



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA À BASE DE POLIÓIS DE ÓLEO DE MAMONA ETOXILADO

Dissertação de Mestrado

Campinas 2007

Vinicius Serves

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Isabel Felisberti

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Maria Isabel Felisberti (Orientadora) – IQ/UNICAMP

Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli – IQ/UNICAMP

Prof^ª. Dr^ª. Eliana Aparecida de Rezende Duek – PUC - Sorocaba/SP

Prof. Dr. Pedro Onofre Volpe (1^º suplente)

Prof^ª. Dr^ª. Maria Isabel Felisberti (Presidente da Banca)

Dedico este trabalho a meus pais que com amor e dedicação me formaram
para lutar pelos meus sonhos.

“Ideals are like stars: you will not succeed in touching them with your hands, but like the seafaring man on the ocean desert of waters, you choose them as your guides, and following them, you reach your destiny”

Carl Schurtz (1829 – 1906)

AGRADECIMENTOS

- À Bel, que a mais há dez anos me dá orientação, confiança e principalmente oportunidades.
- À Helô (minha esposa) que teve a paciência de escutar tantas vezes sobre este trabalho
- À Rosângela pela grande ajuda e dedicação na etapa de preparação das espumas
- Ao pessoal do lab. I-102, que apesar da pouca convivência sempre me ajudaram quando necessário.
- Ao Daniel da microscopia eletrônica pelas análises
- À Diva por me ajudar com as análises de DMA.
- À Oxiteno e principalmente o Paulo Kunioshi que me deram a oportunidade de iniciar este trabalho e me forneceram os polióis
- À DOW Química, que me deu a oportunidade de terminar este trabalho
- Ao pessoal da Degussa Goldschmidt que me ajudou com os aditivos para síntese das espumas
- Ao pessoal da Brenntag que me forneceu o TDI para as sínteses
- Ao CNPq pela ajuda financeira ao projeto
- À todos aqueles que, por um lapso de memória não foram mencionados, me ajudaram de alguma forma com este trabalho

CURRICULUM VITAE

Vinicius Serves

vserve@dow.com

Formação

1994 – 1996 Colégio Técnico da UNICAMP Campinas - SP

Técnico em Plásticos

1996 – 2000 UNICAMP Campinas - SP

Bacharelado em Química Tecnológica

2003 - UNICAMP Campinas - SP

Mestrado em Físico-Química

Experiência profissional

1997 – 1997 Instituto de Química da UNICAMP Campinas - SP

Estagiário - Técnico de laboratório

Suporte técnico aos pesquisadores do laboratório de polímeros do Instituto de Química da UNICAMP, realização de análises físico-químicas, pesquisas bibliográficas e elaboração de relatórios técnicos.

2000 - 2000 Dow Corning/UNICAMP Hortolândia - SP

Estágio - Projeto em Química Aplicada e Industrial

Estudo da deposição de filmes de silicone em cabelos por microscopia eletrônica de varredura, resultando em um artigo científico interno da Dow Corning, já apresentado em congressos de cosmetologia.

2000 - 2000

Elida Gibbs

Vinhedo - SP

Estágio - Desenvolvimento de Processos

Desenvolvimento de novos processos para manufatura de cosméticos, análise e resolução de problemas relacionados a processos de produção de xampus, cremes dentais e desodorantes, melhoria de processo.

2001 – 2002

Oxiten Indústria e Comércio S/A

São Paulo - SP

Trainee

Desenvolvimento de Projetos nas áreas de pesquisa e desenvolvimento, vendas, marketing e desenvolvimento de novos negócios.

2002 – 2005

Oxiten Indústria e Comércio S/A

Mauá - SP

Pesquisador – Resinas/Construção Civil

Desenvolvimento e prospecção de novos produtos e aplicações, pesquisa bibliográfica, participação em feiras, congressos e órgão de classe, suporte técnico a clientes e áreas internas da empresa, visitas a clientes, estudo de viabilidade técnico/econômica de produtos e de mercado.

2005 – 2006

Oxiten Indústria e Comércio S/A

Mauá - SP

Pesquisador – Agroquímicos

Desenvolvimento e prospecção de novos produtos e aplicações, pesquisa bibliográfica, participação em feiras, congressos e órgão de classe, suporte

técnico a clientes e áreas internas da empresa, visitas a clientes, estudo de viabilidade técnico/econômica de produtos e de mercado.

2006 -

Dow Brasil S/A

São Paulo - SP

TS&D - Polyurethanes

Desenvolvimento e prospecção de novos produtos e aplicações, pesquisa bibliográfica, participação em feiras, congressos, suporte técnico a clientes e áreas internas da empresa, visitas a clientes, participação de projetos globais, implementação de projetos no Brasil e América Latina.

Trabalhos científicos

Trabalhos Científicos:

Serves, V. e Felisberti, M. I. em *Blendas de Poli(estireno) e Poli(estireno-co-metacrilato de metila)*. Trabalho apresentado no: VII Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 1999 e V Congresso Brasileiro de Polímeros, 1999.

Serves, V. e Felisberti, M. I. em *Estudo de Miscibilidade em Blendas de PS/P(S-co-MMA) por Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)*, Trabalho de Iniciação Científica SAE – UNICAMP, 2000.

Gomes, A. e Serves, V. em *Estudo da Deposição de Filmes de Silicone em Cabelos por Microscopia Eletrônica*, artigo interno Dow Corning do Brasil 2000.

Serves, V. e Felisberti, M. I. em *Caracterização de Espumas Flexíveis de Poliuretano*, Trabalho apresentado no: VIII Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005.

Cursos, Congressos e Feiras:

- Curso de Investimento na Industria do Petróleo – IBP – 2001
- Curso de Liderança Situacional - Brinberg – 2005
- Curso de formulação em tintas da FSCT – Chicago/EUA 2004
- Participação da feira de compósitos JEC 2003 em Paris /França
- Participação do congresso e feira da FSCT – Coatings Expo 2004 em Chicago/EUA
- Participação dos congressos e feira (expositor) ABRAFATI 2003 e 2005

Idiomas

Inglês – Escrita, fala e conversação fluentes.

Espanhol – nível intermediário.

RESUMO

Poliuretanas são polímeros formados pela reação entre álcoois e isocianatos multifuncionais. As poliuretanas são muito utilizadas na produção de espumas, nas quais o agente expensor da reação em geral é o CO₂, formado pela reação entre os isocianatos multifuncionais e a água inserida na formulação. O objetivo deste trabalho foi o estudo das propriedades de espumas flexíveis de poliuretana sintetizadas a partir de tolueno diisocianato (TDI) e polióis à base de óleo de mamona modificado com diversas concentrações de óxido de etileno (15, 25, 36, 40 e 54 mols). Para tanto foram preparadas formulações que diferiam entre si apenas pelo óleo de mamona etoxilado, as quais foram caracterizadas por DSC, DMA, SEM, ensaio-mecânico de tração e TGA. A inserção de grupos etoxilados no óleo de mamona torna o poliól mais hidrofílico e esta característica é acentuada com o aumento do número de mol de grupos etoxila inseridos no óleo de mamona. Como resultado as espumas apresentam tamanho de células crescentes com o aumento do teor de óxido de etileno no poliól. O óleo de mamona etoxilado, por apresentar composição complexa, leva a espumas que apresentam heterogeneidade de composição e irregularidade nos tamanhos de células. Em geral, isto acarreta uma perda de propriedades mecânicas em relação as espumas produzidas com o poliól comercial, que tem composição definida e polidispersidade baixa.

ABSTRACT

Polyurethanes are polymers formed by the reaction of a multifunctional alcohol and isocyanates. Polyurethanes are commonly used in the production of foams; CO₂, formed by the reaction between multifunctional isocyanates and water content in the formulation, is generally used as foaming agent. The aim of this work was the study of flexible polyurethane foams, prepared by reacting toluene diisocyanate (TDI) and polyols based on ethoxylated castor oil modified with different amounts of ethylene oxide (15, 25, 36, 40 e 54 mols). The formulations were characterized by DSC, DMA, SEM, stress-strain mechanical analysis and TGA. The castor oil polyol became more hydrophilic when increasing the amount of ethylene oxide in its molecule. Higher levels of ethylene oxide in the castor oil backbone resulted in increasing foam cell sizes. Ethoxylated castor oil presents complex composition, the foams made with these polyols presented heterogeneity on its composition and irregular cell sizes. Generally, this fact resulted in decreasing foam mechanical properties, when compared with foams produced with commercial polyols that present defined composition and low polydispersity.

ABREVIACÕES

ΔC_p – Variação da capacidade calorífica

ΔL – Largura de Transição

γ - Tensão superficial

ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química

ASTM – American Standard and Test Method

CFC – Clorofluorcarbono

CG-MS – Cromatografia gasosa acoplada a um espectrometro de massas

DMA – Do inglês “análise dinâmico mecânica

DSC – Do inglês “calorimetria diferencial de varredura”

DTG – Derivada da perda de massa por temperatura

E' – Módulo de armazenamento

E'' – Módulo de Perda

GPC – Do inglês “cromatografia de permeação em gel”

GPO – Glicerina propoxilada e etoxilada com 8% de óxido de etileno em massa (adição aleatória)

Hz – Hertz

IPN – Do inglês “rede polimérica interpenetrante”

MDI – 4,4'-difenilmetano diisocianato

\overline{M}_n – Massa molar numérica média

\overline{M}_w – Massa molar ponderada média

\overline{M}_z – Massa molar viscosimétrica média

$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ – Polidispersidade

NCO – Grupo isocianato

PO – óxido de propileno

PU – poliuretano

R15 – Óleo de mamona etoxilado com 15 mols de óxido de etileno

R36 – Óleo de mamona etoxilado com 36 mols de óxido de etileno

R40 – Óleo de mamona etoxilado com 40 mols de óxido de etileno

R54 – Óleo de mamona etoxilado com 54 mols de óxido de etileno

RH 25 – Óleo de mamona hidrogenado etoxilado com 25 mol de óxido de etileno

SEM – Do inglês “Microscopia Eletrônica de Varredura”

$\tan \delta$ – Fator de Perda

TDI – Tolueno diisocianato (todos os isômeros)

TDI 80:20 - Tolueno diisocianato, 80% isômero 2,4 e 20% de 2,6

TGA – Do inglês “análise termogravimétrica”

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

THF – Tetrahidrofurano

VOC – Do inglês “composto orgânico volátil”

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Taxa de reação do grupo isocianato com diferentes grupos químicos na presença e ausência de algumas classes de catalisadores	7
Tabela 2: Produção mundial de óleo de mamona.....	17
Tabela 3: Polióis utilizados no estudo das espumas flexíveis de poliuretana.....	27
Tabela 4: Reagentes utilizados para a preparação das espumas estudadas neste trabalho.....	28
Tabela 5: Formulações das espumas estudadas neste trabalho.....	31
Tabela 6: Massas molares calculadas através do índice de hidroxila e obtidas por GPC para todos os polióis.....	35
Tabela 7: Temperatura de transição vítrea (T_g), largura de transição vítrea (ΔL) e variação de capacidade calorífica (ΔC_p) para as espumas.....	43
Tabela 8: Temperaturas correspondentes às transições determinadas por DMA (curva de E' e E'') e DSC.....	54
Tabela 9: Propriedades mecânicas de tração das espumas.....	56
Tabela 10: Temperatura e variação de massa para os processos térmicos observados para as espumas sintetizadas com os polióis indicados na primeira coluna da tabela.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição do consumo mundial de poliuretanas por região em 2002 [5].....	2
Figura 2: Consumo mundial de poliuretanas por segmento em 2001.....	3
Figura 3: Segmentação de consumo de poliuretanas no Brasil em 2003.....	4
Figura 4: Principais reações químicas envolvidas na formação de uma espuma de poliuretana [2 e 3]. Na Figura os reagentes possuem funcionalidade 1, mas para formação da poliuretana essa funcionalidade deve ser maior.....	6
Figura 5: A – micrografia da estrutura com células abertas de uma espuma flexível de poliuretana; B – representação esquemática da estrutura celular; c - espuma feita com alto teor de água; d – espuma feita com baixo teor de água; e – esfera de poluréia; f – fase contínua; g – domínio rígidos.....	12
Figura 6: Esquema de morfologia de espuma flexível. Espuma sintetizada com excesso de TDI e poliól a base de óxido de propileno.....	14
Figura 7: Estruturas macro e microscópicas encontradas em uma espuma flexível de poliuretana [23]. A partícula de copolímero descrita é normalmente formada pela polimerização em emulsão de estireno, acrilonitrila ou monômero acrílico, em poliól.....	15
Figura 8: Estrutura genérica de um glicerídeo, onde R_1 , R_2 e R_3 são hidrogênio ou pelo menos um ácido grax.....	18

Figura 9: Estrutura dos ácidos graxos que compõem o glicerídeo do óleo de mamona.....	19
Figura 10: Estrutura padrão de um óleo de mamona etoxilado com n mols de óxido de etileno. Nesta estrutura é mostrado apenas a etoxilação em um dos ácidos ricinoleicos do glicerídeo.....	22
Figura 11: Exemplo de diglicerídeo etoxilado, para o qual a etoxilação (negrito) ocorreu entre a ligação do glicerol e do ácido graxo (ligação éster).....	23
Figura 12: Distribuição de artigos por assunto com a palavra chave óleo de mamona etoxilado, pesquisa realizada no site do Scienfinder em janeiro de 2007.....	24
Figura 13: Curvas de DSC dos polióis empregados na síntese das espumas de poliuretana.....	37
Figura 14: Curvas de DSC para as espumas formuladas com os polióis a base de óleo de mamona etoxilado e glicerina propoxilada/etoxilada.....	41
Figura 15: Correlação da Tg com a massa molar dos polióis, para as espumas de poliuretana caracterizadas.....	44
Figura 16: Micrografias eletrônicas de varredura das espumas obtidas a partir dos polióis a base de óleo de mamona com massas molares iguais a (A) 1987, (B) 2334, (C) 2664, (D) 2807, (E) 3209 g/mol, e (F) do políol a base de glicerina propoxilada/etoxilada de massa molar 3090 g/mol. Com exceção da micrografia A, todas foram obtidas em ângulo de 55°.....	47
Figura 17: Curvas de Log E' x temperatura para as espumas a obtidas de polióis a base de óleo de mamona etoxilado.....	51

Figura 18: Curvas de Log E'' x temperatura para as espumas a obtidas de polióis a base de óleo de mamona etoxilado.....	52
Figura 19: Curvas de Log Tan δ x temperatura para as espumas a obtidas de polióis a base de óleo de mamona etoxilado.....	53
Figura 20: Modelos hipotéticos para as redes moleculares das espumas. Na figura 20A observa-se o modelo para a espuma a base de poliól de glicerina propoxilada/etoxilada na Figura 20B observa-se descontinuidades da rede causadas pelas espécies diferentes no poliól a base de óleo de mamona etoxilado.....	59
Figura 21: Curvas termogravimétricas para as espumas sintetizadas com os polióis a base de óleo de mamona etoxilado e com glicerina propoxilada e etoxilada. Os experimentos foram feitos sob atmosfera de argônio.....	62
Figura 22: Curvas de derivada de perda de massa por temperatura das espumas.....	65

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. HISTÓRICO	1
1.2. A POLIURETANA NO MUNDO.....	2
1.3. A QUÍMICA DA POLIURETANA.....	4
1.4. POLIÓIS	7
1.5. MICROESTRUTURA DE ESPUMAS FLEXÍVEIS DE POLIURETANA.....	9
1.6. ÓLEO DE MAMONA	16
1.7. ÓLEO DE MAMONA ETOXILADO	21
2. OBJETIVO	25
3. EXPERIMENTAL	26
3.1. PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIURETANA	26
3.1.1. <i>Materiais Utilizados</i>	26
3.1.2. <i>Obtenção das Espumas</i>	29
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES E DAS ESPUMAS DE POLIURETANA... 32	
3.2.1. <i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	32
3.2.2. <i>Índice de Hidroxila</i>	32
3.2.3. <i>Carolimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	32
3.2.3. <i>Análise Dinâmico Mecânica (DMA)</i>	33
3.2.4. <i>Termogravimetria</i>	34
3.2.5. <i>Ensaio Mecânico de Tração</i>	34
3.2.6. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)</i>	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. Caracterização dos Polióis.....	35
4.1.1. <i>Cromatografia de Permeação em Gel - GPC</i>	35
4.1.2. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC - Polióis</i>	36
4.2. COMPORTAMENTO DAS ESPUMAS.....	38
4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS ESPUMAS.....	41
4.3.1. <i>Calorimetria Diferencia de Varredura – DSC - Espumas</i>	41
4.3.2. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM</i>	45
4.3.3. <i>Análise Dinâmico Mecânica - DMA</i>	48
4.3.4. <i>Ensaio Mecânico de Tração</i>	55
4.3.5. <i>Análise Termogravimétrica – TGA</i>	60
6. CONCLUSÕES.....	68
7. BIBLIOGRAFIA.....	69

1. INTRODUÇÃO

1.1. *Histórico*

A química da uretana data de 1849, quando Wurtz e Hofmann relataram pela primeira vez a reação entre um isocianato e um composto contendo grupo hidroxila. [1]

O desenvolvimento comercial das poliuretanas (PU's) começou na Alemanha no final da década de 30 com Otto Bayer, em 1937, tornando-se uma fantástica história de sucesso e um negócio de muitos bilhões de dólares no mundo atual [2]. Entretanto o crescimento do mercado para o PU foi retardado pela Segunda Guerra Mundial [3]. Os primeiros produtos comerciais foram o *Igamid U* e o *Perlon U*. A tecnologia básica para a produção comercial de espumas a base de poliól poliéster foi desenvolvida em Leverkusen de 1952 a 1954 [3].

