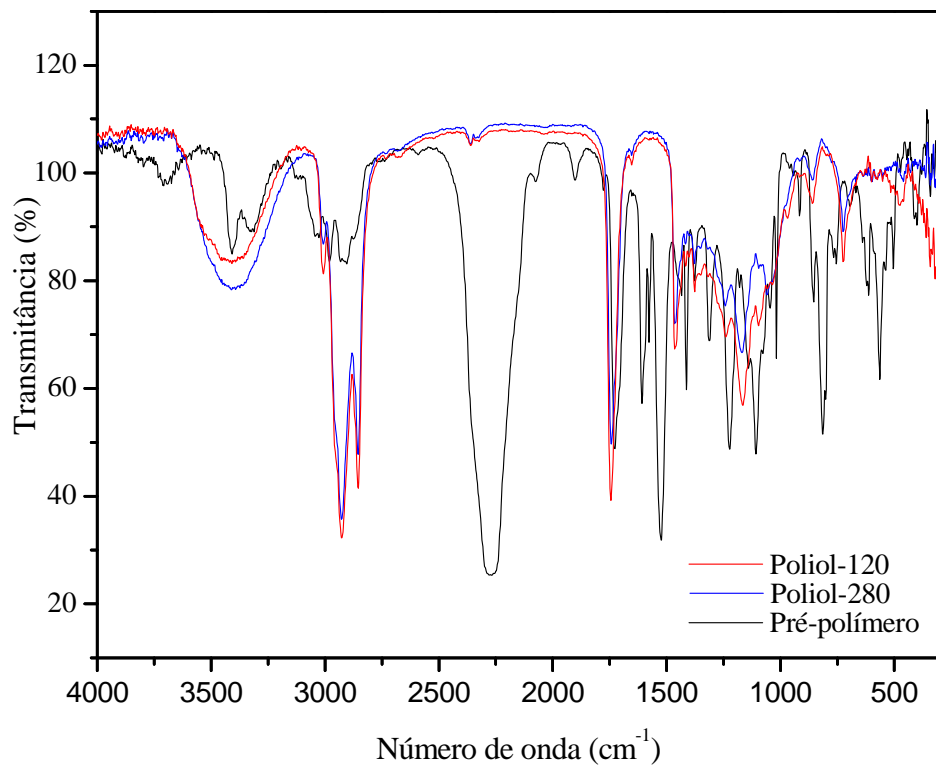


Figura 5: Espectro de absorção na região do infravermelho do polioliol-120, polioliol-180 e pré-polímero

Como o polioli é um poliéster derivado do óleo de mamona, na Figura 5, observa-se que todas as amostras apresentaram uma banda característica de grupos carbonila na região de 1740 cm^{-1} e de grupos hidroxila na região de 3400 cm^{-1} . No entanto, a banda referente às vibrações do grupo hidroxila é mais larga no espectro do polioli devido a presença de mais grupos OH, os quais podem estar envolvidos em ligação hidrogênio com diferentes intensidades, o que leva ao alargamento da banda. A presença das duas bandas de absorção na região de 2920 e 2850 cm^{-1} está relacionado aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H com a carbonila.¹⁹

No pré-polímero observamos a banda característica do grupo isocianato na região de 2270 cm^{-1} e as bandas de uretanas nas regiões de 1736 , 1608 , 1570 e 1520 cm^{-1} , que estão relacionadas aos estiramentos C=O e N-H.¹⁹

As Figuras 6, 7, 8 e 9 mostram os espectros de infravermelho das amostras de pré-polímero e polioli-120 obtidos nas proporções de 1,0:2,3, 1,0:2,0, 1,0:1,8 e na proporção 1,0:1,0 de pré-polímero e polioli 280. Os espectros de cada amostra foram obtidos com 1, 6, 12, 24, 36 e 48 horas após a mistura.

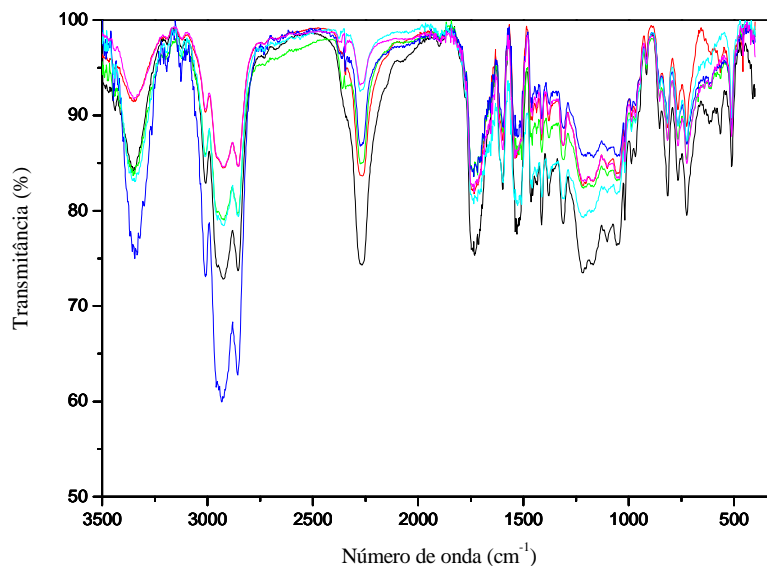


Figura 6 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de poliuretana na proporção 1,0:2,3 após 1 (preto), 6 (vermelho), 12 (verde), 24 (azul), 36 (azul claro) e 48 (rosa) horas da mistura pré-polímero/polioli

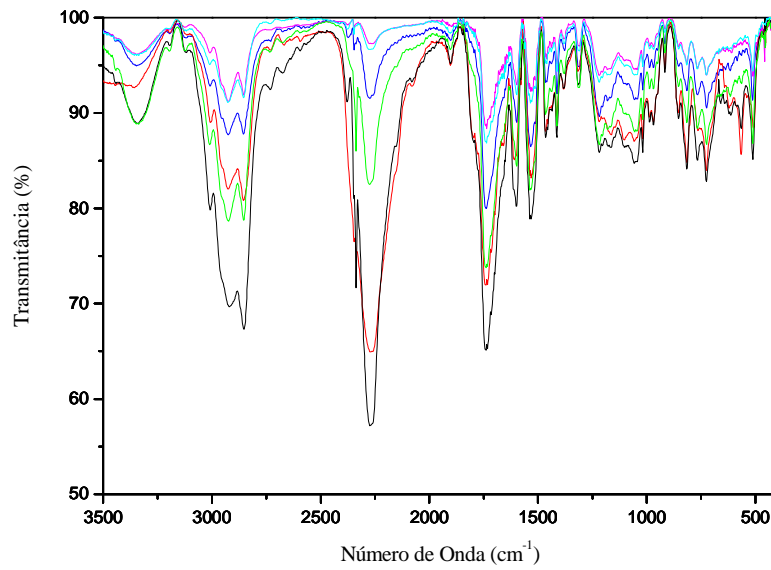


Figura 7 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de poliuretana na proporção de 1,0:2,0 após 1 (preto), 6 (vermelho), 12 (verde), 24 (azul), 36 (azul claro) e 48 (rosa) horas da mistura pré-polímero/poliol

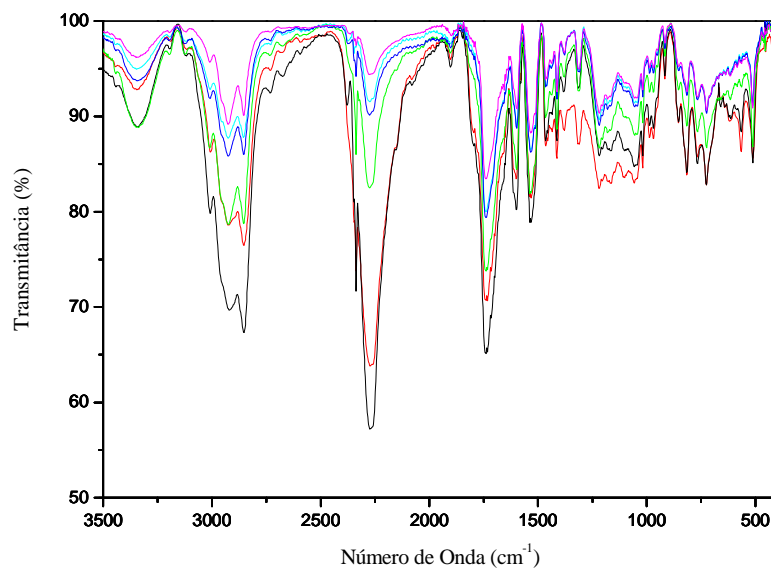


Figura 8 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de poliuretana na proporção de 1,0:1,8 após 1 (preto), 6 (vermelho), 12 (verde), 24 (azul), 36 (azul claro) e 48 (rosa) horas da mistura pré-polímero/poliol

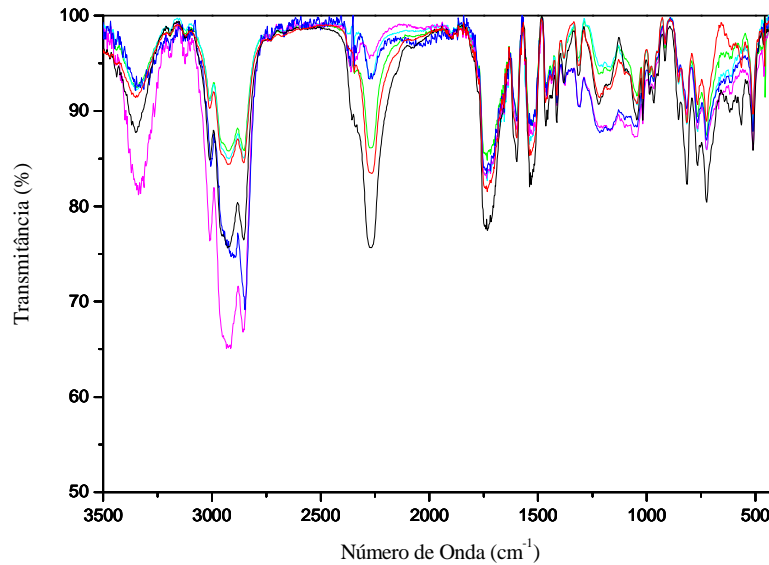


Figura 9 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de poliuretana na proporção 1,0:1,0 após 1 (preto), 6 (vermelho), 12 (verde), 24 (azul), 36 (azul claro) e 48 (rosa) horas da mistura pré-polímero/poliol

As Figuras 6, 7, 8 e 9 mostram as bandas características do pré-polímero e do poliol sobrepostas. Ao iniciar a polimerização, a banda característica do isocianato na região de 2260 cm^{-1} , começa a diminuir sua intensidade, até a sua quase extinção, que ocorre em horas após a mistura. Em paralelo, observa-se um aumento da intensidade nas bandas de absorção relacionadas com os estiramentos C=O e N-H na região de 1740 , 1570 e 1520 cm^{-1} e indicam a formação da ligação uretana.¹⁹

Este estudo mostra que apesar do polímero já apresentar certa rigidez após 2 horas de reação, sua polimerização total ocorre 48 horas após a mistura, onde suas propriedades finais serão adquiridas depois deste tempo.