Polióis poliéteres foram inicialmente introduzidos em 1957. Por causa de suas vantagens técnicas, bem como comerciais, estes novos polióis ganharam rapidamente a preferência do mercado de PU [3]. Durante os anos 60, o uso de clorofluorcarbonos (CFC's) como agentes de expansão das espumas rígidas resultou no grande emprego destas em isolamento térmico. Na década de 70, as espumas semi-flexíveis e semi-rígidas revestidas com materiais termoplásticos foram largamente usadas na indústria automotiva. Nos anos 80, a moldagem por injeção e reação (RIM) ganhou importância comercial, dando ímpeto aos estudos das relações entre estrutura molecular e propriedades macroscópicas dos PU's [2]. Os anos 90 e o início do novo milênio trouxeram a preocupação com o meio-ambiente, a substituição dos

CFC's, considerados danosos a camada de ozônio, a preocupação com compostos orgânico voláteis (VOC's) e as pesquisas em materiais poliméricos biodegradáveis e com base em fonte renováveis[2].

1.2. A Poliuretana no Mundo

A proposta original para poliuretanas era a sua utilização como um material substituto às fibras de *nylon* (poliamida), mas seu maior sucesso foi alcançado na forma de espumas [4]. Em 2004 o consumo mundial de poliuretana foi de aproximadamente 10 milhões de toneladas, com uma previsão de atingir 11,6 milhões de toneladas em 2006 [5]. A aceitação deste produto pode ser atribuída às excelentes propriedades a um custo razoável e um processo de produção fácil e simples de ser controlado. A Figura 1 apresenta a distribuição de consumo mundial de poliuretana por região em 2002.

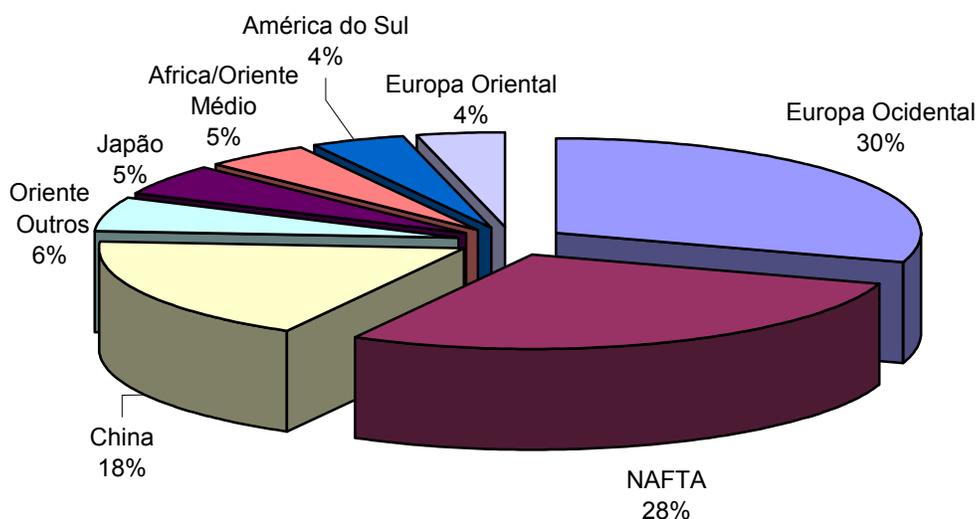


Figura 1: Distribuição do consumo mundial de poliuretanas por região em 2002 (NAFTA – *North American Free Trade Agreement* – EUA, México, Canadá) [5].

A distribuição de aplicação de poliuretanas no mundo em 2001 é apresentada na Figura 2 [5].

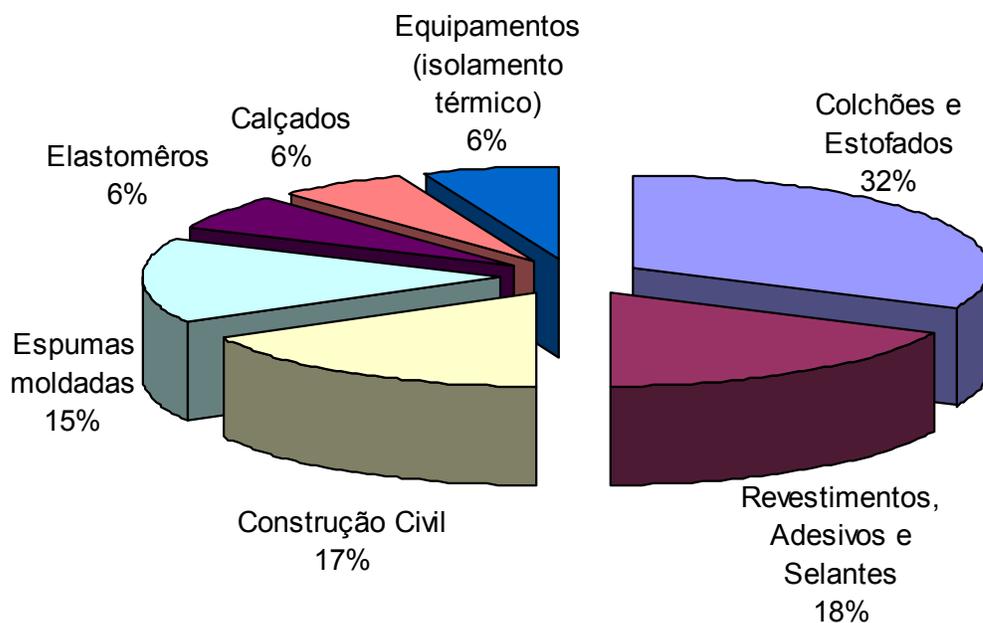


Figura 2: Consumo mundial de poliuretanas por segmento em 2001 [5].

De acordo com a Comissão Setorial de Poliuretanos da ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química) o consumo brasileiro de poliuretanas em 2003 foi de aproximadamente 255 mil toneladas, distribuídas conforme o gráfico da Figura 3.

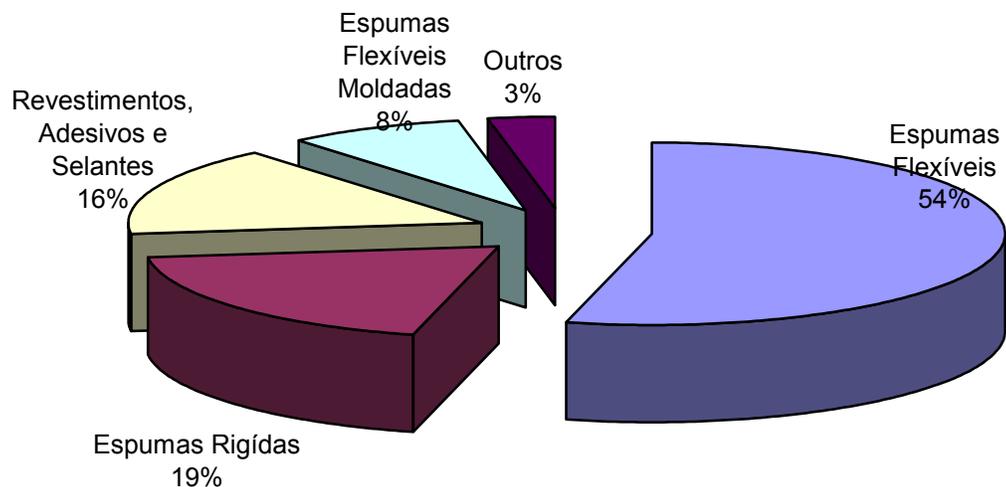


Figura 3: Segmentação de consumo de poliuretanas no Brasil em 2003 [6].

1.3. A Química da Poliuretana

A química da poliuretana é regida pela polimerização em condensação. Nesta policondensação uma série de reações pode ocorrer simultaneamente até a formação do polímero final.

As substâncias-chave para esta química são os isocianatos de funcionalidade maior do que 1, que são normalmente chamados de poliisocianatos. A estrutura de um isocianato de funcionalidade 1 é representada no esquema (1). A reatividade do grupo isocianato é bastante influenciada pelo caráter positivo do átomo de carbono entre as duas ligações π do grupo isocianato. O caráter positivo do átomo de carbono se torna evidente quando se observa as estruturas de ressonância do grupo isocianato, que indicam como os substituintes ligados ao grupo influenciam a reatividade do mesmo. A carga negativa pode ser deslocalizada no grupo R, representado no esquema (1), se R for um grupo aromático. Isto explica a alta reatividade de isocianatos aromáticos em relação a alifáticos, tal como o tolueno

diisocianato (TDI), muito utilizado industrialmente e escolhido para ser utilizado neste trabalho [2, 3].



Esquema 1: Estrutura de ressonância envolvendo o grupo isocianato.

Os compostos contendo hidroxilas são os mais importantes reagentes para os isocianatos, sendo normalmente chamados de polióis. Eles são adicionados em condições controladas aos isocianatos, formando ésteres do ácido carbâmico. O nome trivial uretana que é utilizado pelos compostos do etil-carbamato, deram a toda química da poliuretana seu nome: poliisocianato e polióis formam poliuretanas. Na Figura 4 são representadas as principais reações envolvidas na formação de uma espuma de poliuretana.

Aminas primárias e secundárias (amonia, hidrazina, aminas aromáticas e alifáticas primárias e secundárias) com seu caráter nucleofílico, reagem vigorosamente com isocianatos, formando poliuréias. Apesar das duas reações anteriores (grupos aminas com isocianatos e hidroxilas com isocianatos) serem de grande importância para a polimerização, existe ainda uma terceira reação de grande importância, a reação de isocianato com água resultando em um ácido carbâmico, que por possuir baixa estabilidade se dissocia em dióxido de carbono e a amina correspondente. Esta amina reage imediatamente com o isocianato presente no meio reacional, como descrito anteriormente, formando uma uréia simétrica. O dióxido de carbono formado age como agente expensor durante o processo de polimerização [1, 2].

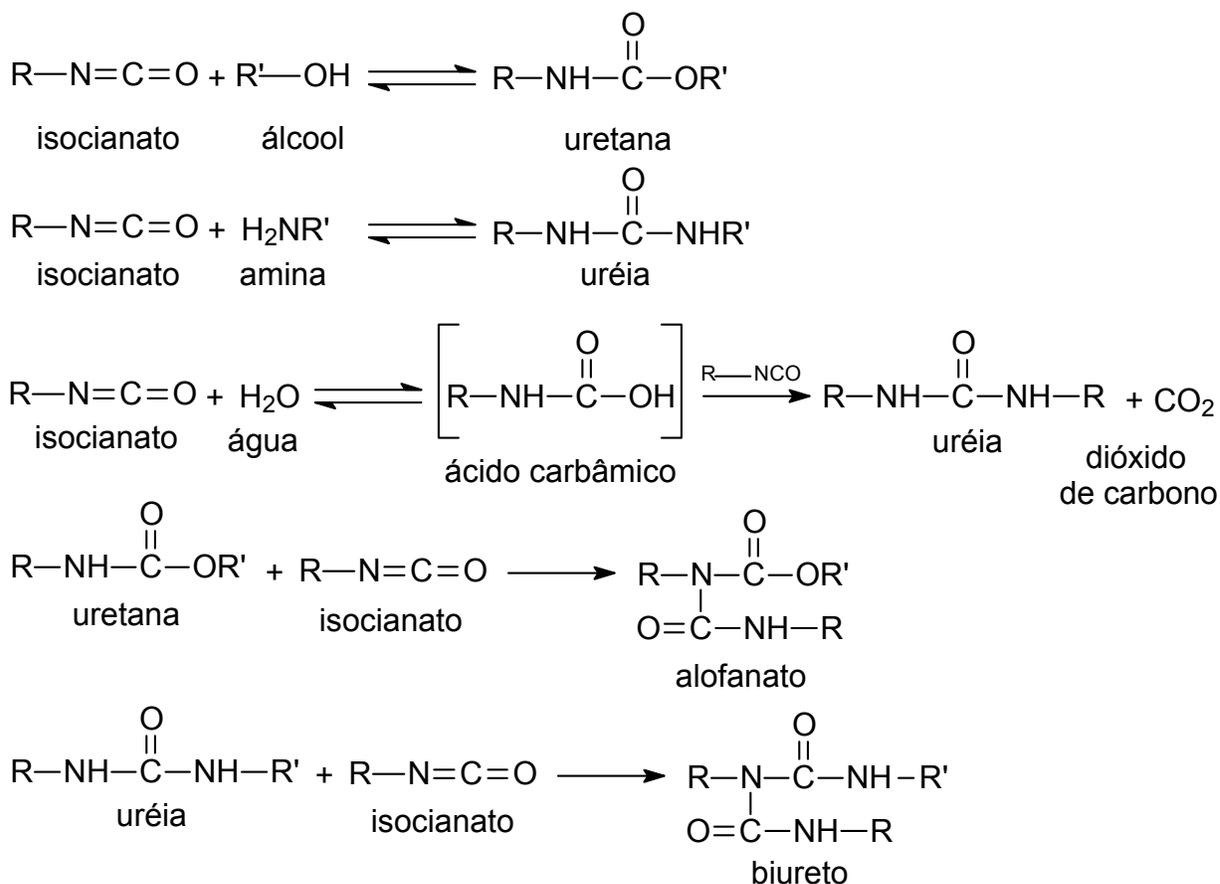


Figura 4: Principais reações químicas envolvidas na formação de uma espuma de poliuretana [2 e 3]. Na Figura os reagentes possuem funcionalidade 1, mas para formação da poliuretana essa funcionalidade deve ser maior.

As reações dos ésteres de carbamato e uréias formadas com isocianato dão origem aos alofanatos e biuretos, respectivamente. Esses compostos possuem grande importância nas propriedades mecânicas de poliuretanas, pois são grupos que inserem reticulações na estrutura do polímero. [3].

Na Tabela 1, são apresentadas informações sobre a taxa relativa de reações entre grupos isocianatos com os principais compostos contendo hidrogênios ativos, normalmente utilizados na formação de uma poliuretana. A Tabela contém, ainda, informações sobre a influência de catalisadores neste mesmo parâmetro. Neste trabalho foram utilizados catalisadores à base de amina e organo-metálico, conforme será descrito no Item “3.1.1 . Materiais Utilizados”.

Tabela 1: Taxa de reação do grupo isocianato com diferentes grupos químicos na presença e ausência de algumas classes de catalisadores [2].

Compostos com H-ativos	Taxa relativa da reação sem catalisador	Influência dos Catalisadores na Taxa de Reação		
		Amina terciária	Álcali	Organo metal
Uretano	1	-	Forte	-
Uréia	100	-	Forte	Fraco
Água	400	Forte	Forte	Fraco
Álcool	400	Forte	Forte	Muito Forte

1.4. Polióis

Os polióis mais simples são glicóis, tais como glicóis etilênicos, 1,4-butanodiol, e 1,6-hexanodiol. Estes reagentes de baixa massa molar resultam em segmentos poliméricos rígidos por causa da alta concentração de grupos uretânicos por unidade de cadeia do polimérica.

Polióis de massas molares maiores normalmente são poliéteres e poliésteres, oligoméricos ou poliméricos de baixa massa molar terminados por grupos hidroxila. O processo de fabricação permite uma grande variedade de diferentes matérias de massas molares, estrutura da cadeia, funcionalidade e reatividade diferentes. Polióis de cadeias longas (1000-6000 g/mol) com baixo número de hidroxila (1,8 – 3) resultam em poliuretanas elastoméricas (espumas flexíveis e elastômeros), enquanto que polióis de cadeias mais curtas e maior funcionalidade de hidroxila (3 - 12) resultam em produtos com maior densidade de reticulação e mais rígidos (espumas rígidas, revestimentos de alto desempenho) [7]. Além da massa molar e da funcionalidade, os polióis podem ser caracterizados pelo número de hidroxilas totais, número de hidroxilas primárias, equivalente em massa (massa molar/funcionalidade), viscosidade, pH, solubilidade em água e reatividade [8].

Polióis poliéteres são obtidos pela propoxilação ou etoxilação de uma variedade muito grande de materiais de partida, muito maior que a usada para polióis poliésteres. Grande parte dos polióis são utilizados na preparação de espumas, que são materiais de baixa densidade com elevada área superficial e cujas aplicações, em geral, requerem uma cadeia de poliéter que é hidroliticamente mais estável. Poliéteres são menos viscosos que poliésteres e mais fáceis de serem processados. Finalmente, espumas flexíveis a base de poliéteres são macias e mais resilientes, propriedades desejáveis em aplicações de assentos e camas. Atualmente, 90% de todas as espumas flexíveis produzidas no mundo utilizam polióis poliéteres em suas composições [4].

O óleo de mamona, por apresentar grupos hidroxila em sua composição é utilizado em reações com isocianatos para fabricação de elastômeros de poliuretana, produtos via “casting”, tais como chapas e peças técnicas; adesivos e revestimentos, redes interpenetrantes e espumas de poliuretana [9]. Outros tipos de óleos vegetais também estão sendo utilizados como polióis para síntese de poliuretanas, como descrito em alguns exemplos a seguir.

Há um grande interesse no estudo de polióis à base de óleo de soja, uma vez que é proveniente de uma fonte renovável de grande abundância (70 milhões de toneladas nos EUA e aproximadamente 50 milhões de toneladas no Brasil [10] e de baixo custo (aproximadamente 0,1 US\$/kg) [11]. Com relação ao óleo de soja, em um estudo recente de Guo e colaboradores [12] foram preparados polióis através da hidroformilação e epoxidação, seguidas de hidrogenação do óleo de soja, sendo estes polióis aplicados em formulações de espumas rígidas e de filmes de poliuretana. A modificação do óleo de soja se faz necessária devido à baixa funcionalidade do óleo, ou seja baixo teor de hidroxilas livres para reação com o isocianato.

Inúmeras pesquisas envolvendo a síntese de poliuretanas à base de óleo de palma podem ser encontradas na literatura [13, 14]. Por exemplo, o trabalho de Badri e colaboradores [15] que sintetizaram poliuretanas com ésteres de óleo de palma e isocianatos aliáticos, para aplicação como adesivos para madeira. Em outro trabalho de Badri e colaboradores [16] o autor utilizou amidas sintetizadas a partir de óleo de palma para a preparação de espumas rígidas de poliuretana reforçada com as fibras da casca do fruto da palma.

1.5. Microestrutura de Espumas Flexíveis de Poliuretana

A formação de uma espuma flexível de poliuretana se dá basicamente pela reação entre um poliol, água e isocianato, além de catalisadores específicos à base de aminas e sabões metálicos.

Na etapa inicial da formação de uma espuma flexível, por exemplo sintetizada utilizando-se TDI como isocianato, a temperaturas inferiores a 80 °C, há um pequeno crescimento das cadeias e não há formação detectável de biureto e alofanato [17], grupos relacionados à formação de nós em uma rede poliuretânica. Simultaneamente, a concentração do gás carbônico, produto da reação do TDI com a água, aumenta no interior das microbolhas formadas durante a etapa de homogeneização (nucleação) e a massa da espuma começa a expandir em volume. A pressão no interior das bolhas na espuma é maior do que a do líquido que as envolve por uma quantidade que é inversamente proporcional ao seu raio R , de acordo com a expressão:

$$p = 2\gamma / R$$

onde γ é a tensão superficial. O gás difunde das bolhas menores, de maior pressão interna, para as bolhas maiores de menor pressão, causando um crescimento das bolhas maiores e um consumo das bolhas menores [4]

As bolhas formadas na etapa de nucleação são muito pequenas e quase esféricas, mas conforme elas expandem, elas tendem a se alongar na direção das paredes da espuma [18]. Quando o volume da mistura reativa torna-se pequeno em comparação ao volume das bolhas em expansão, a área de contato entre bolhas adjacentes torna-se uma estrutura triangular chamada tecnicamente de bordas de Plateau [4]. O líquido é transferido das membranas para as bordas de Plateau por fluxo capilar, levando a formação de células

poliédricas irregulares, que se aproximam à forma de um octaedro truncado [4]. A pressão total do sistema e a pressão nas células começa a cair devido ao aumento de viscosidade, mas o grau de reticulação do sistema ainda é baixo até que o sistema alcance temperatura entre 80 e 90°C [18]. O grau de reticulação aumenta assim que os grupos isocianatos na posição orto começam a reagir a uma taxa significativa. O grupo NCO na posição “para” do anel aromático do TDI é mais reativo do que o da posição “orto”, uma vez que o mesmo está livre de impedimento estérico do grupo metila na posição 1. Portanto, o grupo NCO na posição orto, não reagirá até que a concentração do grupo NCO na posição para esteja quase que totalmente consumida [19]. Brock [20] calculou a reatividade para o grupo isocianato na posição “para” no toluenodiisocianato e determinou que ele é aproximadamente 2,67 vezes mais reativo que o grupo isocianato na posição “orto”. A pressão da espuma tende a aumentar novamente com a reticulação até que a parede das células se rompa e a pressão do gás decaia juntamente com a pressão total da espuma [17].

Na Figura 5 está representada esquematicamente a micro-estrutura de uma espuma flexível de poliuretano e como seriam os domínios rígidos, formados por poliuréia, alofanato, biureto, estrutura do isocianato e etc. [3 , 4].

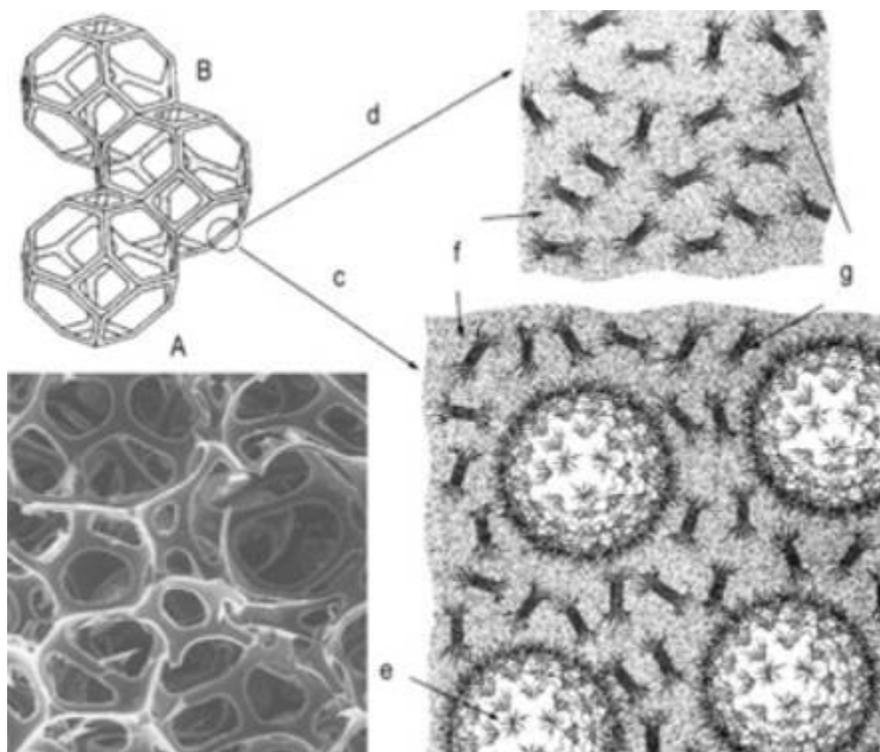


Figura 5: A – micrografia da estrutura com células abertas de uma espuma flexível de poliuretano; B – representação esquemática da estrutura celular; c - espuma feita com alto teor de água; d – espuma feita com baixo teor de água; e – esfera de poliuréia; f – fase contínua; g – domínio rígidos [2].

Comparativamente, formulações com baixos níveis de água são completamente miscíveis e reagem com o isocianato na formação de uréia, permanecendo todos os componentes da mistura reacional em solução. Em uma certa concentração e/ou massa molar, estas espécies repentinamente se separam da solução na forma de domínios rígidos, indicados pela letra “g” da Figura 5. Com uma concentração suficiente de água na formulação, uma terceira fase, constituída de aglomerados de domínios rígidos de poliuréia é formada (esferas de poliuréia indicada pela estrutura “e” da Figura 5 [21]).

A fase contínua flexível do polímero resulta da reação do poliól com isocianato, reação esta verificada pelo “ponto de gel” (discutido no item 4.1.). A ligação covalente entre a fase flexível e os segmentos rígidos de poliureia se dá por ligações uretânicas [21].

Uma representação esquemática feita por Armistead e colaboradores [22] é apresentada na Figura 6. Os autores estudaram o efeito de concentração de água em formulações de espumas flexíveis à base de TDI e poliól poliéter composto por glicerina e óxido de propileno (PO), os autores propõem em seu trabalho um modelo morfológico esquemático para espumas flexíveis, principalmente em formulações ricas em TDI (10% em excesso molar de TDI em comparação as hidroxilas da formulação, advindas do poliól e da água).

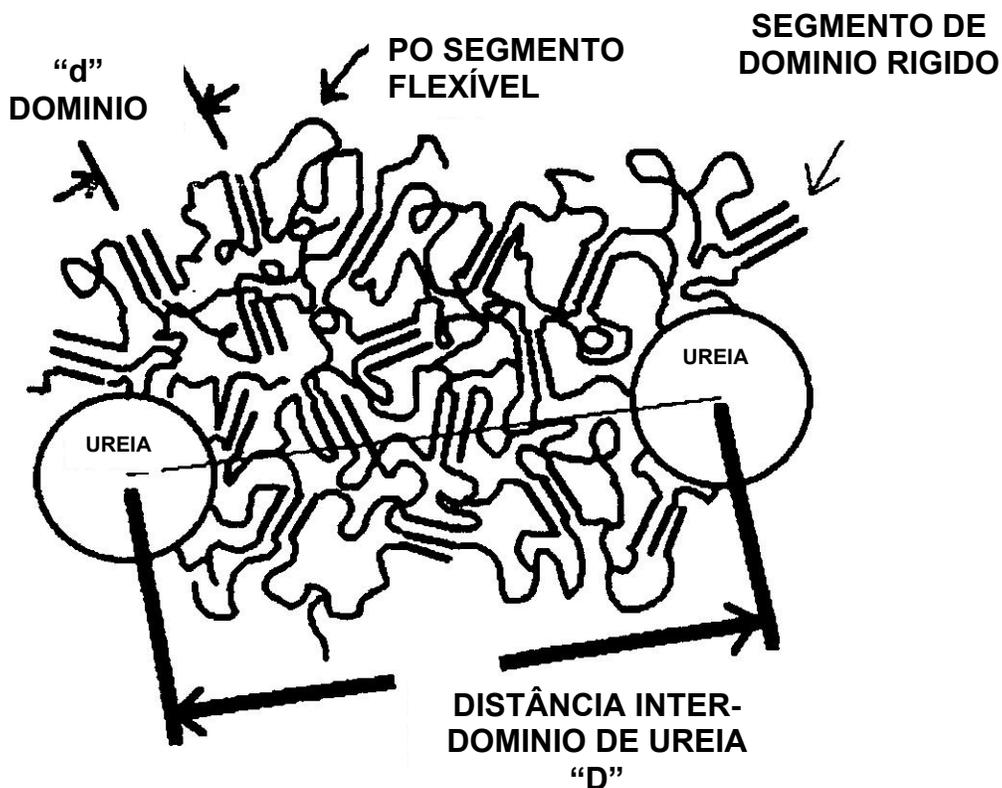


Figura 6: Esquema de morfologia de espuma flexível. Espuma sintetizada com excesso de TDI e poliól a base de óxido de propileno [22].

Resumidamente, pode-se dizer que uma espuma flexível em bloco produzida a base de TDI possui em sua morfologia:

- Fases de segmentos flexíveis
- Fases de segmentos rígidos
- Em formulações com conteúdo suficiente de água, fases precipitadas e descontinuas de poliureia.

Na Figura 7, são apresentadas estruturas morfológicas simplificadas presentes em uma espuma flexível.

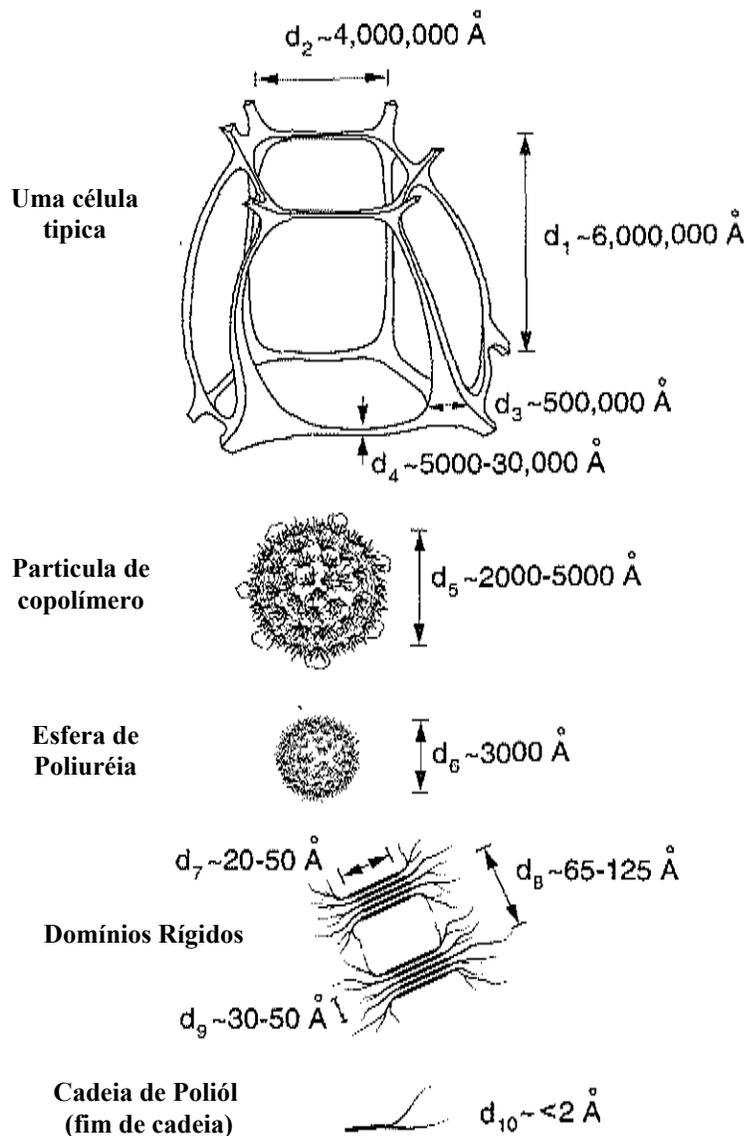


Figura 7: Estruturas macro e microscópicas encontradas em uma espuma flexível de poliuretana [23]. A partícula de copolímero descrita é normalmente formada pela polimerização em emulsão de estireno, acrilonitrila ou monômero acrílico, em poliól.

Pode-se concluir que as características físico-químicas da espuma são influenciadas pela morfologia macroscópica da espuma (células) e pela morfologia microscópica do polímero (estrutura flexíveis e rígidas), sendo

muito difícil separar o efeito de cada um desses grupos morfológicos nas características finais da espuma.

1.6. Óleo de Mamona

O óleo de mamona é extraído da semente da mamona (aproximadamente 50% de conteúdo de óleo), *Ricinus communis*, e é o único óleo de importância comercial que contém uma grande quantidade de apenas um ácido hidroxilado (ácido rinoico) [23].

A Índia é o maior produtor e exportador mundial de óleo de mamona. Outros produtores de grande porte são a China e Brasil; outros são listados na Tabela 2 [9].

O óleo de mamona é obtido pela prensagem a frio das sementes para a obtenção do *grade* U.S. nº 1, um óleo quase incolor. Outra prensagem ou extração por solvente das sementes prensadas produzem o *grade* U.S. nº 3, que é utilizado pela maioria dos propósitos industriais. A torta da mamona é tóxica para animais e não é utilizada como ração, ao menos que seja especialmente tratada por vapor ou alcalis, que são utilizados para destruição das toxinas [24].

Tabela 2: Produção mundial de óleo de mamona [9].

Produtores	1995	1996	1997	1998	1999	2000
	10³ t					
Índia	333	344	278	304	294	324
China	82	73	83	80	91	105
Brasil	22	21	43	21	19	52
Tailândia	14	10	9	9	7	5
União Européia	11	9	10	7	8	8
Outros	21	22	19	20	23	23
Total	483	479	442	441	442	517

O óleo de mamona possui em sua composição glicerídeos. A estrutura dos glicerídeos varia amplamente em sua composição e comprimento da cadeia do ácido graxo e grau de insaturação. O ácido graxo de cadeia longa tem sua origem em gorduras de animais terrestres e marinhos, óleos de sementes vegetais e em sínteses orgânicas. Os ácidos graxos naturais ocorrem em sua maioria como glicerídeos e algumas graxas [25]. A estrutura genérica de um glicerídeo é mostrada na Figura 8. Um monoglicerídeo possui apenas um ácido graxo, um diglicerídeo dois ácidos graxos e um triglicerídeo três ácidos graxos. Caso todos grupos R sejam hidrogênio a molécula em questão é chamada glicerol ou glicerina.

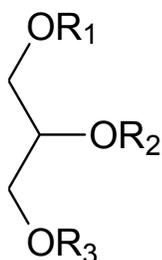


Figura 8: Estrutura genérica de um glicerídeo, onde R_1 , R_2 e R_3 são hidrogênio e pelo menos um ácido graxo.

A análise por cromatografia gasosa dos ésteres graxos metílicos que compõe o óleo de mamona obtidos por metanólise, mostram que o óleo de mamona possui de 87 a 90% de ácido ricinoleico (ácido cis-12-hidroxiocetadeca-9-enóico), sendo o óleo de mamona um dos poucos óleos glicerídeos naturais que contêm uma grande quantidade de apenas um ácido graxo. Porções menores de ácidos graxos não hidroxilados incluem o ácido linoleico (ácido 9, 12 –octadecanodioico) ~ 4%, ácido oleico (ácido 9-octadecanoico) ~ 3%, ácido esteárico (ácido octadecanoico) ~ 1% e ácido linolenico (ácido 9,12,15 octadecanotrienoico) ~0,3% [26] . A estrutura dos ácido graxos que compõem o glicerídeo do óleo de mamona é representada na Figura 9. De acordo com Trân e colaboradores [26] 87 – 90% dos grupos (R 's) da Figura 8 são constituídos pelo ácido ricinoleico.

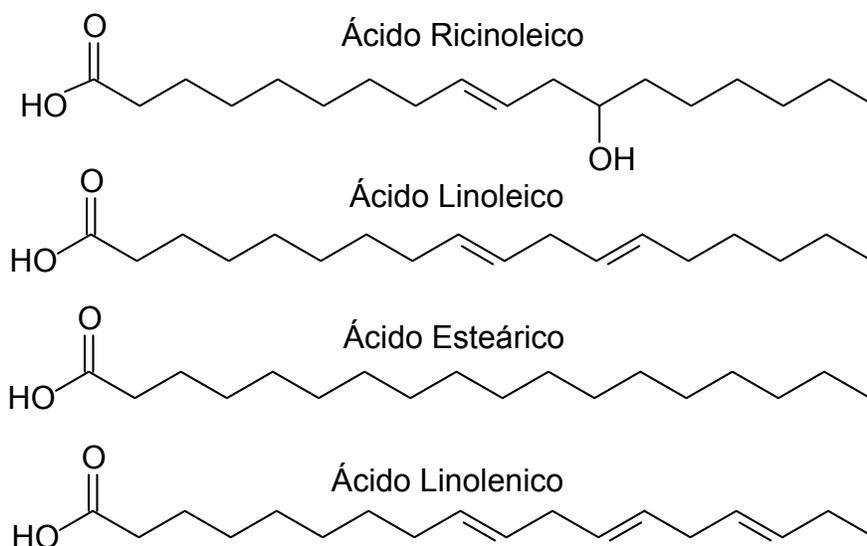


Figura 9: Estrutura dos ácidos graxos que compõem o glicerídeo do óleo de mamona.