5.2 ANÁLISE TÉRMICA

A seguir serão apresentados os dados obtidos através das técnicas de análise térmica desenvolvidas neste trabalho.

5.2.1 TERMOGRAVIMETRIA

As curvas TG/DTG do polioliol-120, polioliol-280 e do pré-polímero foram realizadas com objetivo de estudar a temperatura de decomposição destes e para uma melhor compreensão de como ocorre à decomposição dos polímeros.

Na Figura 10, apresentam-se as curvas TG/DTG do polioliol-120.

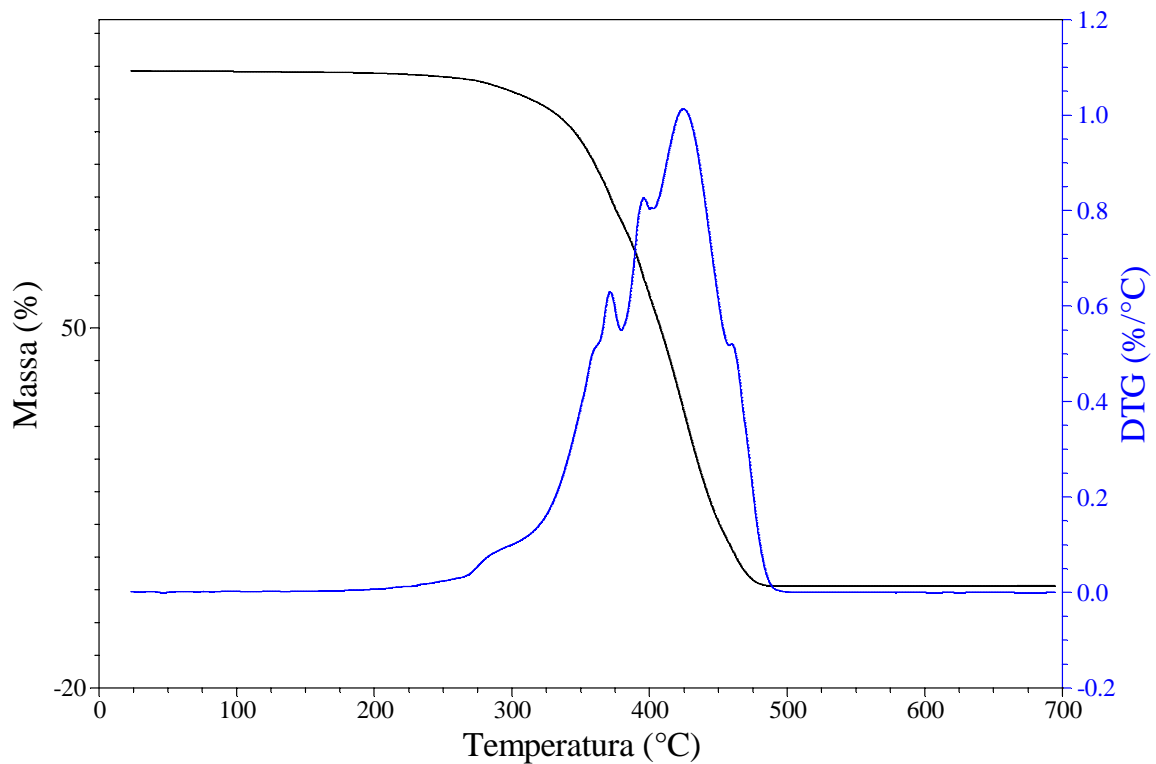


Figura 10 - Curva TG/DTG do polioliol-120 em atmosfera de N₂

O polioliol-120, Figura 10, apresenta eventos consecutivos analisadas em um único evento de decomposição, atribuído a decomposição das ligações ésteres, iniciando-se em 180 °C e terminando em 501°C, com perda de massa 99,86 %.

A Figura 11 apresenta as curvas TG/DTG do polioliol-280.

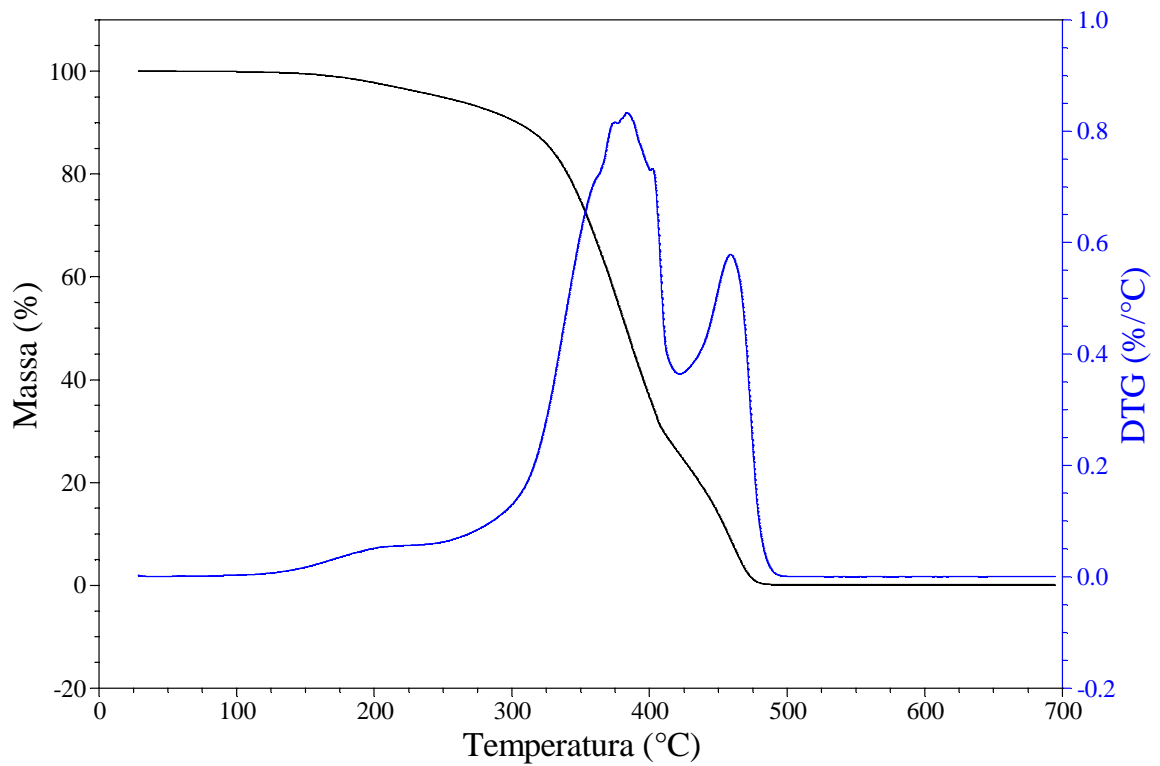


Figura 11 - Curva TG/DTG do polioli-280 em atmosfera de N₂

O polioli-280, Figura 11, se decompõe em dois eventos, o primeiro no intervalo de 146 a 422 °C com perda de massa de 74,15 % e o segundo evento no intervalo de temperatura de 422 a 503 °C com perda de massa de 25,28 %.

A Figura 12 é apresentada as curvas TG/DTG obtidas para o pré-polímero.

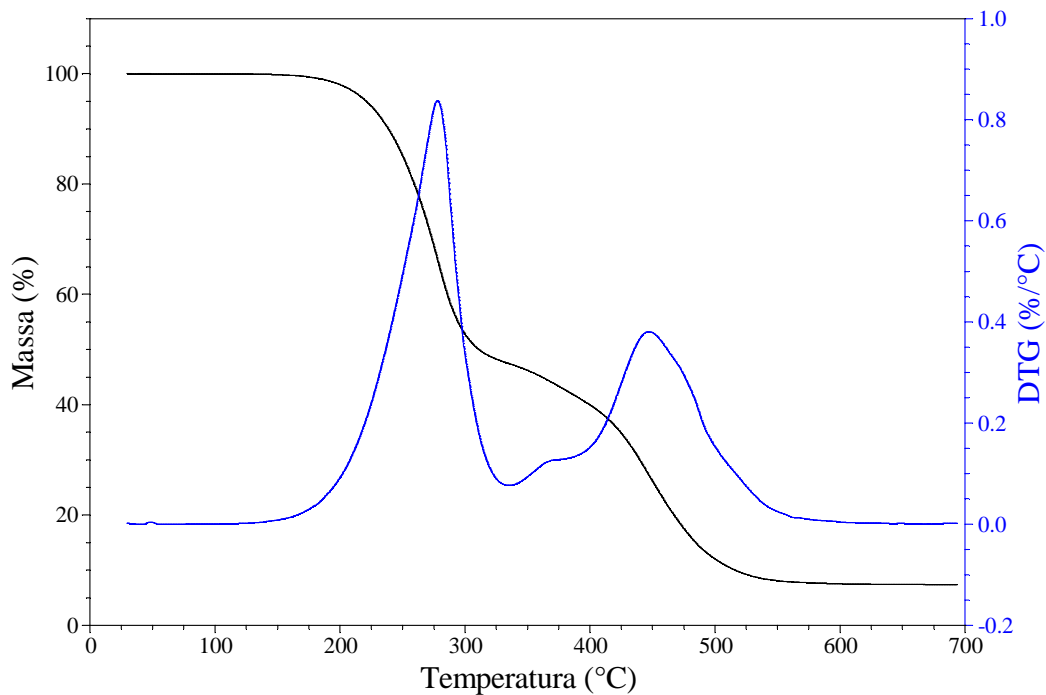


Figura 12 - Curva TG/DTG do pré-polímero em atmosfera de N₂

Na Figura 12, observa-se a decomposição do pré-polímero em dois eventos, o primeiro no intervalo de temperatura de 131 a 335 °C com perda de massa de 55,46 %. O segundo evento ocorre entre 335 a 556 °C, demonstrando uma perda de massa de 39,48 %, com resíduo de 7,41 % ou 1,522 mg. O primeiro evento se refere à decomposição das ligações uretanas, o segundo está relacionado com a decomposição das ligações ésteres presente no pré polímero. Comparando os resultados obtidos das curvas TG/DTG do polioli e do pré-polímero, observamos através das temperaturas em que ocorrem os eventos no pré-polímero, que o primeiro evento se refere à decomposição das ligações uretanas, o segundo está relacionado com a decomposição das ligações ésteres presente no pré-polímero. Esses resultados estão coerentes com a composição química do pré-polímero, visto que neste está presente o polioli pré-polimerizado dissolvido em excesso de isocianato.¹⁹

A sobreposição das curvas TG das poliuretanas nas proporções de 1,0:2,3, 1,0:2,0, 1,0:1,8 de pré-polímero e polioli-120 e da poliuretana com o polioli-280 na proporção estequiométrica, 1,0:1,0 de pré-polímero e polioli-280, são apresentadas na Figura 13, enquanto que as curvas DTG correspondentes são apresentadas na Figura 14.