Apesar do óleo de mamona não ser comestível, ele é um dos óleos vegetais mais versáteis, uma vez que é utilizado como material de partida para muitos produtos químicos industriais devido a sua estrutura. É utilizado com matéria-prima para tintas, revestimentos, tintas gráficas, lubrificantes e uma vasta gama de outros produtos [9].

Outros produtos oriundos dos ácidos graxos da mamona são o ácido 12-hidroxi-esteárico, utilizado especialmente em graxas especiais, ácido sebácico para a poliamida 6,10 e plastificantes especiais e o ácido undecilênico como um precursor da poliamida 11 [24].

Durante as últimas décadas, o óleo de mamona tem sido utilizado na substituição de polióis sintéticos, normalmente mais caros na produção industrial de poliuretanas e de redes interpenetrantes poliméricas (do inglês IPN) possuindo esta última baixa temperatura de transição vítrea e alta

resistência ao impacto [26]. O uso extensivo de óleo de mamona na síntese de IPNs teve início em 1977, com a reticulação do óleo de mamona com enxofre na presença de estireno e divinilbenzeno ou metacrilato de metila e dimetacrilato de etilenoglicol. IPN de poliuretanas e poliésteres começaram a ser estudadas durante o final da década de 70 e início de 80 [27].

Pode-se citar alguns trabalhos científicos recentes de pesquisadores brasileiros na utilização de óleo de mamona em poliuretanas. Mothé e Araújo [28] estudaram as propriedades térmicas de elastômeros à base de óleo de mamona reforçados com fibras de sisal e coco, os quais se mostraram superiores a uma poliuretana preparada com um poliól sintético (polibutadieno líquido hidroxilado). Melo e Pasa [29] estudaram poliuretanas sintetizadas a partir de óleo de mamona e de alcatrão de eucalipto. O alcatrão de eucalipto é produzido através da destilação de frações voláteis de carvão de eucalipto, liberadas no processo de produção de aço. Esse composto apresenta estrutura similar a lignina com massa molar entre 200 e 5000 g/mol e um conteúdo de 10 a 15% em massa de hidroxilas livres. Outro estudo realizado por Araújo e Pasa [30] resultou em vernizes a base de alcatrão de *Eucalyptus* e óleo de mamona. Em ambos os casos os autores justificam seus estudos com base no grande potencial do Brasil em biomassa. Rodrigues e colaboradores [31] estudaram a cinética de polimerização de poliuretanas à base de óleo de mamona e Malmonge e colaboradores [32] estudaram as características de mobilidade molecular de poliuretanas à base de óleo de mamona em filmes preparados em solução de N-metil-2-pirrolidona por técnicas de depolarização de corrente termicamente estimulada (TSDC em inglês), mostrando que os filmes possuem três relaxações, localizadas em -60 , 1 e 92°C .

Existe uma série de patentes publicadas sobre a utilização de óleo de mamona para produção de poliuretanos, especialmente espumas rígidas e

elastômeros, mas não foi encontrada nenhuma patente durante o período deste trabalho, sobre a utilização de óleo de mamona alcoxilado em poliuretanas.

1.7. Óleo de Mamona Etoxilado

Os óleos de mamona etoxilados são produzidos a partir da reação de óleo de mamona com óxido de etileno sob pressão, na ausência de umidade e catalisado normalmente por uma base forte, tal como o hidróxido de sódio ou potássio, nas concentrações entre 0,01 a 2,0% [33]. Após a adição do catalisador ao óleo de mamona deve-se retirar o máximo possível de água contido nesse óleo, proveniente da solução de hidróxido de sódio utilizada e do próprio óleo de mamona. A retirada da água se faz por aquecimento sob vácuo e atmosfera de nitrogênio para se evitar a oxidação do produto e, conseqüentemente, seu escurecimento. A reação se dá em temperaturas entre 120 a 200 °C e pressões de 1 a 5 bar sob forte agitação ou mistura por recirculação [33].

Após a reação com o óxido de etileno necessário para se alcançar o grau de etoxilação necessário, o produto é neutralizado com ácido fosfórico ou ácido acético. Caso seja utilizado como catalisador o hidróxido de sódio e a neutralização seja feita com ácido fosfórico, filtração em filtro do tipo prensa se faz necessária, pois há formação de sais insolúveis de fosfato de sódio no produto final, acarretando o turvamento do produto. Nos casos em que foi utilizado o hidróxido de potássio como catalisador e neutralização com ácido acético, a filtração em filtro prensa do produto não se faz necessária, uma vez que a solubilidade dos sais de acetato de potássio é normalmente alta no produto, não havendo a turvação do mesmo.

Como descrito no item anterior o óleo de mamona é uma mistura de glicerídeos com predomínio do ácido ricinoleico em seus glicerídeos. Desta forma, os óleos de mamona etoxilados não constituem uma substância pura e sim uma mistura de mono, di e triglicérides etoxilados, havendo a etoxilação das hidróxilas livres da glicerina, no caso do mono e diglicérides e dos ácidos ricinoleicos e a etoxilação de todos os ácidos e glicerina livres constituintes do óleo. Como o conteúdo de triglicérides formados por ácidos ricinoleico é muito grande, aproximadamente 70%, há o predomínio da estrutura esquematizada na Figura 10.

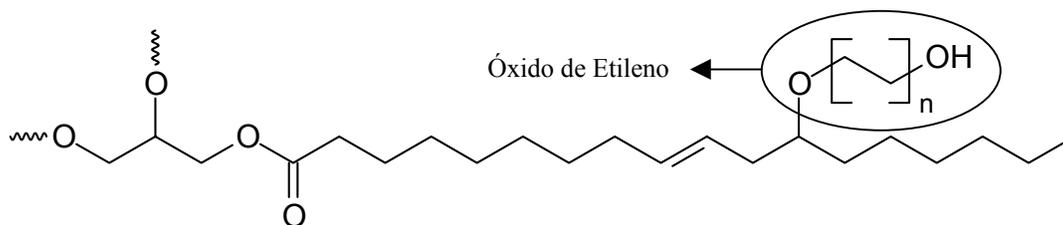


Figura 10: Estrutura padrão de um óleo de mamona etoxilado com n mols de óxido de etileno. Nesta estrutura é mostrado apenas a etoxilação em um dos ácidos ricinoleicos do glicerídeo.

Os grupos ésteres, presentes no óleo de mamona, sob a influência de calor, catalisador alcalino (vide item 1.4) e traços de água, podem prover sítios adicionais de etoxilação, levando a ácidos etoxilados, glicerídeos parcialmente etoxilados, e até mesmo a inserção de uma cadeia de poliéter na ligação do glicerídeo, como mostrado na Figura 11 [34].

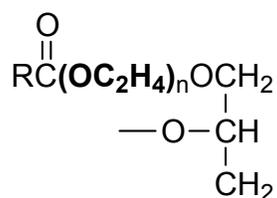


Figura 11: Exemplo de diglicerídeo etoxilado, para o qual a etoxilação (negrito) ocorreu entre a ligação do glicerol e do ácido graxo (ligação éster) [34].

No trabalho de Moschiar [35] e colaboradores, utilizou-se a análise por fragmentos moleculares (estudo estatístico) para o estudo da cinética da reação de óleo de mamona com TDI 80:20. Neste trabalho foi possível constatar um grande número de espécies moleculares que participam da reação: 5 espécies iniciais que geram 21 espécies e fragmentos durante a polimerização. Esse fato somado às características de reações de etoxilação do óleo de mamona, que podem conduzir à formação de um poliól com funcionalidade menor que 3, gera um polímero com alta heterogeneidade em sua estrutura e reticulação.

O produto etoxilado passa também por um processo de desodorização (aquecimento sob vácuo) antes ou após a neutralização, para eliminação de óxido de etileno livre residual e dioxana, que pode ser formada na etapa de etoxilação. O processo de desodorização consiste do aquecimento do produto sob vácuo e borbulhamento de nitrogênio no produto em reator conectado a um lavador de gases.

Os óleos de mamona etoxilados são geralmente utilizados como tensoativos, sendo o óleo responsável pela porção hidrófoba da molécula e a cadeia de óxido de etileno a porção hidrofílica.

Em pesquisa feita no banco de dados Scifinder foram encontrados no tópico “óleo de mamona etoxilado” 686 artigos técnicos e patentes, destes,

542 foram classificados na categoria de “Materiais e produtos” e são mostrados na Figura 12 a seguir [36].

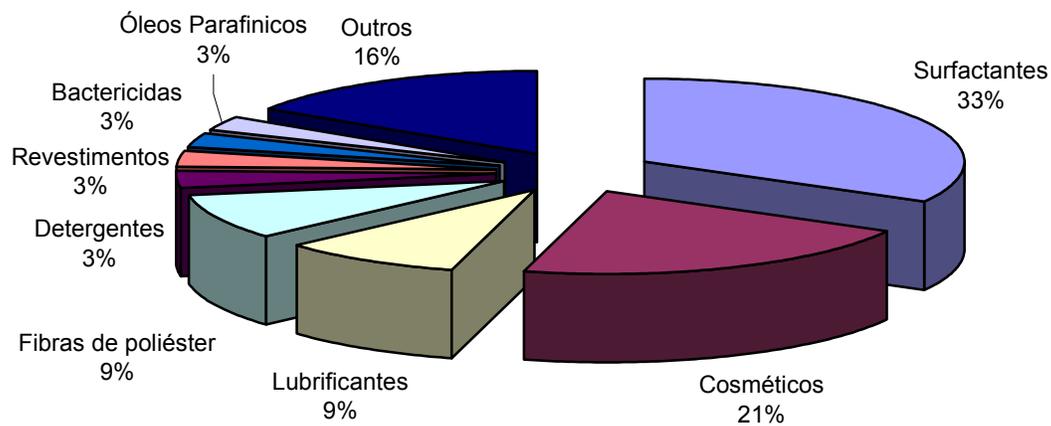


Figura 12: Distribuição de artigos por assunto com a palavra chave óleo de mamona etoxilado, pesquisa realizada no site do Scienfinder em janeiro de 2007.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo a utilização de matérias-primas alternativas e oriundas de fontes renováveis para produção de poliuretanas, Para tanto, optou-se pelo óleo de mamona, que é produzido em larga escala, e pode ser modificado por etoxilação e propoxilação, resultando em polióis. Estes polióis, normalmente utilizados na indústria como tensoativos, podem também ter aplicações como precursores de poliuretanas, objeto de estudo deste projeto.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Preparação das Espumas de Poliuretana

3.1.1. Materiais Utilizados

Para o preparo das espumas de poliuretana foram utilizados polióis derivados do óleo de mamona fornecidos pela Oxiteno listados na Tabela 3.

Os polióis foram previamente secos sob aquecimento, vácuo, e borbulhamento de nitrogênio até níveis de umidade menores que 0,03%, determinados por metodologia de *Karl Fischer* [37]. Além dos polióis ainda foram utilizados os reagentes apresentados na Tabela 4, sem tratamentos prévios.

O polioli GPO é um tipo de polioli conhecido como “heterofeed” ou randômico, pois o óxido de propileno e etileno são injetados juntos no reator no processo de alcoilação.

Tabela 3: Polióis utilizados no estudo das espumas flexíveis de poliuretana

Amostra	Composição	Índice de Hidroxila (mg KOH/g)	Origem
R15	Óleo de mamona etoxilado com 15 mol de óxido de etileno	110,0	Oxiteno S/A
RH25	Óleo de mamona hidrogenado etoxilado com 25 mol de óxido de etileno	83,5	Oxiteno S/A
R36	Óleo de mamona etoxilado com 36 mol de óxido de etileno	68,5	Oxiteno S/A
R40	Óleo de mamona etoxilado com 40 mol de óxido de etileno	60,0	Oxiteno S/A
R54	Óleo de mamona etoxilado com 54 mol de óxido de etileno	53,9	Oxiteno S/A
GPO	Glicerina propoxilada e etoxilada com 8% de óxido de etileno em massa	56,0	Bayer S/A

Dados obtidos por GPC

Tabela 4: Reagentes utilizados para a preparação das espumas estudadas neste trabalho.

Função	Nome comercial	Composição	Fabricante
Reagente	TDI 80/20	Tolueno diisocianato, 80% isômero 2,4 e 20% de 2,6	Dow Química
Catalisador	<i>Kosmos 29</i>	octonoato de estanho	Degussa-Goldschmidt
Catalisador	<i>Tegoamin LDI</i>	Dimetiletanolamina com compostos polimerizadores e reticuladores não informados pelo fabricante	Degussa-Goldschmidt
Surfactante estabilizador de espuma	<i>Tegostab B 8228</i>	copolímero em bloco de polisiloxano e polialquilenos	Degussa-Goldschmidt

Foram também utilizadas água deionizada, como agente expensor das espumas e metil etil cetona como solvente de limpeza.

Os reagentes foram escolhidos após testes de laboratório utilizando-se a formulação sugestiva da Degussa, com base no polioli comercial GPO, avaliando-se aspectos de aparência, tais como tamanho da espuma formada, homogeneidade da espuma, aspecto visual das células, encolhimento da espuma e etc., utilizando como padrão uma espuma de poliuretana à base do polioli comercial GPO.

3.1.2. Obtenção das Espumas

As espumas foram preparadas por processo chamado de “one-shot”, no qual dois componentes da mistura, poliól (com catalisadores, surfactantes e aditivos) e isocianato, são misturados mecanicamente e a reação de expansão da espuma se dá quase que instantaneamente.

Para cada bloco de espuma foram utilizados aproximadamente 475g de formulação de composto. Primeiramente, cada poliól e o catalisador de estanho foram misturados em misturador mecânico a 1000 rpm por 20 segundos, com agitador do tipo “Cawles” (misturador dentado muito utilizado em misturas de pós com líquidos) em copo de polipropileno de 1 litro de capacidade.

Após o período de homogeneização adicionou-se ao poliól com catalisador de estanho a mistura de catalisador de amina, tensoativo a base de polialquilsiloxano etoxilado e propoxilado e água, conhecida como ASA (Amina, Silicone e Água). A mistura ASA é preferivelmente adicionada à formulação do poliól, do que os componentes individuais de forma sequencial, pois a mistura de água com silicone melhora a mistura posterior da água ao poliól. Além disso o catalisador de estanho é sensível a água e não pode ser adicionado a ASA. A mistura de ASA com o poliól e catalisador de estanho foi realizada com auxílio de misturador mecânico por aproximadamente 50 segundos a 1000 rpm.

Após o tempo de mistura da ASA com o poliól, a velocidade do agitador foi aumentada para 2500 rpm e imediatamente foi adicionado o tolueno diisocianato, TDI. As formulações com poliois à base de óleo de

mamona etoxilados foram misturadas ao TDI por aproximadamente 4 segundos, tempo este para formação de “creme”, que indica o início do processo de expansão da espuma. Na espuma a base de glicerina propoxilada (GPO) o tempo para formação de creme foi de aproximadamente 10 segundos.

Neste ponto a formulação foi transferida para uma caixa de aço de dimensões 24,5 x 24,5 x 35 cm previamente forrada com papel do tipo “Kraft”. Durante o processo de expansão foram monitorados os tempos de “suspiro” e “tack-free” (Item 4.1. Comportamento das espumas). Todas as análises foram efetuadas nas espumas após um tempo mínimo de 48 h de seu preparo, sendo que os corpos de prova utilizados para todas as análises foram retirados da região central das espumas.

Como o objetivo deste trabalho também é avaliar a influência do grau de etoxilação do óleo de mamona nas propriedades dos polióis e das espumas de poliuretana, fixou-se a formulação. A formulação das espumas foi definida utilizando-se o procedimento de análise multivariada, variando-se a quantidade dos catalisadores: amina e estanho, surfactante de silicone e água, utilizando nas formulações o poliól R40.

O planejamento utilizado inicialmente foi um planejamento fracionário do tipo $2^{(4-1)}$, utilizando-se triplicata no ponto central.

A quantidade de TDI utilizada em partes por cem de poliól (do inglês pphp) foi calculada baseada no índice de hidroxila do poliól e do índice de isocianato do TDI utilizado nas formulações, que foi de 109,3, ou seja, 9,3 partes em excesso de TDI com relação ao poliól.

Os atributos analisados nos planejamentos:

- 1- Aspecto da espuma – comparado a espuma padrão (poliól a base de glicerina propoxilada), sendo atribuídas notas de 0 a 10, e no caso, 10 para a espuma padrão considerada como 10.
- 2- Densidade da espuma – avaliada através da pesagem de 2 corpos de prova geométricos retirados de cada espuma, tomando-se o cuidado de retirar a casca da espuma para avaliação.

Os dois atributos foram analisados em conjunto para definir a melhor formulação, com base nas propriedades da espuma obtida a partir do poliól comercial GPO.

Com os dados da melhor formulação utilizando o poliól R40, foi definida a formulação da Tabela 5, para o preparo de poliuretanas usando os demais polióis.

Tabela 5: Formulações das espumas estudadas neste trabalho, definidas pelo planejamento de experimentos multivariado.

Reagente	Partes por Cem de Poliól
Poliól	100
Água	4,55
Catalisador de Estanho	0,275
Catalisador de Amina	0,275
Silicone	1,05

3.2. Caracterização dos Precursores e das Espumas de Poliuretana

3.2.1. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de GPC dos polióis se deram em equipamento de Cromatografia líquida *Waters 2690*, com coluna do tipo *Styragel HR1 e HR2 (THF) 7,8 x 300mm* conectados em série utilizando-se THF como fase móvel. O detector utilizado foi um de índice de Refração *Waters 2410*. A calibração se deu com padrões de polietileno glicol da Aldrich.

3.2.2. Índice de Hidroxila

O índice de hidroxila dos polióis foi analisado através da metodologia ASTM E 222-88, onde a amostra é normalmente acetilada com anidrido acético e o excesso de ácido acético formado é titulado com uma solução padronizada de hidróxido de potássio. Os polióis foram analisados pelos respectivos fornecedores.