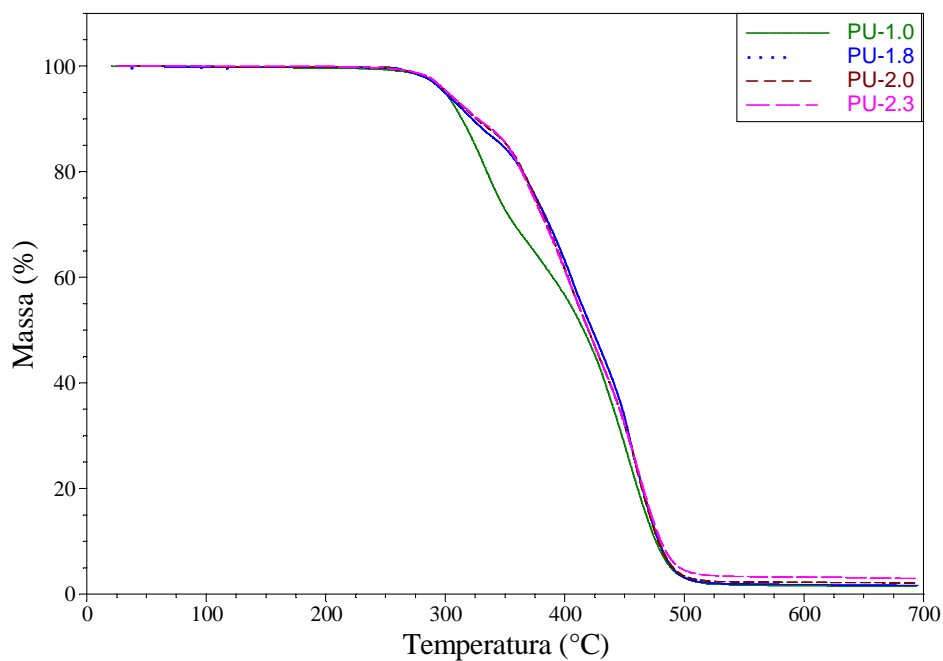


Figura 13 - Curvas TG das poliuretanas com polioli-120 nas proporções de 1,0:2,3; 1,0:2,0 e 1,0:1,8 e da poliuretana com o polioli-280 na proporção estequiométrica 1,0:1,0 em atmosfera de N_2

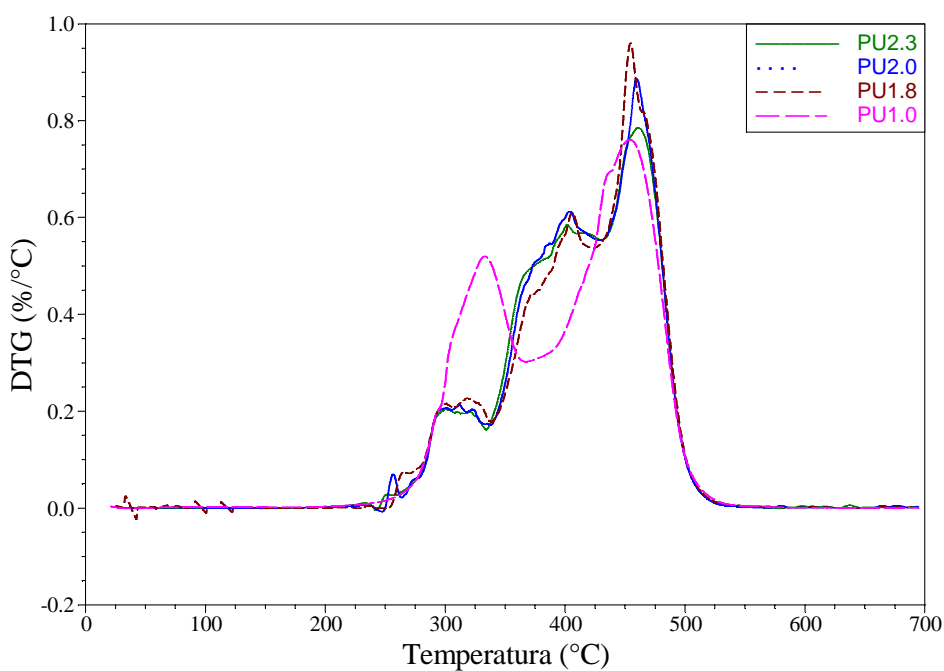


Figura 14 - Curvas DTG das poliuretanas com o polioli-120 nas proporções de 1,0:2,3; 1,0:2,0 e 1,0:1,8 e da poliuretana com o polioli-280 na proporção estequiométrica 1,0:1,0 em atmosfera de N_2

De acordo com as curvas TG/DTG, Figuras 13 e 14, as curvas de decomposição dos poliuretanas possuem dois eventos de decomposição, sendo o primeiro evento de perda de massa decorrente da cisão da ligação uretana e o segundo evento decorrente da cisão da ligação éster.

A Tabela 1 mostra os intervalos de temperaturas e porcentagens de perda de massa para as amostras de poliuretanas.

Tabela 1 - Intervalos de temperatura e perdas de massa observados nas curvas TG/DTG para pré-polímero, polioliol e poliuretanas nas diferentes proporções

Amostras	Primeiro Evento		Segundo Evento		Resíduo (%)
	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	
Pré-polímero	131 – 335	55,46	335 - 556	39,48	7,41
Poliol-120	180 - 501	99,86	-----	-----	-----
Poliol-280	146 - 422	74,15	422 - 503	25,28	-----
PU-1,0:2,3	220 - 335	11,01	335 - 546	85,53	3,19
PU-1,0:2,0	220 - 335	11,44	335 - 542	85,93	2,20
PU-1,0:1,8	220 - 338	12,95	338 - 544	84,82	1,74
PU-1,0:1,0	210 - 368	32,86	368 - 535	65,01	1,55

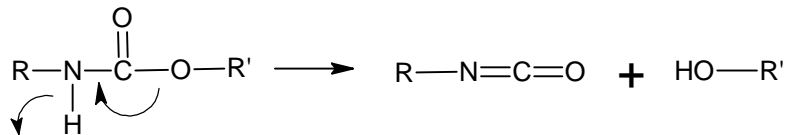
A Tabela 1 mostra que o polímero com excesso de NCO teve o mesmo comportamento no processo de degradação térmica, ocorrendo pequenas variações da temperatura de decomposição, nas regiões de decomposição pré-polímero/polioliol devido à mudança na relação NCO/OH.

Apesar das poliuretanas nas diferentes proporções terem o mesmo comportamento frente ao processo de decomposição, ou seja, dois eventos decomposição, a Tabela 1 mostra que os valores de perda de massa para o primeiro evento tendem a ter um aumento à medida que é aumentada a quantidade de NCO no polímero. Assim como, observam-se mudanças nos valores de perda de massa do segundo evento.

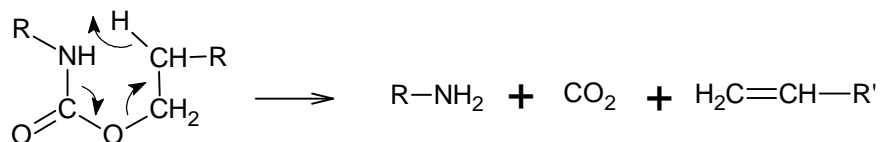
As poliuretanas em geral, se decompõem em dois ou três eventos em atmosfera inerte e devido a diferenças estruturais existe uma diferença entre as temperaturas de decomposição apresentadas na literatura.^{19,46,47}

Na literatura existem alguns mecanismos propostos para a decomposição térmica das poliuretanas^{48,49}:

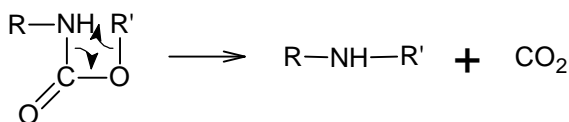
1) cisão (dissociação), formando os precursores isocianato e álcool:



2) dissociação via um estado de transição com um anel de 6 membros, formando amina, dióxido de carbono e olefina:



3) saída de CO₂, via um estado de transição com um anel de 4 membros:



Os três mecanismos de decomposição são reportados na literatura. Ravey e Pearce⁴⁹ estudaram a decomposição térmica de espumas de poliuretanas com ligações biuretos e propuseram que os mecanismos 1 e 2 ocorrem. Javni e colaboradores⁴⁶ estudaram a decomposição de poliuretanas derivadas de óleo de soja e mamona e propuseram a degradação pelos mecanismos 2 e 3.

5.2.2 CINÉTICA DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Os parâmetros cinéticos de decomposição térmica das poliuretanas foram obtidos aplicando-se o método dinâmico de Flynn-Wall-Ozawa. Para este estudo foram utilizadas curvas TG em razões de aquecimento (β) de 2,5; 5; 10 e 20 °C min⁻¹ sob atmosfera de N₂ com vazão 100 mL min⁻¹, nos níveis conversionais (α) de 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0; 22,5 e 25,0 %. As Figuras de 15 a 18 mostram as curvas TG das poliuretanas nas diferentes proporções sob as diferentes razões de aquecimento, que foram utilizadas para o estudo cinético.

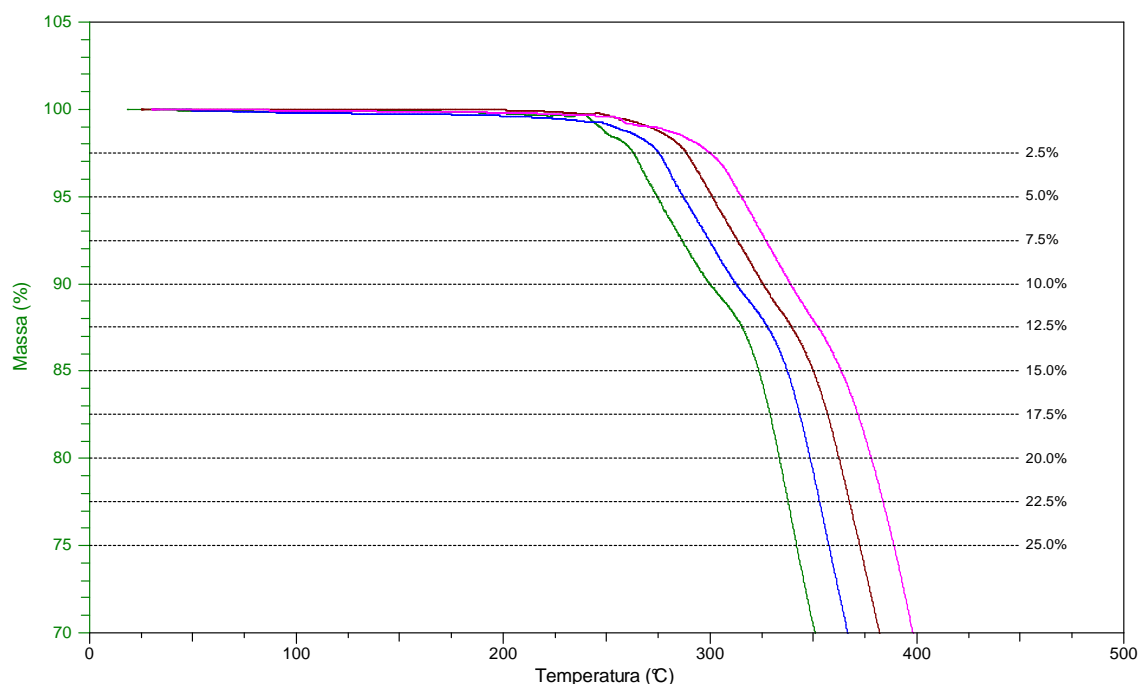


Figura 15 - Curvas TG da poliuretana na proporção 1,0:2,3 de pré-polímero e poli-120 sob atmosfera de N₂ nas seguintes razões de aquecimento: 2,5°C min⁻¹ (verde), 5°C min⁻¹ (azul), 10°C min⁻¹ e 20°C min⁻¹ (rosa).

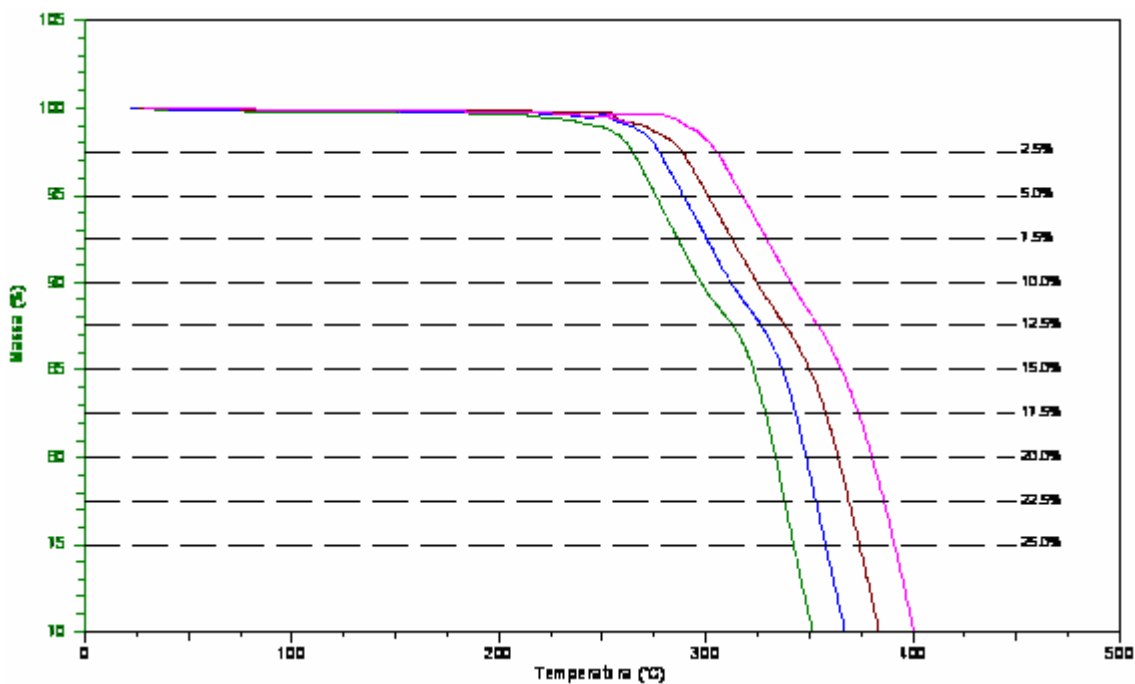


Figura 16 - Curvas TG da poliuretana na proporção 1,0:2,0 de pré-polímero e polioli-120, sob atmosfera de N_2 nas seguintes razões de aquecimento: $2,5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (verde), $5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (azul), $10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (marron) e $20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (rosa).

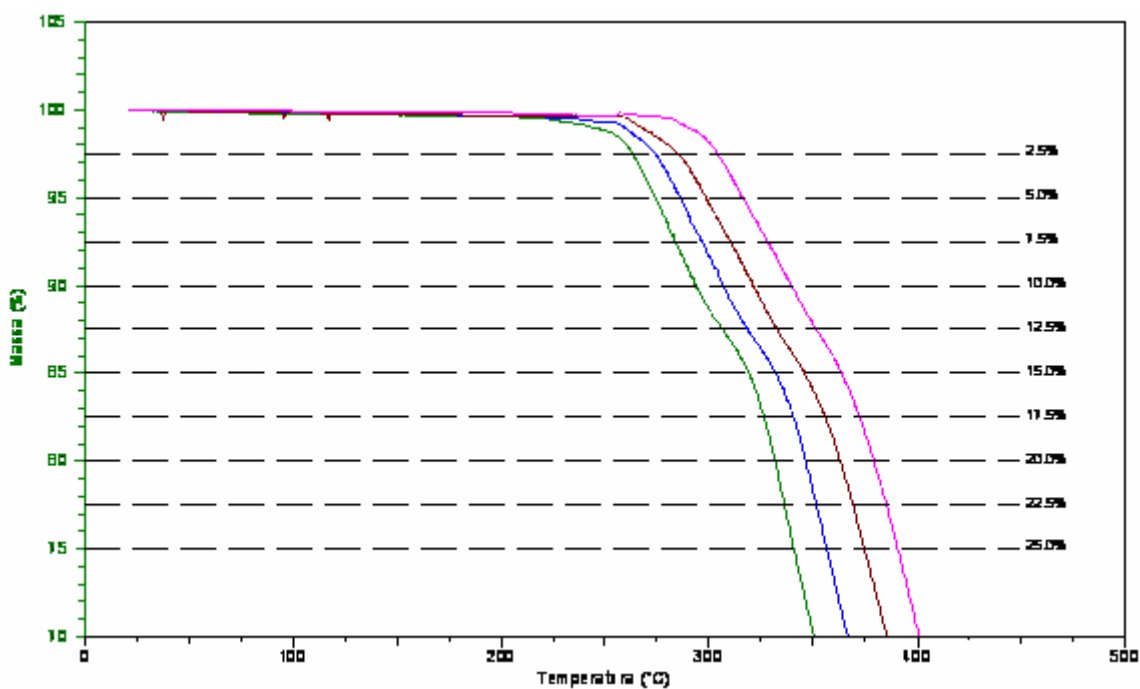


Figura 17 - Curvas TG da poliuretana na proporção 1,0:1,8 de pré-polímero e polioli-120, sob atmosfera de N_2 nas seguintes razões de aquecimento: $2,5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (verde), $5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (azul), $10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (marron) e $20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (rosa).

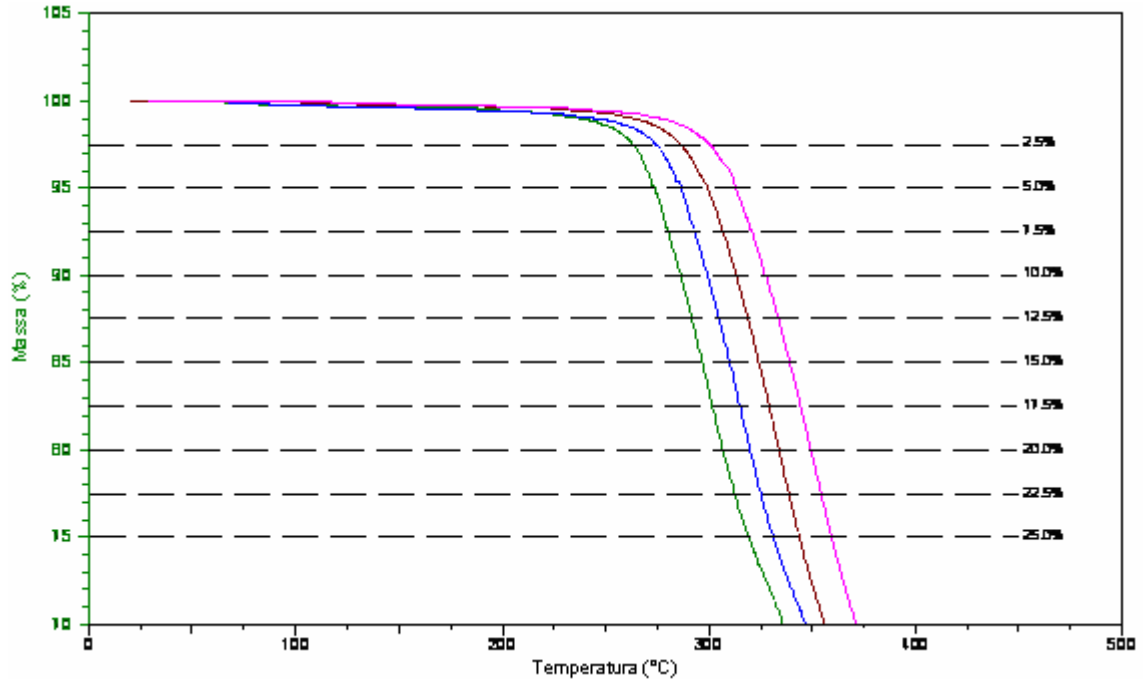


Figura 18 - Curvas TG da poliuretana na proporção 1,0:1,0 de pré-polímero e poliol-280, sob atmosfera de N_2 nas seguintes razões de aquecimento: $2,5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (verde), $5 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (azul), $10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (marron) e $20 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ (rosa).

A aplicação do método de Flynn-Wall-Ozawa para os níveis de conversão entre 2,5 e 25 %, obteve-se a energia de ativação para o processo de degradação por meio do coeficiente angular da reta gerada pelo gráfico de $\log \beta$ em função de $1000/T$, a partir desses valores de energia de ativação, E_a , foram obtidos os valores do fator pré-exponencial, $\log A$, e as temperaturas de meia vida ($T_{1/2}$) para 60 minutos.

As Figuras de 19 a 22 mostram as curvas de $\log \beta$ em função de $1000/T$ para as poliuretanas

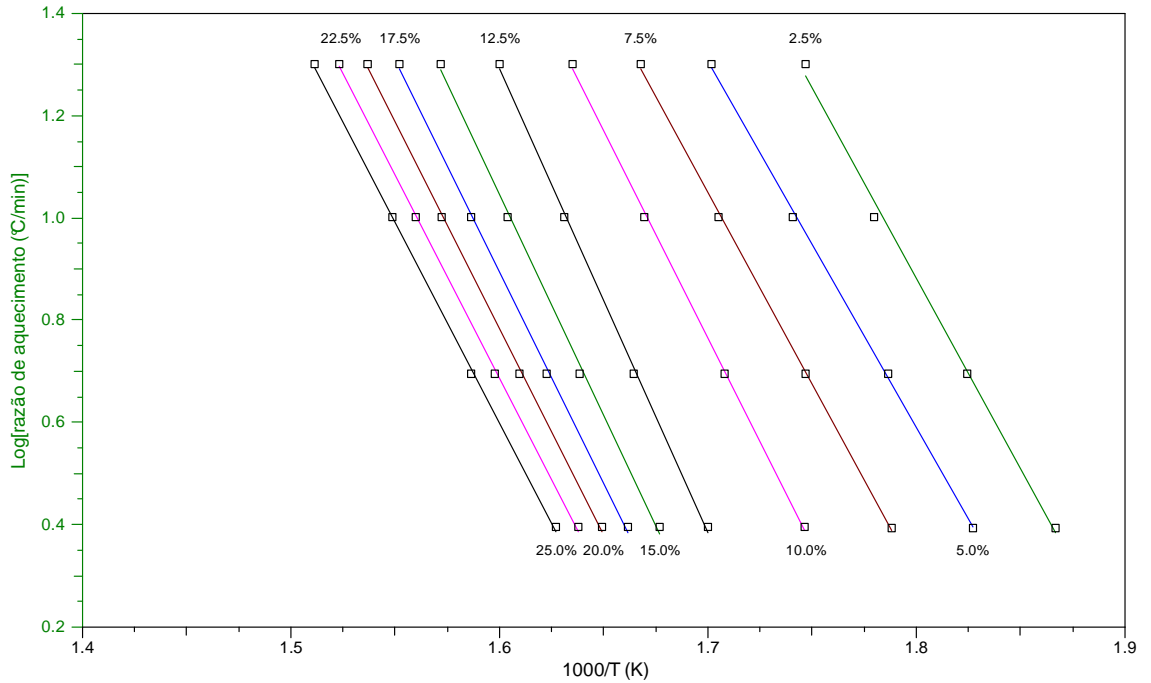


Figura 19 - Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para os níveis de decomposição térmica fixados para a poliuretana na proporção 1,0:2,3 de pré-polímero e polioliol-120.