3.2.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Cerca de 15 mg de amostra das espumas foram analisadas em porta-amostras de alumínio, sob atmosfera de nitrogênio, em equipamento MDSC 2910 da *TA Instruments*. Para esta análise foi utilizado o seguinte programa:

- 1) Aquecimento de temperatura ambiente até 200°C à taxa de 20°C/min
- 2) Resfriamento até -100°C à taxa de 20°C/min

3) Aquecimento de -100°C a 200°C à taxa de 20°C/min

As curvas de DSC apresentadas nesta dissertação correspondem ao 2º aquecimento e encontram-se normalizadas com respeito à massa.

3.2.3. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Os ensaios dinâmico-mecânicos foram realizados em um equipamento *DMTA V* da *Rheometric Scientific* no modo de tração. Foram realizados ensaios variando-se a temperatura, de -100 a 100 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min (frequência fixa de 1 Hz e amplitude de deformação fixa de 1%). As amostras em forma de prisma com dimensões aproximadas de 6x5.5x0.4mm foram cortadas próximo à pele da espuma (região de maior densidade da espuma).

3.2.4. Termogravimetria

Cerca de 10 mg de amostra foram analisadas em porta-amostra de alumina em um analisador termogravimétrico *TGA 2950* da *TA Instruments* sob fluxo de argônio de 100mL/min. A rampa de aquecimento utilizada no TGA foi da temperatura ambiente até aproximadamente 700°C e uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.2.5. Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados em um equipamento EMIC DL2000 interfaceado a um microcomputador e gerenciado pelo

software *Tesc* versão 1.08, utilizando-se uma célula de carga de 10N para os ensaios.

As medidas foram realizadas segundo a norma ASTM D 3574 – 01 teste E [38]. Os corpos de prova foram confeccionados através do corte dos blocos de espuma no sentido perpendicular ao crescimento da espuma com auxílio de uma serra de fita e estampagem com cunho metálico de acordo com a norma ASTM D 412 [39]. Foram realizados de sete a dez ensaios para cada amostra. A velocidade de afastamento das garras foi ajustada, dentro da especificação da norma em 500 mm/min.

3.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Para obtenção das micrografias por SEM (do inglês *Scanning Electron Microscopy*) utilizou-se um aparelho SEM JEOL, JSM-6360, com aceleração de elétrons de 20 kV. As amostras foram fatiadas à temperatura ambiente na espessura de aproximadamente 1mm e metalizadas com ouro/paládio (80/20% em massa) durante 40 segundos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos Polióis

4.1.1. Análise de Cromatografia de Permeação em Gel – GPC

Na Tabela 6 são apresentados os dados de massa molar obtidos por GPC (\bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_w/\bar{M}_n) e calculada, a partir do índice de hidroxila para os polióis utilizados neste trabalho. Observa-se na Tabela 6 que há diferenças entre a massa molar média numérica, \bar{M}_n , obtida por GPC e a calculada através do índice de hidroxila dos polióis.

Tabela 6: Massas molares calculadas através do índice de hidroxila e obtidas por GPC para todos os polióis.

Poliól	Massa Molar	\bar{M}_n g/mol	\bar{M}_w g/mol	\bar{M}_z g/mol	\bar{M}_w/\bar{M}_n
	Calculada [#] g/mol				
R15	1377	1614	1987	2477	1,231
RH25	1814	1883	2334	3007	1,240
R36	2211	2208	2664	3416	1,207
R40	2525	2357	2807	3460	1,191
R54	2810	2567	3209	4347	1,250
GPO	3005	2951	3090	3267	1,047

[#] Considerando funcionalidade 2,7 [35] para os polióis a base de óleo de mamona etoxilados e 3 para o poliól a base de glicerina propoxilada/etoxilada.

Devido às características das reações de etoxilação e propoxilação, o aumento da massa molar das cadeias, que se dá através do aumento da porcentagem de óxido de etileno e óxido de propileno inserido na molécula, pode conduzir a desvios de massa molar, pois podem ocorrer reações paralelas durante a alcoilação, resultando em um aumento da polidispersidade. Os grupos ésteres, presentes no óleo de mamona, sob a influência de calor, catalisador alcalino (vide item 1.6.) e traços de água, podem prover sítios adicionais de etoxilação, levando a ácidos etoxilados, glicerídeos parcialmente etoxilados, e até mesmo a inserção de uma cadeia de poliéter na ligação do glicerídeo [34]. Apesar destas possíveis reações, a polidispersidade dos polióis derivados de óleo de mamona está em torno de 1,2. Entretanto, é maior do que a polidispersidade do GPO (1,05).

4.1.2. Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC - Polióis

A Calorimetria Diferencial de Varredura (do inglês: *Differential Scattering Calorimetry*, DSC) é uma técnica que permite o estudo de mudanças físicas ou químicas em um sistema que são acompanhadas por troca de calor. A temperatura em que ocorre esta mudança, bem como os calores envolvidos podem ser determinados [41].

Na Figura 13, são mostradas as curvas de DSC, normalizadas com relação à massa de amostra, dos polióis utilizados no estudo. Pode-se observar uma transição vítrea a aproximadamente -65°C para os polióis a base de óleo de mamona etoxilado e a partir do poliól RH25 observa-se um pico de fusão do material a aproximadamente 15°C , mas que desloca-se para temperaturas superiores com o aumento de massa molar do poliól (maior porcentagem de óxido de etileno), sendo que o poliól R54 apresenta dois picos de cristalização,

mostrando duas populações de cristais no material. Este fato pode estar associado ao aumento de polidispersidade do material com o aumento da massa molar, ou simplesmente reflete o processo de recristalização. O poliól GPO não apresenta pico de cristalização e sua transição vítrea está deslocada para temperatura maior se comparado aos polióis a base de óleo de mamona etoxilado.

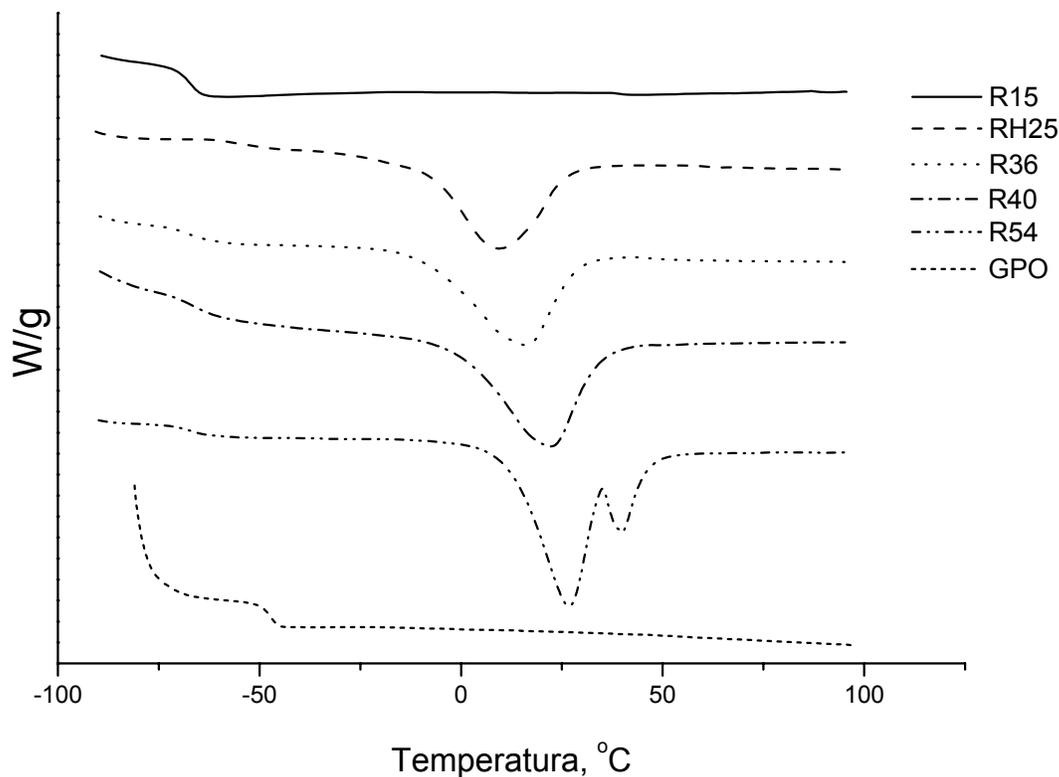


Figura 13: Curvas de DSC dos polióis empregados na síntese das espumas de poliuretana.

Como a área do pico de fusão e, portanto, a entalpia de fusão aumenta com o teor de óxido de etileno no poliól, conclui-se que a fase cristalina é constituída por segmentos de EO.

4.2. Comportamento das Espumas

Em formulações de poliuretanas para espumas é comum a utilização de alguns parâmetros para a medição do tempo de reação e de características específicas. Dentre estes parâmetros tem-se, por exemplo, o tempo de “creme”, o tempo de “crescimento” ou “suspiro” e o “tack-free”.

O tempo de “creme” é caracterizado pelo tempo após a mistura com o TDI que é observado a formação de bolhas de CO₂ ou agente de expansão físico (ex. cloreto de metileno). Essa formação de bolhas é observada pela mudança de aspecto da formulação que torna-se opalescente e como diz o próprio nome do parâmetro, apresenta aspecto de creme. Neste trabalho foi observado tempo de creme de 4 s para as formulações que utilizam polióis a base de óleo de mamona etoxilado e 8 s para a formulação à base de GPO. Normalmente em formulações de espumas flexíveis comerciais são observados tempos de creme em torno de 10 s; tempos de creme muito baixos indicam alta reatividade do poliól ou um teor excessivo de catalisadores, principalmente o catalisador amínico, que age no processo de formação de CO₂.

O tempo de “crescimento” é o tempo necessário para a total expansão da espuma, o qual é tomado quando se observa que a espuma em expansão sofre uma leve diminuição das dimensões da espuma, principalmente em sua altura. Esse fato se dá principalmente pelo rompimento das células da espuma e o escape de CO₂ e vapores formados na reação de expansão. Esse é um aspecto importante de uma dada formulação, pois permite a avaliação da estabilidade das células e se houve o rompimento das células, evitando o encolhimento da espuma. O tempo de “crescimento” para todas as

formulações foi de aproximadamente 20 s, o que indica que a velocidade de reação do TDI com a água, que é o agente expensor das espumas pela formação de CO₂ é igual para todos os graus de etoxilação do óleo de mamona e igual para o poliól GPO.

O tempo de “tack-free” é tomado como aquele a partir do qual não se observa mais a pegajosidade exterior da espuma ao toque. Para todas as formulações o tempo de “tack-free” foi de aproximadamente 80 minutos. Portanto, o grau de etoxilação do óleo de mamona não afeta estes parâmetros. O “tack-free” é importante para definir quando a espuma pode ser manipulada.

Na Figura 12 é mostrada uma representação molecular do principal produto da reação de TDI com óleo de mamona [40]. No caso das espumas obtidas a partir do óleo de mamona etoxilado a estrutura principal é similar a apresentada na Figura, porém à hidroxila do ácido ricinoleico do triglicerídeo do óleo de mamona houve a inserção de óxido de etileno em concentrações variadas, conforme descrito na Tabela 2, onde há a reação do isocianato na hidroxila ligada a cadeia de óxido de etileno ligada à cadeia do ácido ricinoleico.

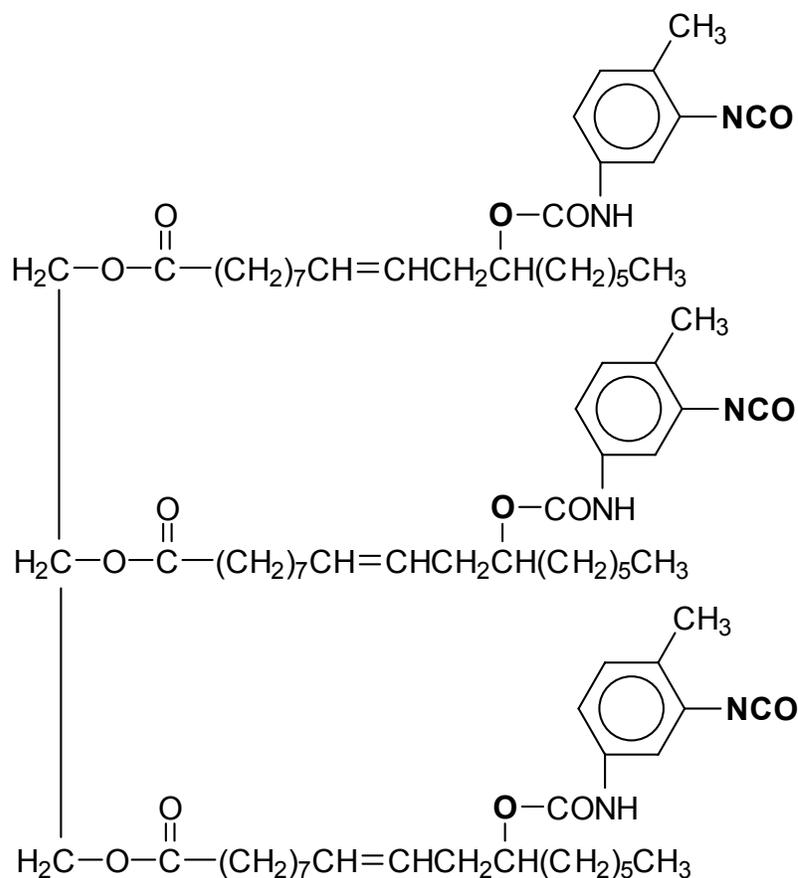


Figura 12: Principal produto da reação de óleo de mamona com TDI [40]. No caso do óleo de mamona etoxilado, os átomos de oxigênio em negrito da figura estariam ligados aos grupos óxido de etileno, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$, que apresentam uma hidroxila no final de sua cadeia, hidroxila esta que reage com o grupo isocianato do TDI. O grupo isocianato (NCO) não ligado do TDI, marcado em negrito, reagirá com outros grupos hidroxilas para a formação do polímero na reação de formação da espuma.

4.3. Caracterização das Espumas

4.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC - Espumas

Na Figura 14 encontram-se as curvas de DSC normalizadas com relação à massa de amostra de poliuretano. As curvas de DSC para todas espumas apresentam um perfil muito semelhante, com apenas uma transição, correspondente à transição vítrea, localizada na mesma faixa de temperatura para todas as espumas.

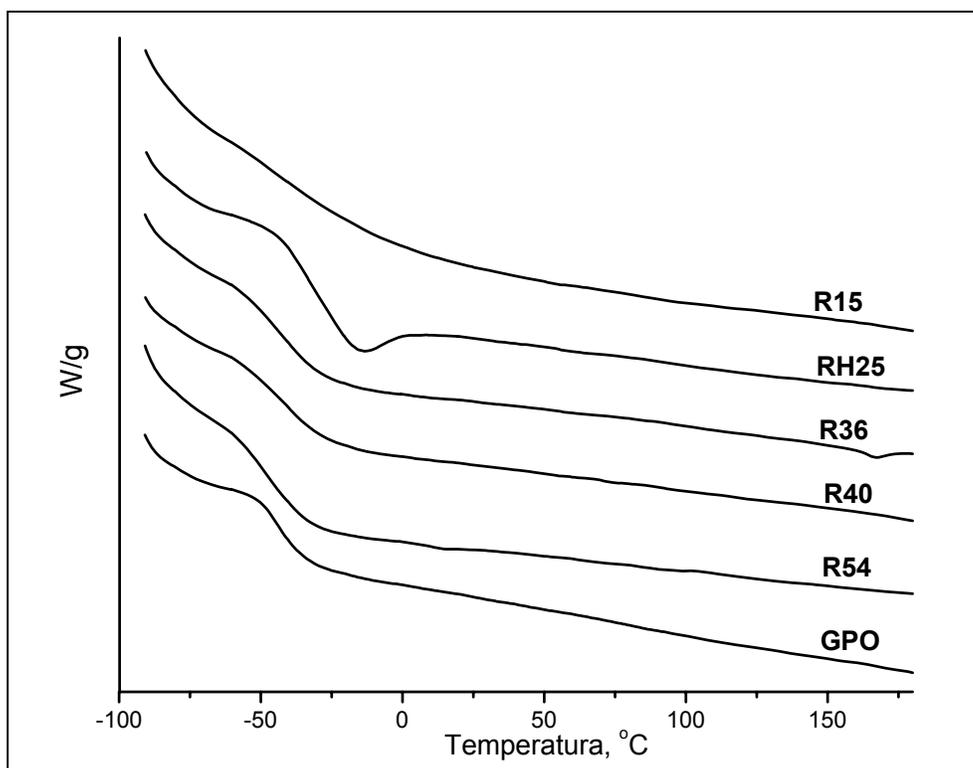


Figura 14: Curvas de DSC para as espumas formuladas com os polióis a base de óleo de mamona etoxilado e glicerina propoxilada/etoxilada.

Na Tabela 7, são apresentadas as temperaturas de transição vítrea (T_g), largura da transição (ΔL), variação da capacidade calorífica na transição vítrea

(ΔC_p) para as espumas formuladas. A largura de transição (ΔL) é assumida como o intervalo entre o início e o final da transição vítrea, expresso em °C. A largura da transição vítrea está associada à largura do espectro de relaxação do material, a qual depende da estrutura química e da presença de microambientes. Como exemplo, segmentos de cadeias próximos a nós de uma rede ou na interface amorfo-cristalino sofrem relaxações similares à de segmentos distantes dos nós ou na região amorfa, porém os tempos de relaxação são diferentes. Há ainda, a possibilidade de que ocorram diferentes modos de relaxação para os mesmos segmentos de cadeia situados em regiões ou microambientes diferentes. Quanto mais larga a transição, maior a heterogeneidade do material em termos de microambientes [42].