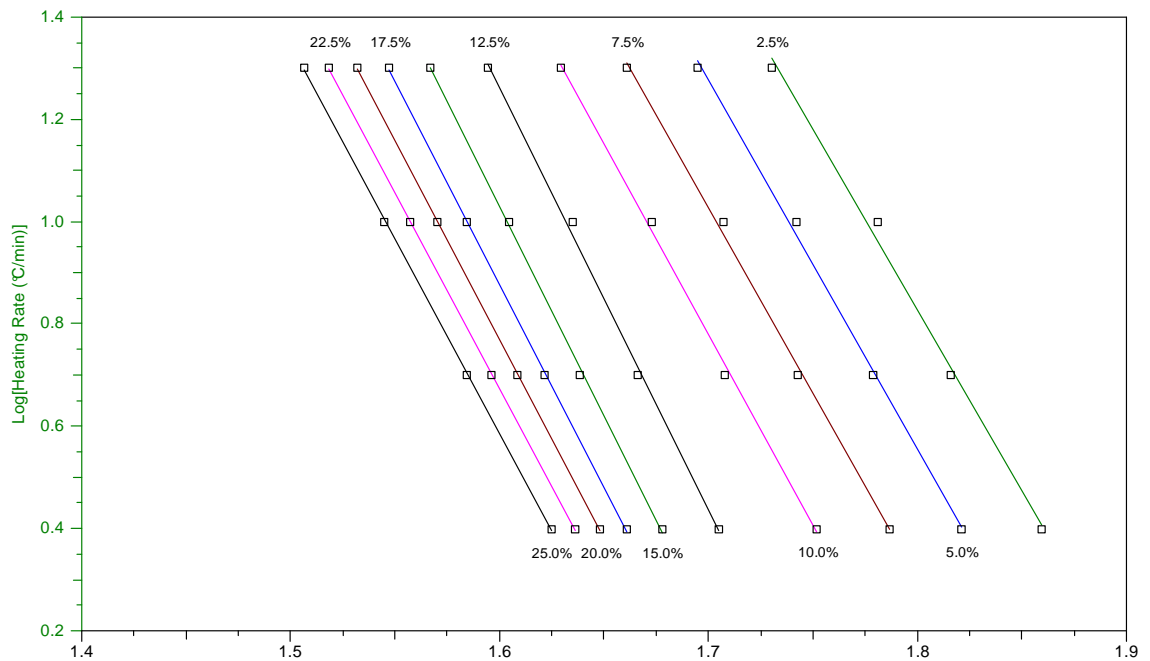


Figura 20 - Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para os níveis de decomposição térmica fixados para a poliuretana na proporção 1,0:2,0 de pré-polímero e polioliol-120.

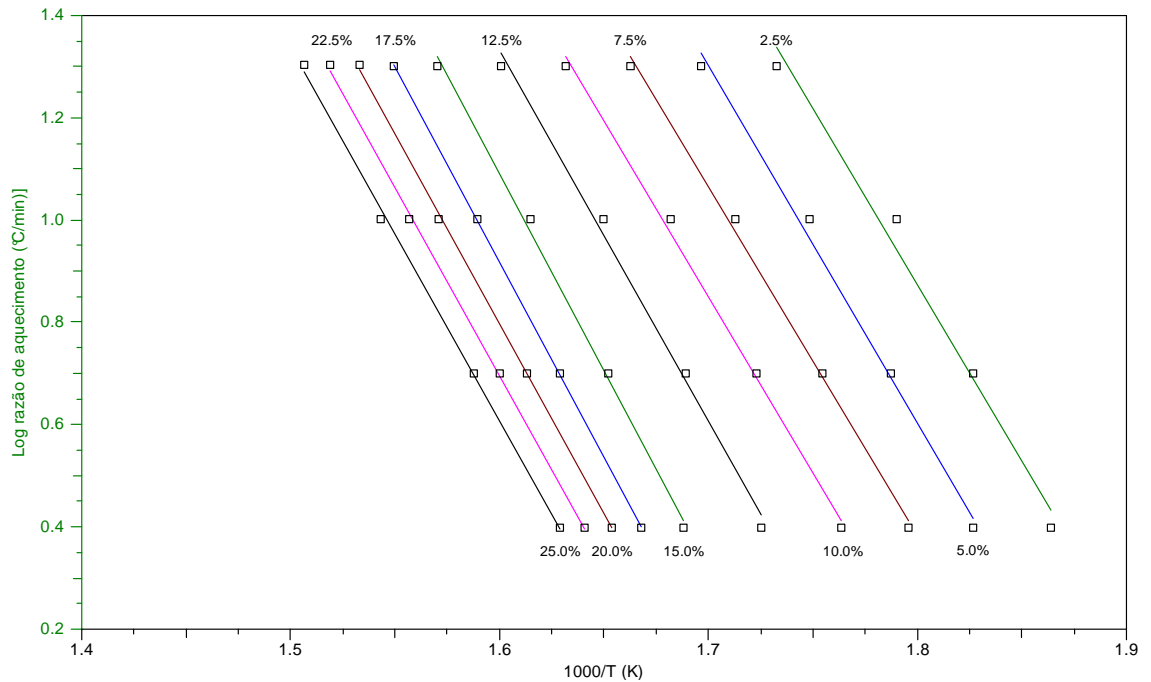


Figura 21 - Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para os níveis de decomposição térmica fixados para a poliuretana na proporção 1,0:1,8 de pré-polímero e polioli-120.

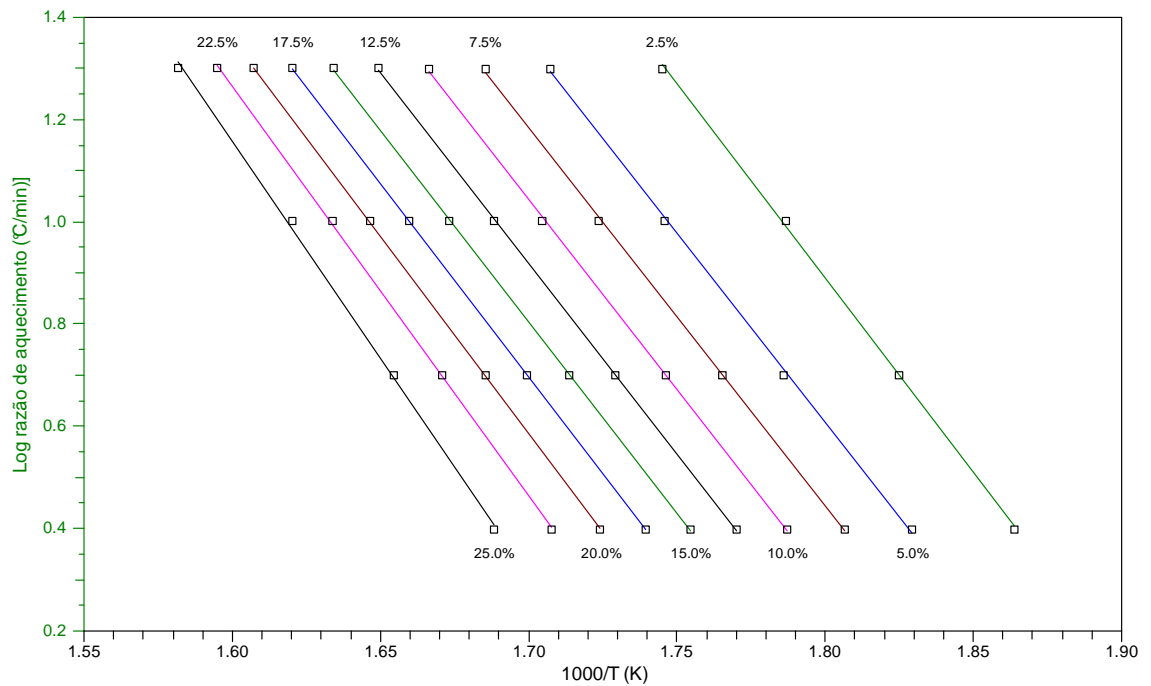


Figura 22 -Logaritmo da razão de aquecimento em função do inverso da temperatura para os níveis de decomposição térmica fixados para a poliuretana na proporção de 1,0:1,0 de pré-polímero e polioli-280.

Nas Tabelas de 2 a 5 estão apresentados os valores da fração conversional (α), energia de ativação (E_a), fator pré-exponencial ($\log A$) e temperatura de meia vida ($T_{1/2}$) para 60 minutos.

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica para a poliuretana na proporção de 1,0:2,3 de pré-polímero e polioliol-120 obtidos para cada nível de conversão ($T_{1/2}$ 60min – temperatura para meia vida de 60 minutos)

Amostra	Conversão (%)	E_a (KJ mol⁻¹)	Log A (min⁻¹)	$T_{1/2}$ 60 min (°C)
PU 1,0:2,3	2,5	146,2	11,79	283,0
	5,0	130,5	10,30	284,1
	7,5	138,8	10,98	288,2
	10,0	150,7	11,90	295,5
	12,5	169,7	13,35	306,6
	15,0	163,1	12,62	312,3
	17,5	153,6	11,72	314,7
	20,0	147,8	11,16	316,1
	22,5	144,5	10,84	317,5
	25,0	143,5	10,71	319,3

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica para a poliuretana na proporção de 1,0:2,0 de pré-polímero e polioliol-120 obtidos para cada nível de conversão ($T_{1/2}$ 60min – temperatura para meia vida de 60 minutos)

Amostra	Conversão (%)	Ea (KJ mol⁻¹)	Log A (min⁻¹)	T_{1/2} 60 min (°C)
PU 1,0:2,0	2,5	117,6	9,00	288,7
	5,0	121,7	9,45	285,5
	7,5	124,5	9,64	288,3
	10,0	130,8	10,11	294,0
	12,5	144,1	11,11	304,0
	15,0	147,4	11,24	310,9
	17,5	144,0	10,87	314,2
	20,0	139,4	10,43	315,7
	22,5	137,6	10,24	317,4
	25,0	137,8	10,21	319,4

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica para a poliuretana na proporção de 1,0:1,8 de pré-polímero e polioliol-120 obtidos para cada nível de conversão ($T_{1/2}$ 60min – temperatura para meia vida de 60 minutos)

Amostra	Conversão (%)	Ea (KJ mol⁻¹)	Log A (min⁻¹)	T_{1/2} 60 min (°C)
PU 1,0:1,8	2,5	110,5	8,35	288,1
	5,0	113,9	8,74	284,1
	7,5	113,5	8,66	286,0
	10,0	114,2	8,66	289,8
	12,5	118,3	8,92	296,0
	15,0	128,7	9,69	305,2
	17,5	135,4	10,17	311,1
	20,0	136,5	10,19	314,4
	22,5	136,0	10,11	316,7
	25,0	136,4	10,09	319,0

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos de decomposição térmica para a poliuretana na proporção de 1,0:1,0 de pré-polímero e poli-280 obtidos para cada nível de conversão ($T_{1/2}$ 60min – temperatura para meia vida de 60 minutos)

Amostra	Conversão (%)	Ea (KJ mol⁻¹)	Log A (min⁻¹)	T_{1/2} 60 min (°C)
PU 1,0:1,0	2,5	132,6	10,50	283,5
	5,0	135,9	10,84	282,7
	7,5	136,0	10,86	282,0
	10,0	135,6	10,81	282,5
	12,5	135,4	10,77	283,6
	15,0	135,6	10,76	284,9
	17,5	135,9	10,75	286,4
	20,0	137,2	10,82	288,3
	22,5	140,2	11,05	290,8
	25,0	146,2	11,52	294,6

Os valores de energia de ativação variam com o nível de conversão (α) de 12,5 – 25,0 % para as amostras de poliuretanas nas proporções de 1,0:2,0 e 1,0:1,8, demonstrando influência do segundo evento de decomposição.

Os resultados das Tabelas 2 a 5, sugerem que as energias de ativação e fator pré-exponencial não se alteram significativamente com a variação na proporção de pré-polímero e poli-280. A ordem de energia de ativação apresenta os menores valores para a poliuretana na proporção de 1,0:1,8, aumenta para a poliuretana de 1,0:2,0, sendo o maior para a poliuretana 1,0:2,3:

$$PU\ 1,0;1,8 < PU\ 1,0:2,0 < PU\ 1,0:1,0 < PU\ 1,0:2,3$$

Os resultados das Tabelas 2 a 5, mostram que seria necessário uma isoterma de 60 minutos na temperatura de 283 a 288 °C para que os polímeros apresentem 2,5 % de decomposição.

Os parâmetros cinéticos obtidos também permitem fazer estimativa do tempo de vida do polímero em função da temperatura. A Tabela 6 apresenta os valores de estimativa do tempo de vida para 2,5 % de decomposição.

Tabela 6 - Estimativa do tempo de vida em função da temperatura das amostras de poliuretanas.

Temperatura (°C)	Estimativa do tempo de vida (horas)			
	PU 1,0:2,3	PU 1,0:2,0	PU 1,0:1,8	PU 1,0:1,0
20	$6,49 \times 10^{10}$	$4,44 \times 10^8$	$1,17 \times 10^8$	$6,52 \times 10^9$
40	$1,41 \times 10^9$	$2,03 \times 10^7$	6470000	$1,99 \times 10^8$
60	$4,84 \times 10^7$	1350000	504000	9250000
120	15300	2050	1140	6030
240	0,440	0,450	0,414	0,440

A cinética de decomposição mostra que os polímeros são bastante estáveis a temperatura ambiente e a 40°C, que é o pico de temperatura que os polímeros podem ser submetidos quando implantado no corpo humano. Em casos de implantes internos, outros tipos de decomposição dos polímeros podem ocorrer, como a metabolização.

5.2.3 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

Utilizando a técnica de DMA, obtém-se curvas, em função da temperatura, do módulo armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e amortecimento mecânico ou a fricção interna ($\tan\delta = E''/E'$) de um material quando sujeitado a uma oscilação dinâmica. Destas variáveis, pode-se correlacionar propriedades tais como rigidez e temperatura de transição vítrea (T_g), dentre outros parâmetros.

O conhecimento da temperatura de transição vítrea dos polímeros é de grande importância para a determinação do tipo de aplicação em que este pode ser utilizado.

Polímeros como as borrachas, em temperaturas abaixo da sua transição vítrea se tornam rígidas perdendo suas propriedades elásticas. No caso de polímeros rígidos, em temperaturas acima da sua transição vítrea se tornam flexíveis, perdendo sua rigidez. A transição vítrea é uma transição termodinâmica de segunda ordem relacionada com a mudança da movimentação molecular de grupos laterais em torno das ligações covalentes. Em estado vítreo, ou seja, em temperaturas abaixo da transição vítrea, este tipo de rotação

desaparece, vibrando em posições fixas, com pouca chance de rearranjos nas posições. Acima da temperatura de transição vítrea, a amplitude de vibração torna-se maior ocasionando os movimentos de rotação dos segmentos das cadeias.¹⁹

As curvas de módulo de armazenamento, módulo de perda e $\tan \delta$ em função da temperatura das poliuretanas nas diferentes proporções são apresentadas nas Figuras 23 a 25.

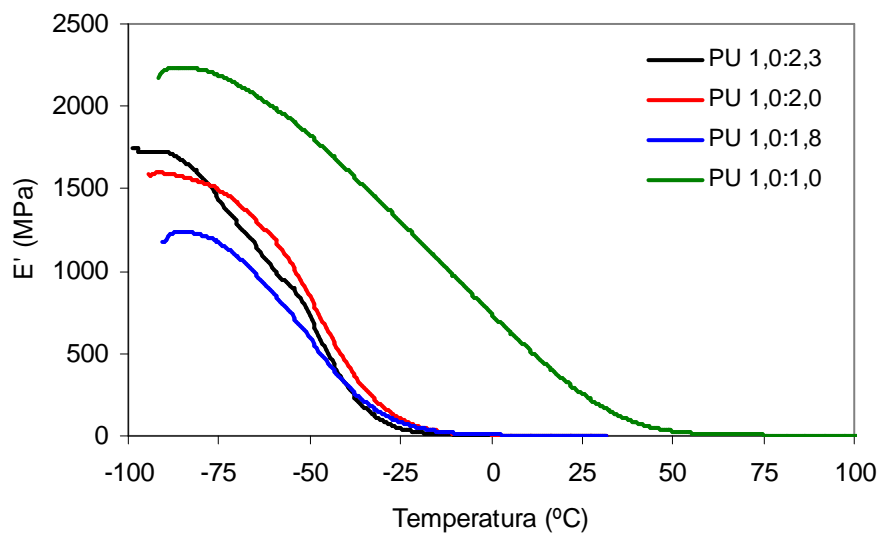


Figura 23 - Módulo de Armazenamento E' versus temperatura para as amostras de poliuretanas

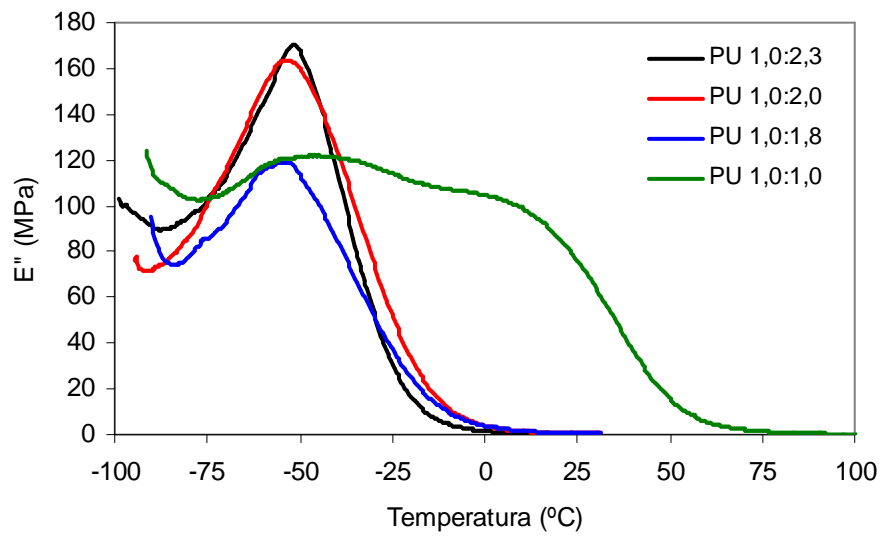


Figura 24 - Módulo de Perda E'' versus temperatura para as amostras de poliuretanas

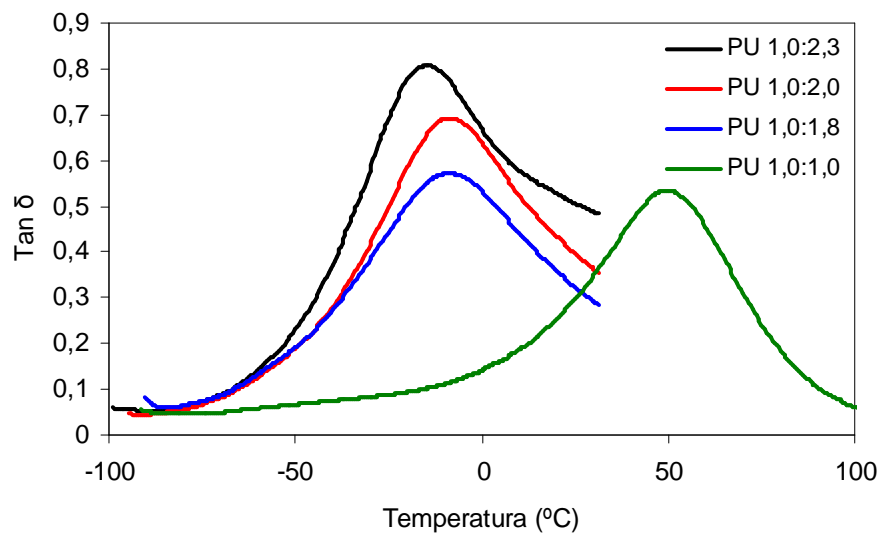


Figura 25 - $\text{Tan } \delta$ versus temperatura para as amostras de poliuretanas

Em uma análise geral, as poliuretanas mostraram diminuição do módulo de armazenamento E' , com o aumento da temperatura, onde pode ser observado nas curvas apresentadas na Figura 23, que a partir de -75 $^{\circ}\text{C}$ as poliuretanas apresentaram queda

acentuada do módulo de armazenamento E' e o módulo de perda E'' começa a crescer, fazendo com que o polímero comece a perder as propriedades elásticas em relação a propriedades plásticas ou viscosas. Isso porque, quanto maior for a quantidade de energia térmica fornecida ao polímero, maior será energia cinética e flexibilidade das cadeias, portanto, a quantidade de energia mecânica necessária para que as cadeias desse material sejam distendidas e deslizem entre si será menor. Quando $\tan \delta$ atinge seu valor máximo, significa que polímero está mudando de fase, ou seja, acima desta temperatura, a coesão intermolecular, deixa de ser um fator de restrição para a mobilidade das cadeias moleculares, aumentando assim o movimento de longos segmentos da cadeia principal. Estes rearranjos mudam consideravelmente as características físicas do polímero. Esta transição é a chamada de transição vítrea.