Para as espumas observa-se que ΔL aumenta com a diminuição da massa molar do poliól, indicando que nestas espumas há uma maior heterogeneidade a nível molecular. A exceção é a espuma obtida a partir do poliól RH25, que pode estar simplesmente associada ao fato de que na sua determinação o pico referente à entalpia de excesso não foi considerado. Há também a possibilidade de que sendo um poliól saturado (vide Tabela 3), ocorra um estreitamento do espectro de relaxação. A espuma oriunda do GPO apresenta transição vítrea estreita, sugerindo maior homogeneidade microestrutural, que pode ser explicada pela maior homogeneidade do poliól GPO, mostrado pela sua menor polidispersidade.

Tabela 7: Temperatura de transição vítrea (T_g), largura de transição vítrea (ΔL) e variação de capacidade calorífica (ΔC_p) para as espumas.

Poliól de Partida da Espuma	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	ΔL ($^{\circ}\text{C}$)	ΔC_p ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Massa Molar do Poliól, M_w (g/mol)
R15	-30	55	0,54	1987
RH25	-33	19	0,36	2334
R36	-42	30	0,45	2664
R40	-41	30	0,36	2807
R54	-45	24	0,45	3209
GPO	-42	17	0,27	3090

Em homopolímeros, a variação de capacidade calorífica na região da transição vítrea, representa a soma das contribuições de capacidade calorífica dos grupos químicos que compõem a unidade repetitiva e está associada à diferença de mobilidade da cadeia polimérica antes e depois da transição vítrea [43]. Com o aquecimento a cadeia polimérica adquire mobilidade, ou seja, o número de graus de liberdade torna-se maior, ocasionando um aumento da capacidade calorífica. Os valores de ΔC_p para as espumas oriundas dos polióis a base de óleo de mamona etoxilado oscila em torno de $0,41 \pm 0,05 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, excetuando a espuma R15, enquanto o valor de ΔC_p da espuma GPO é menor se comparado às outras espumas. Um valor menor de ΔC_p pode estar relacionado a um ganho menor no número de graus de liberdade das cadeias poliméricas. Este fato pode estar indicando que na espuma oriunda do poliól

GPO o volume livre é menor, provavelmente devido ao maior grau de reticulação do polímero e maior homogeneidade da estrutura do poliól.

Observa-se na Tabela 7 que a Tg para todas as espumas decresce com aumento de massa molar do poliól utilizado para formulá-la, conforme mostrado na Figura 15.

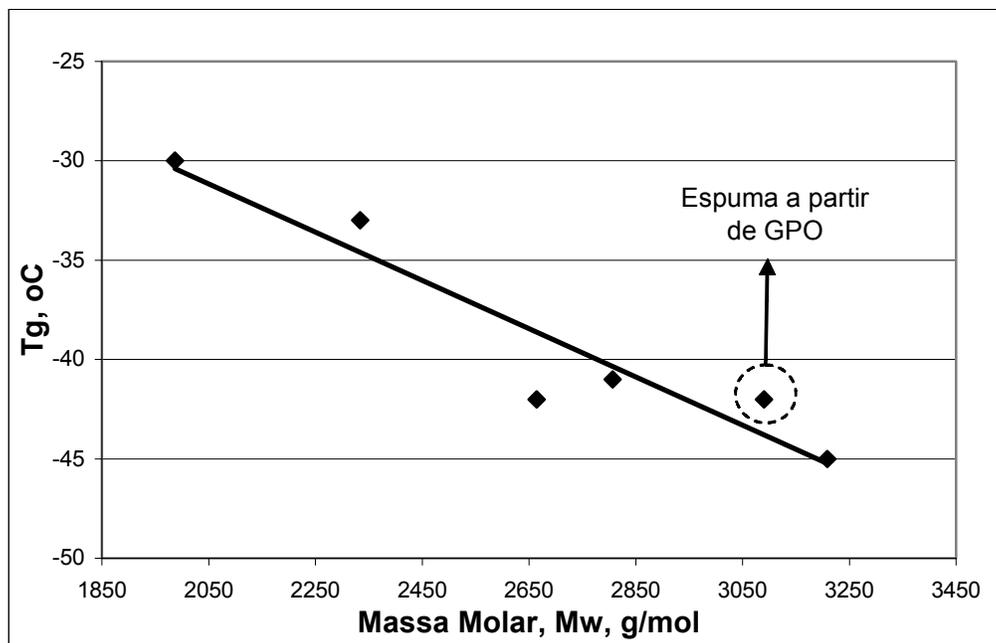


Figura 15: Correlação da Tg com a massa molar dos polióis, para as espumas de poliuretana caracterizadas.

A diminuição da Tg das poliuretanas com o aumento da massa molar do poliól, se deve ao fato dos segmentos maiores (poliól) entre os grupos carbamatos (uretânicos) apresentar maior mobilidade. Este efeito é similar a reticulação: quanto menor a densidade de reticulação, maior a distância entre os nós de cadeia e portanto maior o comprimento e mobilidade dos segmentos de cadeia entre os nós da rede. Por analogia, o grupo carbamato atuaria como grupo rígido ou nó nas cadeias de poliuretana.

Observa-se que o deslocamento da Tg dos polióis puros, item 4.1.2., não apresenta é muito grande comparado as espumas produzidas com estes polióis, provavelmente isto se deve ao fato das cadeias flexíveis dos polióis serem suficientemente grandes para manter uma certa mobilidade, mesmo depois da reação de polimerização com o isocianato.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

A microscopia eletrônica de varredura (do inglês SEM) é uma das técnicas mais antigas e mais amplamente utilizadas na análise de superfícies. Pelo fato da SEM prover uma imagem tridimensional, a análise qualitativa é muito melhorada. O microscópio eletrônico de varredura forma a imagem através de uma varredura de uma sonda de elétrons focados através do espécime de interesse [44].

Na Figura 16 encontram-se as micrografias obtidas através de SEM para as espumas de poliuretano. O aumento da massa molar dos polióis à base de óleo de mamona etoxilado acarreta em aumento do tamanho das células das espumas, enquanto a uniformidade de tamanho diminui, com exceção da espuma oriunda do poliól de massa molar 2664 g/mol (Figura 13C), que possui a estrutura de suas células mais homogênea. A hipótese de que a baixa homogeneidade das formulações na etapa de preparação das espumas seja responsável pela baixa uniformidade de tamanho de células pode ser descartada, pois todas as espumas foram preparadas em duplicata, sem que houvesse diferença visual significativa. A espuma preparada a partir de poliól à base de glicerina propoxilada/etoxilada, GPO, apresentou maior uniformidade de tamanhos de células se comparadas com os polióis à base de óleo de mamona etoxilado. Dentre os polióis à base de óleo de mamona, o

R36, com massa molar 2664 g/mol, resultou em uma espuma com estrutura mais próxima da espuma do poliól à base de glicerina propoxilada/etoxilada, massa molar igual a 3090 g/mol, apesar da diferença de massa molar entre os polióis.

Aparentemente o aumento da massa molar, com o aumento do teor de óxido de etileno na molécula, aumenta a solubilidade da água na formulação da espuma, aumentando a taxa de reação da água com o TDI e, conseqüentemente, a geração de CO₂, acarretando em um aumento do tamanho das células e menor definição de sua forma geométrica; isso pode ser comprovado pela micrografia da amostra de massa molar 1987 g/mol (Figura 16A), que possui menor teor de óxido de etileno, apresentando um acentuado encolhimento de suas células.

De acordo com a Figura 7, o diâmetro médio de uma célula de uma espuma flexível, no sentido perpendicular ao crescimento da espuma é de aproximadamente 4 mm e no sentido do crescimento da espuma é de aproximadamente 6 mm, mas estes valores podem apresentar variação de acordo com o tipo de formulação. Pode-se observar nas micrografias da Figura 16, que as células apresentam diâmetros médios inferiores a 1 mm com uma boa homogeneidade de tamanho de células, com exceção das espumas obtidas a partir dos polióis R40 e R54. Observa-se que todas as espumas possuem uma quantidade baixa de células abertas, o que seria esperado de espumas flexíveis, como observado na micrografia e desenho esquemático das Figuras 5 e 7.

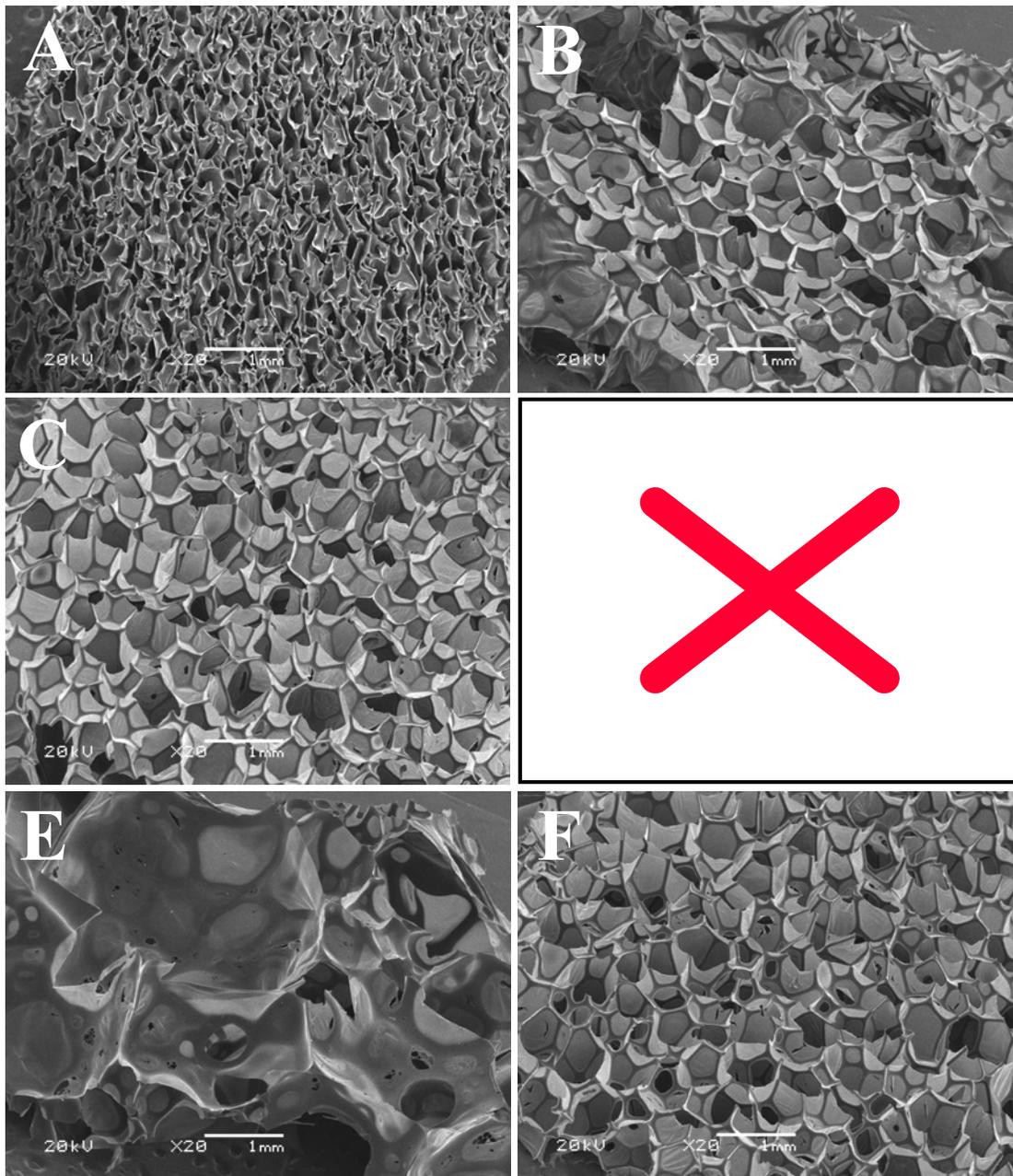


Figura 16: Micrografias eletrônicas de varredura das espumas obtidas a partir dos polióis a base de óleo de mamona com massas molares iguais a (A) 1987 (R15), (B) 2334 (RH25), (C) 2664 (R36), (D) 2807 (R40), (E) 3209 (R54) g/mol, e (F) do poliól a base de glicerina propoxilada/etoxilada de massa molar 3090 (GPO) g/mol. Com exceção da micrografia A, todas foram obtidas em ângulo de 55°.

A quantidade e localização do óxido de etileno na cadeia molecular exercem grande influência sobre a reatividade do poliól. A reatividade, a capacidade de emulsificação e a hidrofiliicidade do poliéter podem ser ajustadas de modo a influenciar as propriedades finais do produto. Alta quantidade de óxido de etileno no poliéter está associada a alta capacidade de emulsificação da água utilizada na formulação e, conseqüentemente, com a alta reatividade. Se o óxido de etileno está localizado no final da cadeia, a reatividade aumenta adicionalmente por causa da hidroxila terminal primária [3]. Trabalhos realizados por Dyer e colaboradores relatam que reações de fenil isocianatos com butanol primário e secundário diferem em até três vezes na taxa de reação, sendo a reação com o álcool primário mais rápida [45]. Para as espumas feitas a partir de polióis com massas molares menores, as reações de polimerização podem ter sido mais velozes que a de formação de CO₂, por causa do efeito mais acentuado da hidroxila primária, não havendo tempo do gás romper as células e com o resfriamento e troca com o ar, ocorreu o encolhimento da espuma.

Não foi encontrado na literatura uma correspondência do tipo de poliól com o tipo de estrutura da célula, uma vez que este fenômeno é muito mais controlado pela ação do tensoativo e catalisadores na formulação durante o processo de crescimento da espuma, do que pelo poliól.

4.3.3. Análise Dinâmico Mecânica - DMA

Na técnica de análise dinâmico-mecânica a amostra é submetida à uma deformação ou tensão oscilatória, normalmente senoidal, medindo-se a força ou tensão resultante [46].

Quando uma tensão senoidal é aplicada a um sólido perfeitamente elástico a deformação ocorre exatamente em fase com a tensão aplicada. Entretanto, quando algum movimento molecular está ocorrendo na mesma faixa de frequência da tensão aplicada, o material responde de uma maneira visco-elástica e a resposta da deformação aparece defasada em relação à tensão. Assim é conveniente descrever o comportamento mecânico através de uma componente de deformação completamente elástica e uma completamente viscosa. A componente de armazenamento do módulo é definida como a razão entre a amplitude da componente da tensão em fase com a deformação pela amplitude da deformação. A componente de perda, E'' , é definida como a razão entre a amplitude da componente fora de fase com a deformação pela amplitude da deformação [47]. Resumidamente podemos dizer que o módulo de armazenamento, E' , é uma medida da energia mecânica armazenada pela amostra na forma de energia elástica. O módulo de perda, E'' , mede a energia dissipada pelo material na forma de calor durante o ciclo de deformação e o fator de perda é a razão entre o módulo de perda e a módulo de armazenamento, $\tan \delta = E''/E'$ [48].

O método dinâmico-mecânico detecta relaxações moleculares com uma sensibilidade aproximadamente 1000 vezes maior que o DSC/DTA [49], portanto também foi utilizado para caracterização de transições das espumas.

As propriedades mecânicas de espumas dependem principalmente de duas características: a morfologia das células (tamanho da célula, célula aberta, célula fechada, se a espuma encolheu, etc.) e a estrutura química das paredes das células, que determina a micromorfologia, discutida na Figura 5. Há, portanto, uma dificuldade em separar estes dois efeitos sobre as propriedades mecânicas.

As curvas de módulo de armazenamento, E' ; módulo de perda, E'' e fator de perda, $\tan \delta$; em função da temperatura para as espumas encontram-se nas Figura 17, 18 e 19 respectivamente.

Polímeros vítreos apresentam módulo da ordem de GPa. Para as espumas do estudo o módulo de armazenamento a temperaturas inferiores à transição vítrea das espumas ($T < -50^\circ\text{C}$), apresenta valores inferiores a 10^9 Pa, este fato pode estar relacionado com a estrutura da espuma, com células vazias. As dimensões reais das amostras (comprimento, largura, espessura) não levam em consideração a fração de vazios que é uma função da morfologia das espumas. Portanto, a análise quantitativa da região vítrea fica comprometida. Entretanto, a análise das faixas de temperatura em que ocorre as transições não tem qualquer prejuízo.

As curvas $E' \times T$ mostram diferenças pronunciadas para as diferentes espumas. O mesmo ocorre para as curvas $E'' \times T$. (Figura 18) e $\tan \delta \times T$ (Figura 19).

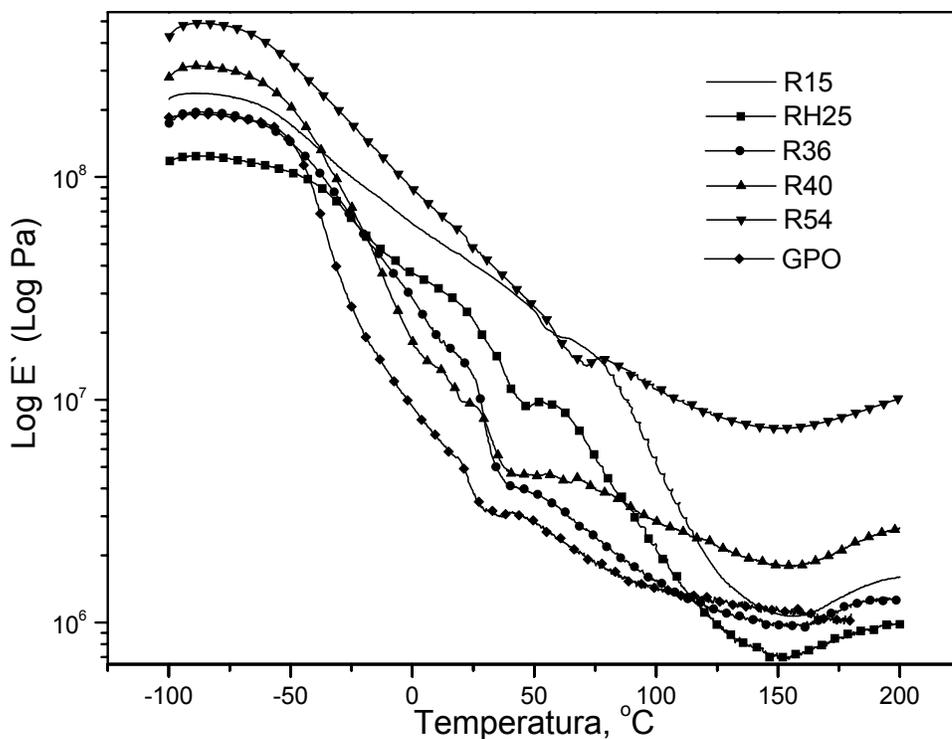


Figura 17: Curvas de Log E' x temperatura para as espumas obtidas de polióis à base de óleo de mamona etoxilado.

Nas curvas de módulo de perda ($E'' \times T$), observa-se um pico com máximo em torno de -50°C , o qual é atribuído à transição vítrea. De forma similar ao observado por DSC, a transição vítrea das poliuretanas obtidas a partir dos polióis à base de óleo de mamona etoxilado é mais larga, indicando um grau de heterogeneidade mais pronunciado que poliuretanas oriundas do GPO. Além disso, observa-se que o pico de transição vítrea se estende para temperaturas superiores à 30°C ; chegando até a 80°C no caso da espuma do poliól R54. Isto representa uma diferença significativa em termos de relaxações moleculares e, portanto, de microestrutura molecular entre as espumas.

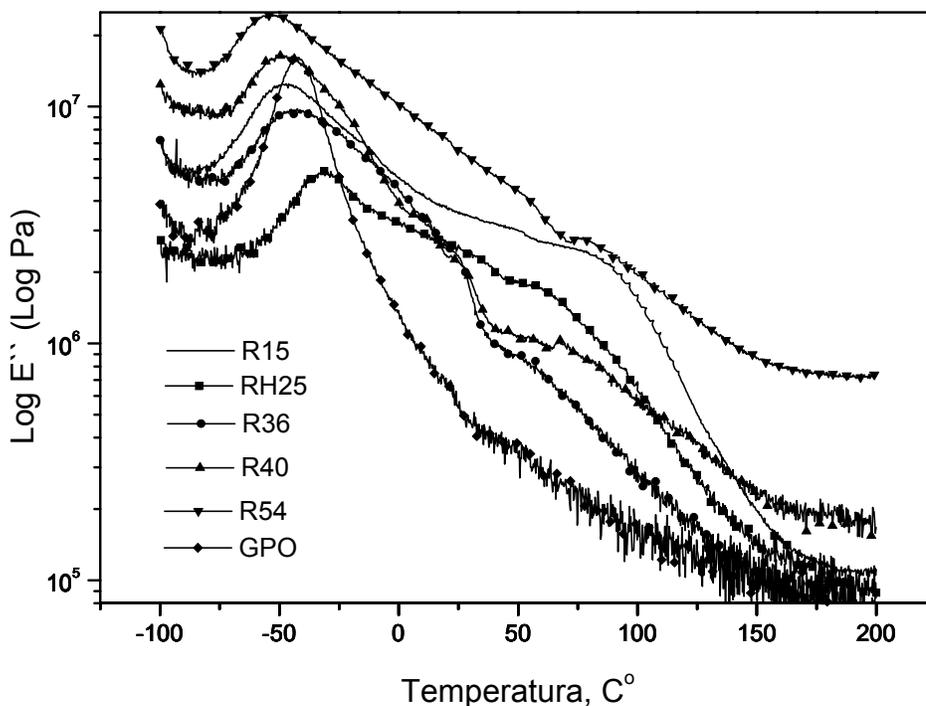


Figura 18: Curvas de $\text{Log } E''$ x temperatura para as espumas obtidas de polióis a base de óleo de mamona etoxilado.

Quando se analisa as curvas de $\tan \delta \times T$, as diferenças de comportamento dinâmico mecânico se tornam ainda mais claras. Enquanto a poliuretana do GPO apresenta um pico estreito, referente à transição vítrea, todas as demais espumas mostram um pico mais largo, com cerca de 150°C de largura (PU oriundo do poliól R40) ou apresenta dois picos largos.

A largura dos picos de curvas $\tan \delta \times T$ está diretamente relacionado com a capacidade do material em converter energia mecânica ou sonora em calor. O comportamento das curvas $\tan \delta \times T$ para as espumas de todos os polióis baseados em óleo de mamona, é uma forte indicação de que estes materiais apresentam um potencial de aplicação como isolante acústico [48].

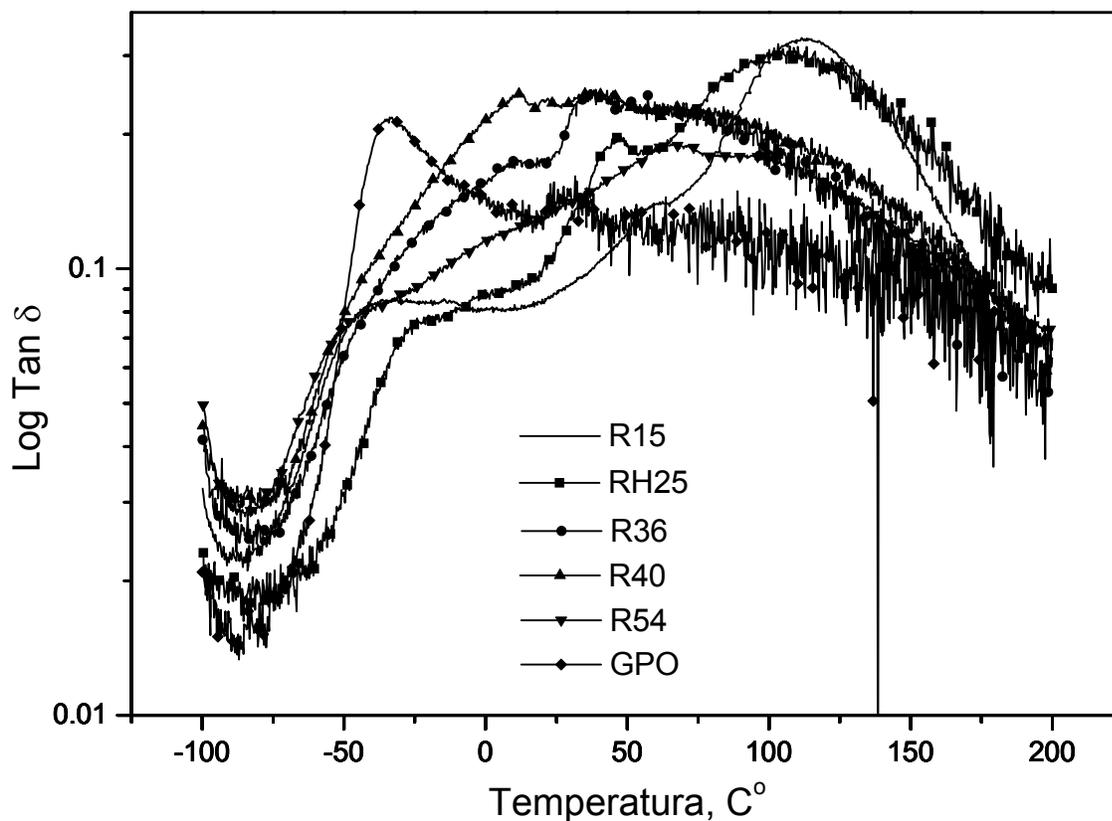


Figura 19: Curvas de Log Tan δ x temperatura para as espumas a obtidas de polióis a base de óleo de mamona etoxilado.

Na Tabela 8 encontram-se as temperaturas referentes às transições das espumas obtidos das curvas $E'' \times T$ e $\tan \delta \times T$ tomando-se as temperaturas correspondentes ao máximo dos picos das curvas.

Tabela 8: Temperaturas correspondentes às transições determinadas por DMA (curva de E' e E'') e DSC.

Poliól	E'' (°C)	Tan δ (°C)	DSC (°C)
R15	-46, -15, 54, 91	-27, 60, 112	-30
RH25	-31, 39	-20, 1, 33, 46, 104	-33
R36	-43, -3, 25, 57	12, 37, 65	-42
R40	-48, 12, 26, 79	12, 21, 38, 69	-41
R54	-53, 53, 76	-43, 0, 66, 86	-45
GPO	-42, 40	-33, 29	-42

Saxena e colaboradores [50] ao estudarem elastômeros de poliuretanas à base de óleo de mamona e polipropilenoglicol, observaram uma transição vítrea por volta de -40°C , a qual foi atribuída à fase flexível, composta pelo poliéter (polipropilenoglicol). Jigjiang e colaboradores [51] em estudos de poliuretanas à base de polipropilenoglicol reticuladas por monômeros vinílicos também observaram, por DMA, a transição vítrea de um elastômero de poliuretana à -35°C . Fazendo um paralelo com o trabalho dos dois autores pode-se dizer que a transição encontrada nas espumas caracterizadas neste trabalho na análise de DSC e também por DMA está relacionada a porção flexível dos polióis.

A região na curva de E' após a transição vítrea é descrita por Turner e colaboradores [52] como uma região de temperatura aonde ocorre a flexilização dos domínios rígidos de uréia e possível degradação. Quando não

se observa variação significativa do módulo E' após a transição vítrea é possível que existam ligações cruzadas ou reticulações. Entretanto, isto não é observado em nenhuma das espumas do estudo, porém observa-se um aumento dos valores de E' a temperaturas superiores à 125 °C, evidenciando possivelmente um fenômeno de pós-cura das amostra com possível aumento das reticulações.

Saxena e colaboradores [50] inferiram, baseados nas análises de DMA, que a transição encontrada por volta de 160 °C de um elastômero à base de polipropilenoglicol e 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI), seria da fase rígida da espuma. Neste trabalho foram encontradas transições em temperatura inferiores ao estudo citado, possivelmente devido a diferença do isocianato utilizado, mas é possível que estas transições estejam relacionadas à estrutura rígida do polímero.

4.3.4. Ensaio Mecânico de Tração

Um dos testes mais utilizados para caracterização de comportamento mecânico de polímeros, especialmente de polímeros de baixa temperatura de transição vítrea, envolve o teste de tensão-deformação. Enquanto discute-se que este teste não é um dos melhores testes para caracterização do comportamento de materiais de engenharia, o mesmo é simples, barato e muito utilizado [44].

Na tabela 9 são apresentados os dados obtidos nos ensaios de tração para as espumas.

Tabela 9: Propriedades mecânicas de tração das espumas

Poliól	Tensão na Ruptura (kPa)	Def. Específica* (%)	Módulo de Elasticidade (kPa)
R15	72 ±16	100 ±13	116 ±37
RH25	62 ±31	57 ±18	331 ±249
R36	42 ±9	71 ±13	132 ±34
R40	32 ±3	36 ±12	168 ±55
R54	18 ±4	32 ±7	94 ±17
GPO	82 ±17	119 ±20	133 ±28

* Dados obtidos na ruptura

Na Figura 19 encontram-se o módulo de Young, a tensão e o alongamento na ruptura em função da massa molar do poliól que originou a espuma.

Tanto a tensão, como o alongamento na ruptura de espumas obtidas a partir de polióis de óleo de mamona etoxilado, diminuem com o aumento da massa molar do poliól. Dois efeitos determinam as propriedades mecânicas de espumas: a microestrutura molecular e a morfologia (macro) das espumas. Com respeito ao primeiro fator, os resultados de DMA, indicaram que todas as espumas, exceto a oriunda do GPO, ainda estão sofrendo relaxações relacionadas, na faixa de temperatura do ensaio mecânico (25°C). Assim

esperava-se que a espuma de GPO, tivesse menor módulo e maior deformação na ruptura que as demais, o que de fato ocorreu (Figura 18 e 19).

A morfologia das espumas, já discutida no item 4.3.2., também pode explicar os menores valores de tensão com a massa molar, uma vez que observa-se células mais irregulares e maiores nas espumas oriundas de polióis de massas molares maiores. É interessante que estes dois parâmetros para a espuma oriunda do poliól à base do óleo de mamona com menor massa molar assumem valores similares aos observados para a espuma derivada do poliól de glicerina. Este fato pode também estar relacionado com a morfologia da espuma, neste caso possui uma estrutura de células fechadas. Os valores de deformação também podem ser explicados pela morfologia da espuma, uma vez que a heterogeneidade acrescenta pontos de fragilidade nos corpos de prova.

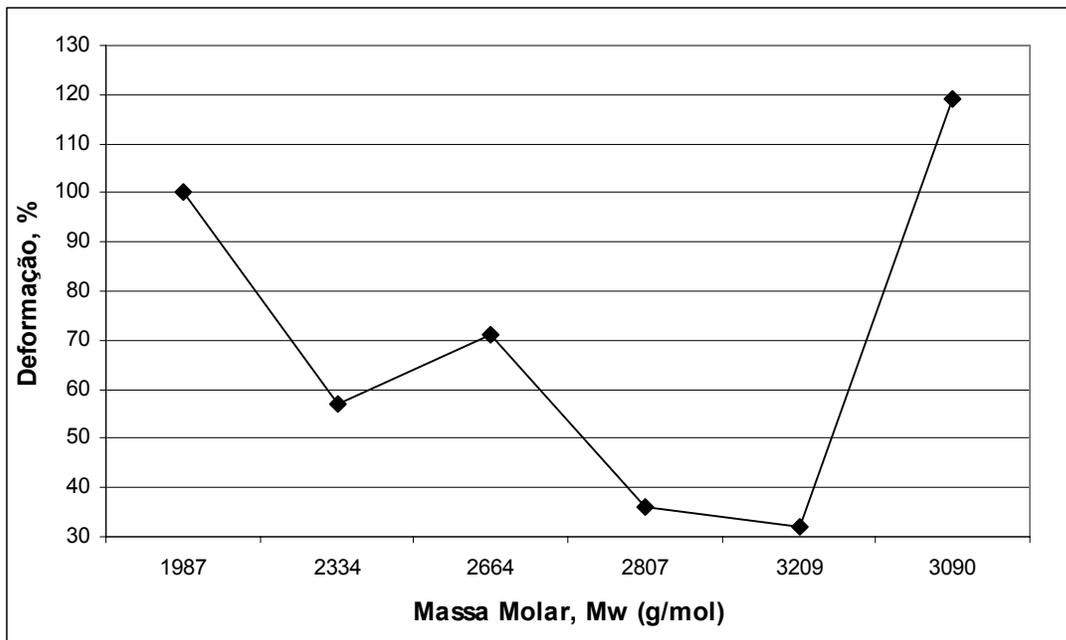
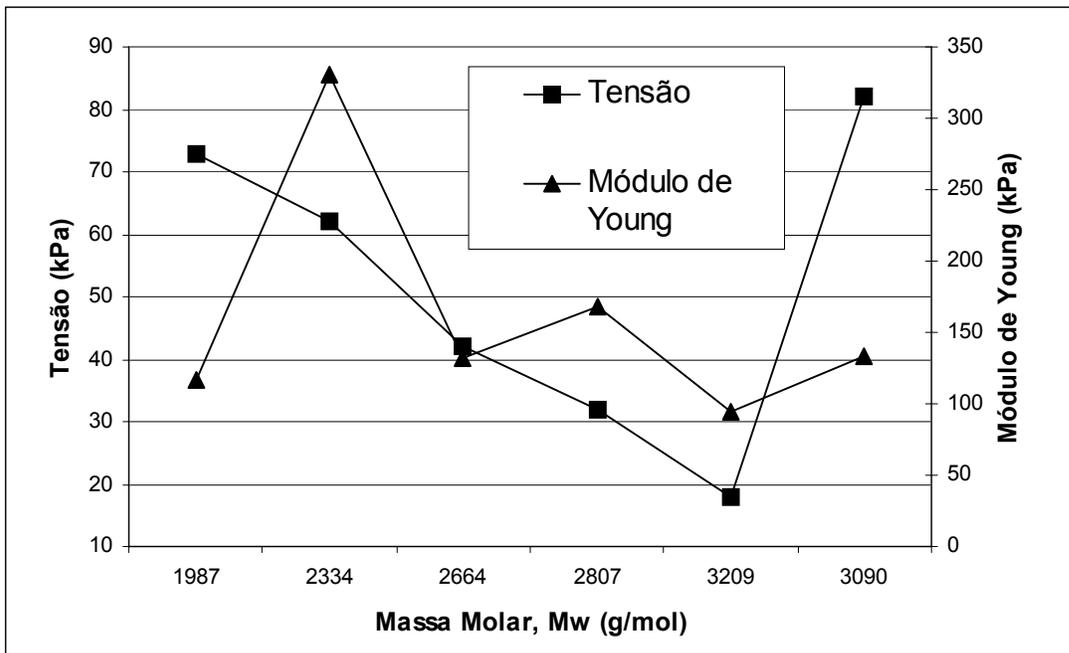


Figura 19: Propriedades mecânicas de tração das espumas em função da massa molar do poliól. \overline{M}_w de 3090 g/mol representa o poliól a base de glicerina propoxilada/etoxilada.

O poliól à base de glicerina é praticamente monodisperso (Tabela 6) com funcionalidade 3 o que deve gerar redes de poliuretanas mais uniformes com relação à distribuição de nós ou pontos de reticulação. Este é o motivo para que a faixa de temperatura em que se observa a transição vítrea seja mais estreita. No modelo da Figura 20 observa-se uma estrutura molecular hipotética da rede proposta para os polióis a base de óleo de mamona etoxilado e para o polioliol à base de glicerina propoxilada/etoxilada.