Pode-se observar na Figura 23, que as curvas das poliuretanas apresentam características de polímero amorfo. Para polímeros amorfos, que não contém carga, o módulo de armazenamento na região de comportamento vítreo é da ordem de 10^9 Pa e sofre uma variação brusca da ordem de 10^3 a 10^4 Pa na região da transição vítrea.⁴⁰

A Tabela 7 mostra os valores dos módulos de armazenamento E' , para as temperaturas de -90, -70 e 30 °C,. Comparando-se as curvas do módulo de armazenamento das poliuretanas nas proporções 1,0:2,3, 1,0:2,0 e 1,0:1,8, nota-se que a curva correspondente a poliuretana 1,0:2,3 apresentam uma queda mais acentuada no valor do módulo E' na região de transição vítrea, enquanto para outras amostras o módulo de armazenamento diminui, mas com valor superior ao da poliuretana 1,0:2,3, uma possível explicação para este comportamento é o entrecruzamento entre as cadeias, uma vez que a poliuretana 1,0:2,3 apresenta menor proporção de NCO o que em baixas temperaturas facilitaria a aproximação das cadeias poliméricas, aumentando o módulo de armazenamento.

Tabela 7 - Valores dos módulos de armazenamento E' , para as temperaturas de -90, -70 e 30°C.

Amostras	E' (MPa) à - 90 °C	E' (MPa) à -70 °C	E' (MPa) à 30 °C
PU 1,0:2,3	1725	1295	0,5367
PU 1,0:2,0	1595	1414	1,289
PU 1,0:1,8	1183	1085	1,802
PU 1,0:1,0	2220	2134	184

A tabela 8 mostra os valores da temperatura de transição vítrea para as amostras de poliuretanas obtidas pelo pico de $\text{Tan } \delta$ das curvas de DMA, Figura 25.

Tabela 8 - Temperatura de transição vítrea (T_g) obtidas pelo pico de $\text{tan } \delta$ para as amostras de poliuretanas

Amostras	Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
PU 1,0:2,3	-14,9
PU 1,0:2,0	-9,8
PU 1,0:1,8	-9,0
PU 1,0:1,0	49,3

Através da Tabela 8, observa-se o aumento da temperatura de transição vítrea com o aumento da quantidade de isocianato em relação ao poliols. Esse comportamento pode estar relacionado ao fato de que o excesso de isocianato no polímero pode aumentar o grau de entrecruzamento entre os segmentos das moléculas, uma vez que o isocianato livre pode continuar reagindo com a ligação uretana, de acordo com a reação de formação de alofanatos.

O aumento da temperatura de transição vítrea com o aumento da quantidade de isocianato em relação à hidroxila também pode ser observado na literatura.^{44,45}

5.3 ENSAIOS MECÂNICOS DE TRAÇÃO

Objetivando conhecer as propriedades mecânicas dos materiais, ensaios de tração foram realizados para verificar a resistência das poliuretanas nas diferentes proporções adotadas.

As curvas de carga em função do alongamento, obtidas nos ensaios de tração com as poliuretanas, de maneira geral, apresentaram comportamento de acordo com a Figura 26.

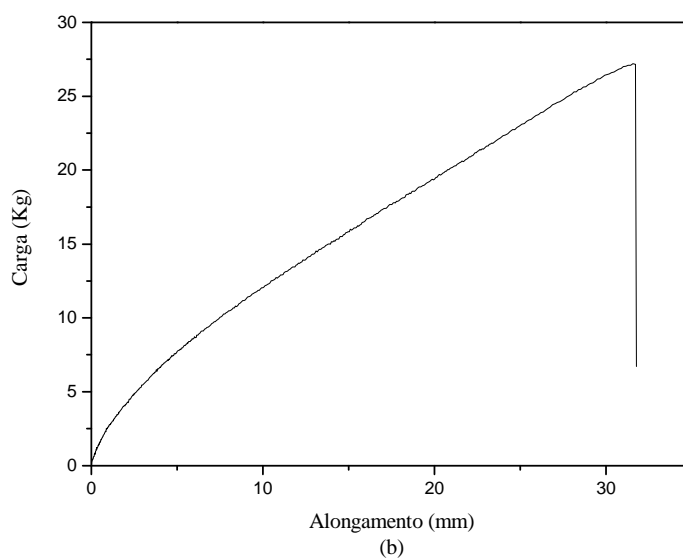
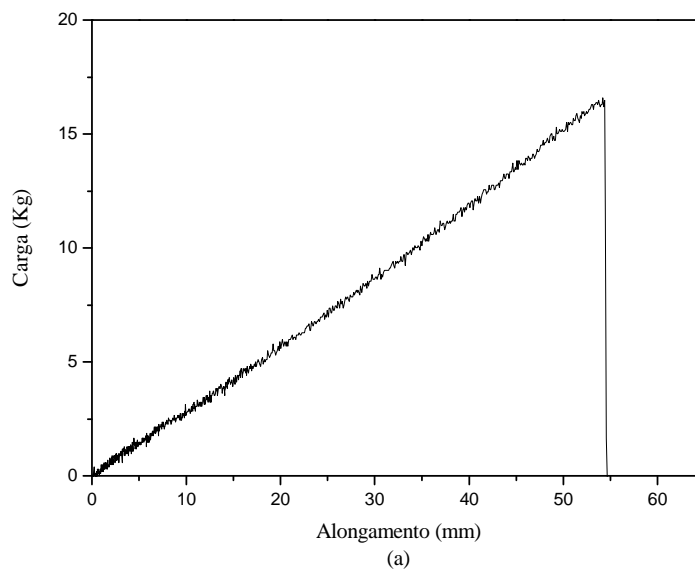


Figura 26 - Curva do ensaio de tração (a) para amostra da poliuretana 1,0:2,0 (b) para amostra de poliuretana 1,0:1,0

A Figura 26 demonstra que, sob tração, as poliuretanas apresentaram características de elastômeros, ou seja, observando-se uma região linear até a ruptura, deformação elástica. Os oito exemplares de cada amostra ensaiados geraram curvas semelhantes e os valores médios

encontrados para força na ruptura, resistência à tração na ruptura e alongamentos para as amostras de poliuretana estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Valores médios obtidos do ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões para as amostras PU 1,0:2,3; PU 1,0:2,0; PU 1,0:1,8; PU 1,0:1,0.

Amostras	Força na ruptura (N)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Alongamento na ruptura (mm)
PU 1,0:2,3	70,76 ± 4,99	3,72 ± 0,29	84,61 ± 5,90
PU 1,0:2,0	155,83 ± 9,11	8,13 ± 0,49	55,23 ± 3,57
PU 1,0:1,8	212,56 ± 24,50	11,07 ± 1,27	54,16 ± 5,70
PU 1,0:1,0	239,34 ± 24,88	12,47 ± 1,30	16,76 ± 2,78

Os valores de resistência à tração obtidos a partir dos ensaios mecânicos de carga em função do alongamento mostraram uma tendência em aumentar com o aumento da quantidade de NCO nas poliuretanas (Figura 27), onde os maiores valores para essa propriedade foram obtidos em ordem crescente, respectivamente, para as poliuretanas 1,0:2,3; 1,0: 2,0 e 1,0:1,8 pré-polímero e polioliol-120 e 1,0:1,0 pré-polímero e polioliol-280. Observou-se que o aumento na quantidade de isocianato presente na poliuretana ocasionou um aumento no valor de resistência à tração. Comportamento similar foi observado por Bajsic e colaboradores⁵⁰ e está relacionado ao efeito reforçante que a fase rígida (isocianato) apresenta sobre as características do material.

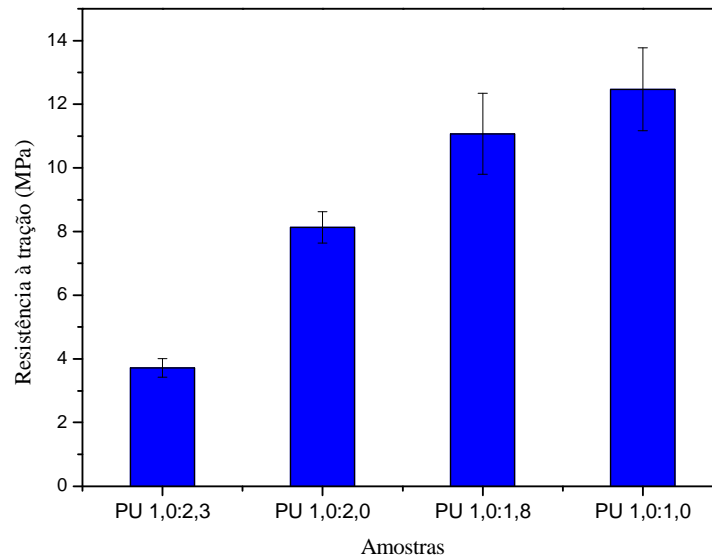


Figura 27 - Gráfico comparando os valores de resistência à tração nas diferentes amostras.

Com relação aos resultados de alongamento na ruptura (Figura 28) as poliuretanas nas proporções 1,0:2,0 e 1,0:1,8 foram similares, quando considerados os valores de desvio-padrão. Entretanto, observou-se uma tendência de redução no alongamento na ruptura com o aumento do percentual de isocianato presente nas poliuretanas. Resultado similar foi obtido por Lee e colaboradores⁵¹. Segundo esses autores, o aumento do percentual de segmentos rígidos (isocianato) torna o estiramento mais difícil, devido ao fato desses segmentos estarem unidos por interações do tipo ligações de hidrogênio. Essas interações dificultam o estiramento das cadeias, o que reduz o alongamento na ruptura.

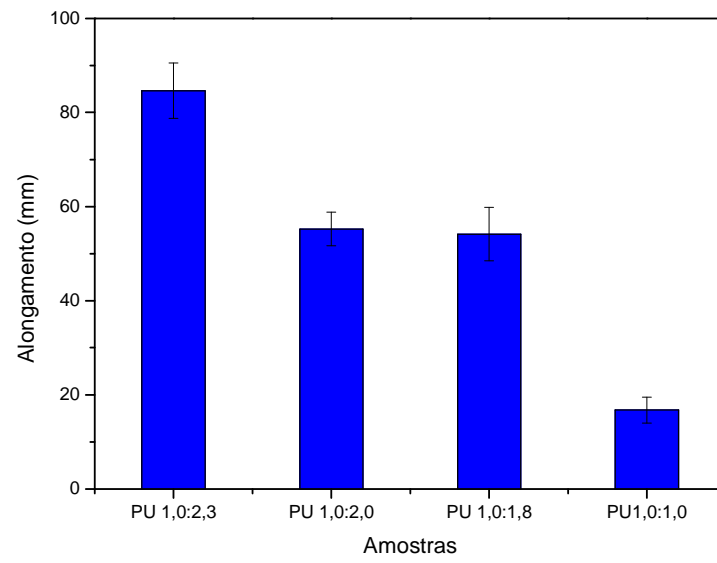


Figura 28 - Gráfico comparando os alongamentos nas diferentes amostras.

6. CONCLUSÃO

As curvas termogravimétricas mostram que as mudanças nas proporções pré-polímero/poliol e no polioliol alteraram os valores de perda de massa nos eventos de decomposição das poliuretanas. As poliuretanas apresentaram estabilidade térmica até 210 °C, demonstrando que em temperatura ambiente estes polímeros não apresentam possibilidade de sofrer decomposição térmica.

Os ensaios de análise dinâmico-mecânica mostraram que mudanças nas proporções pré-polímero/polioliol e no polioliol causam alterações nas propriedades viscoelásticas das poliuretanas, as temperaturas de transição vítrea foram dependentes da proporção no pré-polímero/polioliol adotada. O aumento de pré-polímero implicou em maiores valores de temperatura de transição vítrea. Os resultados obtidos indicam que numa faixa de temperatura de 20 a 40 °C, as poliuretanas irão manter o mesmo comportamento.

Os ensaios mecânico de resistência à tração mostraram que o aumento do pré-polímero leva a um aumento da resistência à tração, por outro lado, diminui o alongamento na ruptura.

O aumento do pré-polímero nas proporções pré-polímero/polioliol aumentou as propriedades mecânicas do material, porém, esta relação não se observou nos estudos de cinética de decomposição, visto que as poliuretanas na relação estequiométrica apresentaram maiores energias de ativação para se decompor, este fato pode ser explicado pelo menor estabilidade das ligações alofanatos em altas temperaturas.

Os polímeros estudados deste trabalho vão de encontro aos anseios atuais, pois são obtidos de matéria-prima de fonte renovável, e apresentam potencial aplicação na área de biomateriais, onde os resultados obtidos servirão de base para posteriores estudos de bioengenharia e que tipo de aplicação mais convém para o material.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) SAUNDERS, J. H.; FRISH, K. C. **Polyurethanes: chemistry and technology**. New York: John Wiley, 1962. part I. 368 p.
- 2) OERTEL, G. **Polyurethane Handbook**. Munich: Hanser Publishers, 1985. 626 p.
- 3) VILAR, W. D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria Técnica, 1993. 203 p.
- 4) PENCZEK, P.; FRISCH, K. C.; SZCZEPANIAK, B.; RUDNIK, E. Synthesis and properties of liquid crystalline polyurethanes. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 31, n. 5, p. 1211 – 1220, 1993.
- 5) YANG, J.; WINNIK, M. A.; YLITALO, D.; DEVOE R. J. Polyurethane-polyacrylate interpenetrating networks. 1. preparation and morphology. **Macromolecules**, v. 29, n. 22, p. 7047-7054, 1996.
- 6) TIEN, Y. I.; WEI, K. H. The effect of nano-sized silicate layers from montmorillonite on glass transition, dynamic mechanical, and thermal degradation properties of segmented polyurethane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, n. 7, p. 1741-1748, 2002.
- 7) NARINE, S. S.; KONG, X.; BOUZIDI, L.; SPORNS, P. Physical properties of polyurethane produced from polyols from seed oils: I. elastomers. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 1, p. 55-63, 2007.
- 8) QUÍMICA e Tecnologia dos Poliuretanos. Disponível em: <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em: 12 dez. 2009.
- 9) MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa, 2001. 350 p.
- 10) OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1086-1091, 2006.

- 11) PLEPIS, A. M. G. **Caracterização térmica e viscoelástica de resinas poliuretanas derivadas de óleo de mamona**. 1991. 155 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1991.
- 12) CHIERICE, G. O.; POLITO, W. L. **Processos de síntese de prépolímero e Polioli necessários a preparação de formulações poliuretânicas adequadas ao bloqueio de pressurização de cabos telefônicos**. BR n. PI 8504881, 01 out. 1985.
- 13) ROCCO LAHR, F. A.; DIAS, F. M. Alternative castor oil-based polyurethane adhesive used in the production of plywood. **Materials Research**, v. 7, n. 3, p. 413-420, 2004.
- 14) ALTAFIM, R. A. C.; MURAKAMI, C. R.; CLARO NETO, S.; ARAÚJO, L. C. R.; CHIERICE, G. O. The effects of fillers on polyurethane resin-based electrical insulators. **Materials Research**, v. 6, n. 2, p. 187-191, 2003.
- 15) CALIXTO, C. M. F.; MENDES, R. K.; OLIVERIA, A. C.; RAMOS, L. A.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Development of graphite-polymer composites as electrode materials. **Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 109-114, 2007.
- 16) SILVA, R. V.; SPINELLI, D.; BOSE FILHO, W. W.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O.; TARPANI, J. R. Fracture toughness of natural fibers/castor oil polyurethane composites. **Composites Science and technology**, v. 66, p. 1328-1335, 2006.
- 17) ALMEIDA, A. E. F. S.; FERREIRA, O. P. Poliuretana derivada de óleos vegetais exposta ao intemperismo artificial. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, p. 252-256, 2006.
- 18) ALVES, W. F.; KANDA, D. H. F.; MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A.; MATTOSO, L. H. C. Preparation and characterization of castor oil-based polyurethane/poly(o-methoxyaniline) blend film. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 706-709, 2007.
- 19) CLARO NETO, S. **Caracterização físico-química de um poliuretano derivado do óleo de mamona utilizado para implantes ósseos**. 1996. 127 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.
- 20) ZDRAHALA, R. J.; ZDRAHALA, I. J. Biomedical applications of polyurethanes: a review of past promises, present realities, and a vibrant future. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 14, p. 67-90, 1999..
- 21) GOGOLEWSKI, S. Selected topics in biomedical polyurethanes. A review. **Colloid & Polymer Science**, v. 267, n. 9, p. 757-785, 1989.

- 22) ARAUJO, L. C. R. D. **Caracterização química, térmica e mecânica de poliuretanas elastoméricas baseadas em materiais oleoquímicos**. 1992. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.
- 23) OHARA, G. H.; KOJIMA, K. E.; ROSSI, J. C. Estudo experimental da biocompatibilidade do polímero poliuretano da mamona implantada intra-óssea e intra-articular em coelhos. **Acta Ortopédica Brasileira**, v. 3, n. 2, p. 62-68, 1995.
- 24) IGNÁCIO, H.; MAZZE, N.; BARBIERI, C. H.; CHIERICE, G. O. Utilização da poliuretana da mamona nas formas compacta e porosa no preenchimento de falha óssea: estudo experimental em cães. **Revista Brasileira Ortopédica**, v. 37, n. 5, p. 184-194, 2002.
- 25) KUHNNEN, R. B. **Avaliação do comportamento citológico in vitro do polímero poliuretano de mamona (Ricinus comunis)**. 2001. 103 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- 26) DONTOS, A. C. **“Fio Lifting Biológico” (fio serrilhado de poliuretana do óleo de mamona) Avaliação de sua biocompatibilidade e eficácia no rejuvenescimento facial**. 2005. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, São Carlos, 2005.
- 27) IGNÁCIO, H. **Utilização do cimento derivado do polímero da mamona no preenchimento de falha óssea. Estudo experimental em coelhos**. 1996. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 1996.
- 28) VIANNA, D. L. **Estudo comparativo da resistência mecânica da poliuretana derivada de óleo de vegetal submetida à ensaios de tração**. 1997. 67 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto e São Carlos, 1997.
- 29) FONSECA, M. C. R **Ensaio mecânico de tração de uma poliuretana elastomérica derivada do óleo de mamona para uso em implante tendinoso**. 1997. 84 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto e São Carlos, 1997.
- 30) ERENO, D. Próteses de mamona. **Revista Pesquisa FAPESP**, n. 12, p. 66, 2003.

- 31) SILVERSTAIN, R. M.; WEBSTER, F. X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 460 p.
- 32) CANEVAROLO, J.; SEBASTIÃO, V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. 355 p.
- 33) MACKENZIE, R. C. Nomenclature in thermal analysis. **Termochimica Acta**, v. 28, n. 1, p. 1-6, 1979.
- 34) WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. 3. ed. New York: Willey, 1986. 810 p.
- 35) CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A influência de fatores experimentais nos resultados de análises termogravimétricas. **Química Nova**, v. 18, p. 305-308, 1995.
- 36) FLYNN, J. H.; WALL, L. A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetry data. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters**, v. 4, n. 5, p. 323-328, 1966.
- 37) FLYNN, J. H.; WALL, L. A. General treatment of the thermogravimetry of polymers. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, v. 70A, n. 6, p. 487, 1966.
- 38) OZAWA, T. Kinetic analysis of derivate curves in thermal analysis. **Journal Thermal Analysis**, v. 2, n. 3, p. 301-302, 1970.
- 39) ESTIMATION of Polymer Lifetime by TGA Decomposition Kinetics. Thermal Analysis Application Brief, n. TA-125A. Disponível em: < <http://www.tainst.com>>. Acesso em: 10 fev. 2009.
- 40) CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.
- 41) MURAYAMA, T. **Dynamical mechanical analysis of polymeric material**. Amsterdam: Elsevier, 1978. 231 p.
- 42) GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. D. **Ensaio dos materiais**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2000. 245 p.

- 43) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS: Standard test method for tensile properties of plastics. Philadelphia: ASTM, 2003. D638-03
- 44) PETROVIC, Z. S.; FAJNIK, D. Preparation and properties of castor oil-based polyurethanes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, n. 1, p. 1031-1040, 1984.
- 45) HUANG, J.; ZHANG, L. Effects of NCO/OH molar ratio on structure and properties of graft-interpenetrating polymer networks from polyurethane and nitrolignin. **Polymer**, v. 43, p. 2287-2294, 2002.
- 46) JAVNI, I.; PETROVIC, Z. S.; GUO, A.; FULLER, R. Thermal stability of polyurethanes based on vegetable oils. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 77, p. 1723-1734, 2000.
- 47) NARINE, S. S.; KONG, X.; BOUZIDI, L.; SPORNS, P. Physical properties of polyurethane produced from polyols from seed oils: II. foams. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 1, p. 65-72, 2007.
- 48) GRASSIE, N.; ZULFIQAR, M. Thermal degradation of the polyurethane from 1,4-butanediol and methylene bis(4-phenyl isocyanate). **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, v. 16, n. 6, p. 1563-1574, 1978.
- 49) RAVEY, M.; PEARCE, E. M. Flexible polyurethane foam. I. Thermal decomposition of a polyether-based, water-blown commercial type of flexible polyurethane foam. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 63, n. 1, p. 47-74, 1997.
- 50) BAJŠIĆ, E. G.; REK, V.; SENDIJAREVIĆ, A.; SENDIJAREVIĆ, V.; FRISCH, K.C.; The effect of different molecular weight of soft segments in polyurethanes on photooxidative stability. **Polymer Degradation and Stability**, v. 52, p. 223-233, 1996.
- 51) LEE, B. S.; CHUN, B. C.; CHUNG, Y. C.; SUL, K. I.; CHO, J. W. Structure and thermomechanical properties of polyurethane block copolymers with shape memory effect. **Macromolecules**, v. 34, p. 6431-6437, 2001.