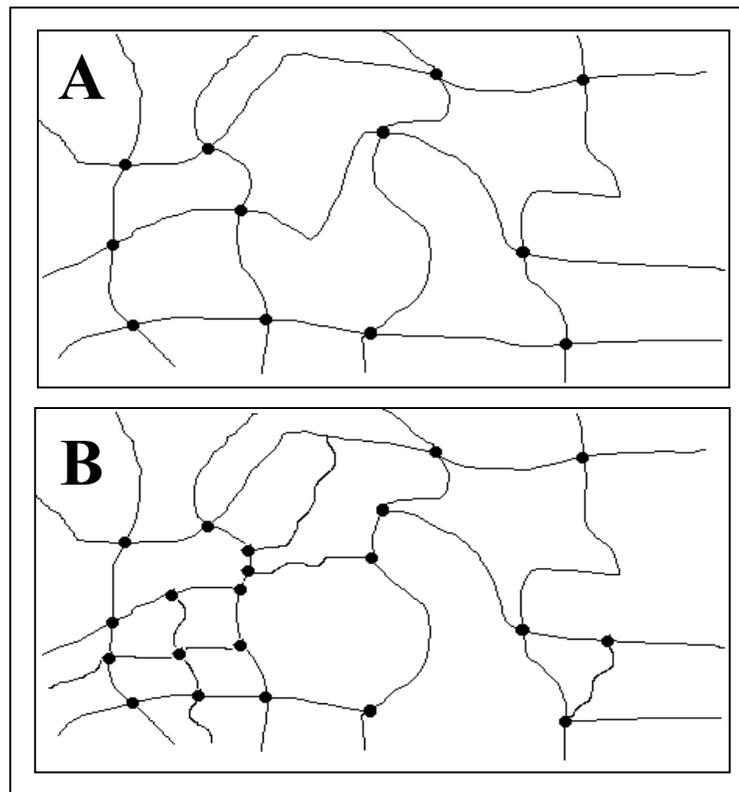


Figura 20: Modelos hipotéticos para as redes moleculares das espumas. Na figura 20A observa-se o modelo para a espuma a base de poliól de glicerina propoxilada/etoxilada. Na Figura 20B observa-se descontinuidades da rede causadas pelas espécies diferentes no poliól à base de óleo de mamona etoxilado.

Bharadwaj e colaboradores [54], estudaram poliuretanas formadas por reações de óleo de mamona, polietilenoglicóis (polióis lineares) de diversas massas molares e TDI 80:20. Os autores observaram que as propriedades mecânicas das poliuretanas formadas por polietilenoglicóis de maior massa molar, são piores, comparativamente, as de menores massas molares, por apresentarem menor densidade de reticulação, esta menor densidade de reticulação não permite uma distribuição uniforme da carga mecânica na rede polimérica, em outras palavras, quando a carga mecânica é aplicada à rede polimérica, o poliól contendo polietilenoglicol de maior massa molar, por causa de sua alta flexibilidade, transfere a carga mecânica à parte rígida do polímero (óleo de mamona e TDI), criando concentrações de tensão nestas regiões, levando a uma ruptura do material em valores menores de tensão e alongamento se comparados a poliuretanas preparadas com polietilenoglicóis de massas molares inferiores. Pode-se fazer um paralelo do sistema estudado neste trabalho com o trabalho apresentado por Bharadwaj, apesar dos autores terem trabalhado com um elastômero e não uma espuma, a estrutura química da poliuretana é similar a das espumas a base de óleo de mamona etoxilado. Desta forma pode-se explicar a queda das propriedades mecânicas da espuma com o aumento da massa molar do poliól. A morfologia já comentada anteriormente no item 5.3.2. também pode explicar os menores valores de tensão para as espumas.

4.3.5. Análise Termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da

temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) [45].

Os efeitos do aquecimento até a decomposição em materiais poliméricos variam muito com a natureza química dos polímeros. Quando aquecidos em atmosfera inerte, estes podem reagir por duas rotas: cisão, reticulação ou carbonização. Atingida a excitação térmica, as ligações covalentes das cadeias poliméricas movimentam-se vibracionalmente até a ruptura e formam uma diversidade de fragmentos de radicais ou pequenas moléculas, que podem reagir ou quebrar novamente [54].

Na Figura 21, encontram-se as curvas termogravimétricas para as amostras de espumas.

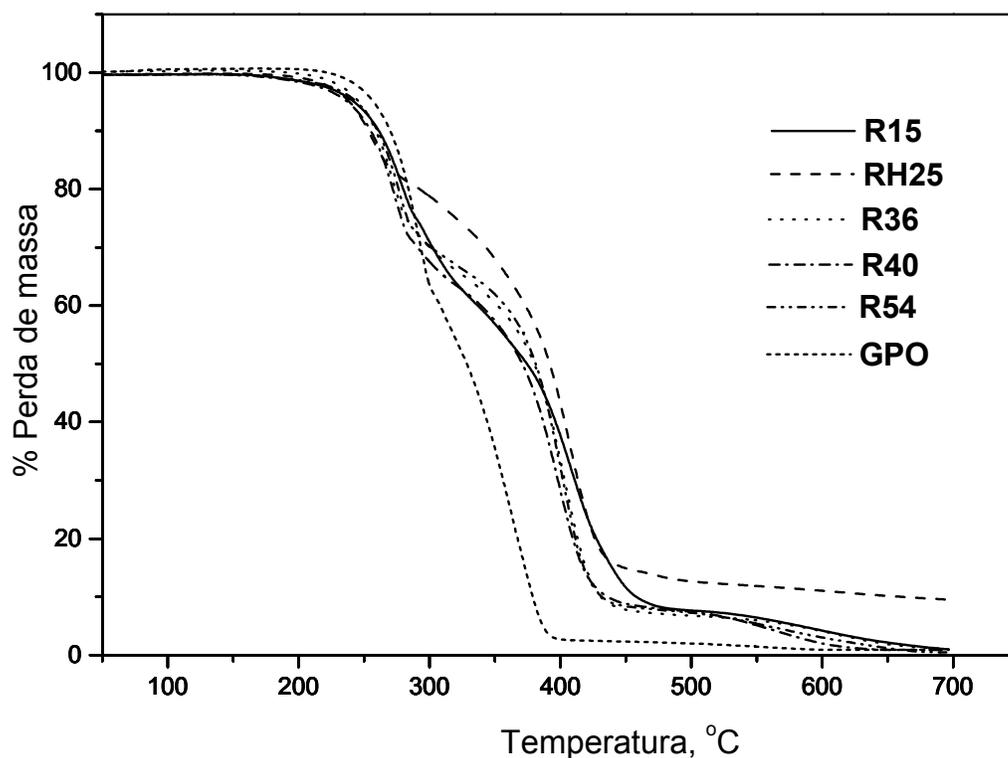


Figura 21: Curvas termogravimétricas para as espumas sintetizadas com os polióis a base de óleo de mamona etoxilado e com glicerina propoxilada e etoxilada. Os experimentos foram feitos sob atmosfera de argônio.

Na Tabela 10 são apresentadas as temperaturas e as porcentagens de perdas de massa para cada processo de perda de massa por espuma. Esses processos foram identificados com auxílio das curvas de derivadas da curva de TGA.

Tabela 10: Temperatura e variação de massa para os processos térmicos observados para as espumas sintetizadas com os polióis indicados na primeira coluna da tabela.

Poliól	1 Etapa		2 Etapa		3 Etapa	
	Faixa de Temperatura °C	% Perda de Massa	Faixa de Temperatura °C	% Perda de Massa	Faixa de Temperatura °C	% Perda de Massa [#]
R15	165 – 283	24	283 – 500	69	453 – 700	7
RH25	190 – 263	16	290 – 467	69	467 – 700	4*
R36	200 – 286	26	286 – 430	64	430 – 700	10
R40	172 – 275	28	275 – 415	62	415 – 700	10
R54	175 – 284	26	284 – 421	64	421 – 700	10
GPO	225 - 300	38	300 – 387	59	387 – 700	3

* restaram 5% de massa aos 700°C

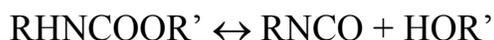
A espuma sintetizada com o poliól a base de glicerina propoxilada e etoxilada começa a se decompor em temperaturas mais elevadas que as espumas derivadas dos polióis à base de óleo de mamona etoxilado, mas a porcentagem de massa perdida para essa primeira etapa para este poliól é maior se comparado aos outros. A espuma a base de glicerina propoxilada etoxilada também apresenta quase que total decomposição (total perda de massa) a temperaturas inferiores às espumas a base de óleo de mamona etoxilado.

Com relação as espumas a base de óleo de mamona etoxilado, elas apresentam perfis de decomposição muito similares, apresentando apenas uma

diferença para a espuma sintetizada a partir do poliól RH25, que apresenta uma menor porcentagem de perda de massa na primeira etapa de degradação comparada às outras formulações e apresenta uma maior quantidade de massa a ser degradada acima de 467 °C, que é a maior temperatura de degradação para todas as espumas dos estudo. Além disso, todas as espumas apresentam valores muito pequenos de massa residual a 700 °C, temperatura máxima do estudo, a não ser a espuma sintetizada com o poliól RH25, que apresenta ainda um residual de aproximadamente 5% de massa a 700°C. Estes fatores podem estar relacionados ao fato do poliól RH25 ser totalmente saturado, dificultando seu processo de degradação, pois não há mais a presença da insaturação do ácido ricinoleico, que apresenta-se como uma ligação menos estável.

Uretanas são conhecidas como materiais relativamente instáveis à temperatura, apresentando início de decomposição entre 150 e 200°C. Três mecanismos de decomposição de uretanas podem ser propostos [55]:

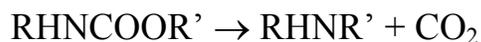
(1) Dissociação do isocianato e álcool



(2) Formação de uma amina primária e olefina



(3) Formação de uma amina secundária



Ravey e Pearce [56] estudaram a decomposição térmica de espumas de poliuretana com ligações biureto por meio de pirólise acoplada à cromatografia a gás, GC-MS, TGA e análise elementar e propuseram que ambos os mecanismos (1) e (2) ocorrem, embora a primeira reação seja mais rápida que a segunda.

Na Figura 22, são apresentadas as curvas de derivada de perda de massa por temperatura (DTG) para as espumas.

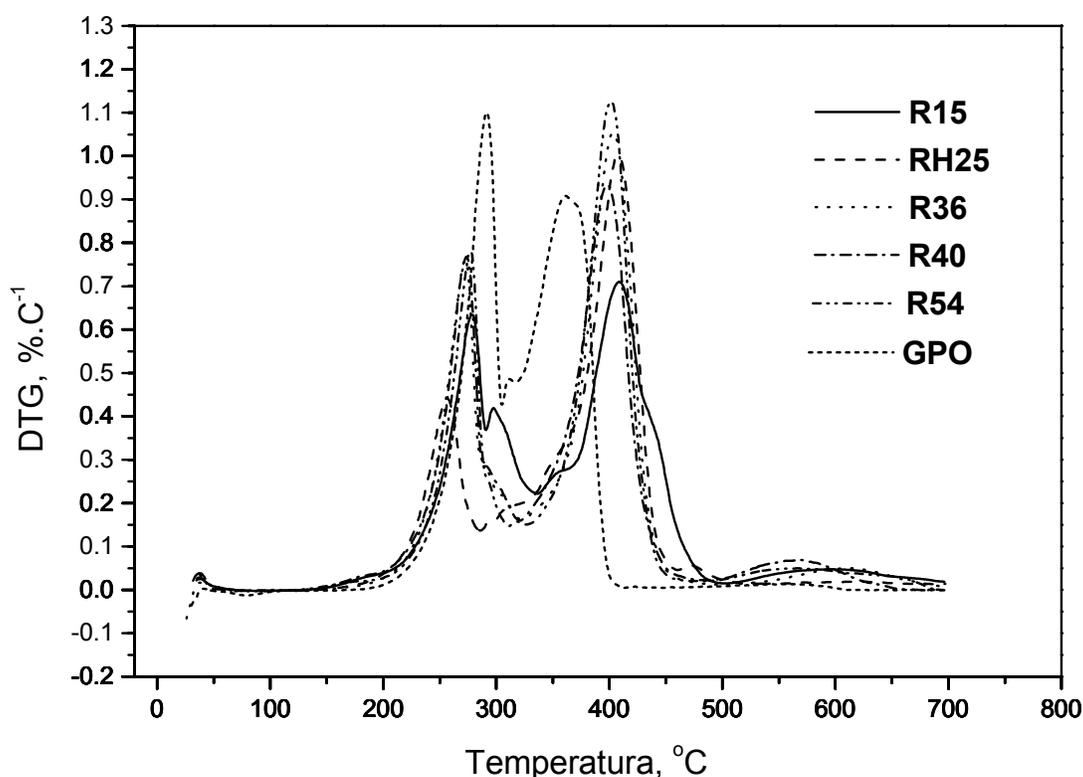


Figura 22: Curvas de derivada de perda de massa por temperatura das espumas.

As curvas de DTG são as curvas de derivada primeira dos termogramas de perda de massa X temperatura, a curva da derivada pode revelar

informações que não podem ser detectadas em uma curva termogravimétrica. As curvas de DTG apresentam picos nas faixas de temperaturas em que ocorre variação da perda de massa, sendo que o ponto de máximo do pico corresponde à taxa máxima de variação de massa.

Observa-se nas curvas da Figura 22, que as espumas à base de óleo de mamona etoxilado apresentam perfis muito similares de degradação, com dois processos principais de degradação, refletindo o perfil das curvas de TGA da Figura 21. Na Figura 22 a degradação da espuma a base de glicerina propoxilada/etoxilada tem o máximo de sua primeira etapa de degradação em temperaturas maiores. Javni e colaboradores [57] estudaram a estabilidade térmica de poliuretanas à base de óleos vegetais e de polióis à base de óxido de propileno, mostrando que as ligações uretânicas em poliuretanos sintetizados com PO são estabilizadas sob atmosfera de nitrogênio, com a doação de elétrons do grupo metila, que não são presentes em polióis à base de óleos vegetais estudados. Este fato poderia explicar a maior temperatura de degradação do primeiro estágio de degradação das espumas à base de poliól GPO (Tabela 10). Entretanto, o início do segundo processo de degradação da espuma a partir do poliól GPO, ocorre em temperatura menor que as espumas sintetizadas a partir de poliól à base de óleo de mamona etoxilado. Além disso, a espuma à base de glicerina propoxilada e etoxilada é totalmente degradada antes das espumas à base de óleo de mamona etoxilado. Em poliuretanas preparadas a partir de polióis à base de óleo de mamona a cisão da cadeia principal por efeito térmico pode ocorrer com a formação do ácido 10-undecanoico e heptanal, evidenciando a degradação térmica do ácido ricinoleico [58]. Esse fator talvez possa explicar a maior temperatura de início do segundo evento (Tabela 10) de degradação para as espumas produzidas a partir de óleo de mamona etoxilado.

O terceiro pico de degradação para as espumas à base de óleo de mamona etoxilado podem ser relacionados a degradação do isocianato, uma vez que Melo e Pasa [29] encontraram picos de degradação do MDI polimérico à 480°C em poliuretanas sintetizadas a partir de óleo de mamona e o estudo de Javni [57] em poliuretanas sintetizadas com polióis à base de óleos vegetais, também correlaciona os picos de degradação por volta de 500°C à degradação do isocianato (MDI modificado). O TDI, assim como o MDI, também possui uma estrutura aromática que apresenta estabilidade a oxidação.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho pode-se concluir que existem dois pontos que afetam as propriedades micro e macroscópicas das espumas de poliuretana sintetizadas com polióis à base de óleo de mamona etoxilado:

Morfologia da espuma: As características químicas dos polióis à base de óleo de mamona etoxilados, conferem às formulações das espumas uma maior solubilidade de água e velocidades de reação maiores que afetam na reação de formação de CO₂ e polimerização da espuma e conseqüentemente na homogeneidade, formato e tamanho das células da espuma. Estas características, por sua vez afetam as propriedades mecânicas das mesmas.

Rede polimérica: Além da morfologia da espuma, a rede polimérica das espumas de poliuretana também são influenciadas pelas propriedades químicas do poliól, que conferem à rede polimérica uma maior heterogeneidade que impacta nas propriedades mecânicas e térmicas da espuma.

Com relação a estabilidade térmica da espuma, não há impacto do tipo de poliól no tipo de degradação que a espuma sofre.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Dow Química S.A.; *Espuma Flexível de poliuretana – Boletim técnico*; Dow Química S.A.; São Paulo; 1984.
2. Vilar, W.; *Química e Tecnologia dos Poliuretanos*; Vilar Consultoria; 3^a ed.; Rio de Janeiro, 2002.
3. Oertel, G.; *Polyurethane Handbook*; Hanser Publisher; Germany; 1985
4. Mark, H.F.; Bikales, N.; Overberger, G.C. e Menges, G. “*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*”; John Wiley & Sons; (eds) 2^a; New York; vol. 13; 243-303; 1988.
5. site <http://www.poliuretanos.com.br> - acessado em julho de 2006.
6. site <http://www.abiquim.org.br> - acessado em julho de 2006.
7. Woods, G.; *The ICI Polyurethane Book*; Wiley and Sons; London; 1987.
8. Sato, M. L.; *Dissertação de Mestrado*; Instituto de Química-Universidade Estadual de Campinas; Campinas; 2002.
9. D.S. Ogunniyi; *Biores. Tech.*; 97, 1086-1091; 2006.
10. http://www.ibge.gov.br/home/presidencia/noticias/noticia_visualiza.php?id_noticia=498&id_pagina=1, acessado em janeiro de 2007.
11. Latere Dwan'isa, J. P.; Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L.T.; Kazemizadeh, M.; *J. Mater. Sci.*; 39; 1887; 2004.
12. Guo, A.; Zhang, W.; Petrovic, Z. S.; *J. Mater. Sci*; 41; 4914; 2006.
13. Badri, K. H.; Ahmad, S. H.; Zakaria, S.; *J. Mater Sci Lett*; 19; 1355; 2000.
14. Badri, K. H.; Ahmad, S. H.; Zakaria, S.; *J. Appl. Polym. Sci*; 81; 384; 2001.
15. Badri, K. H.; Ujar, A. H.; Othman, Z.; Sahaldin, F. H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 100; 1759; 2006.
16. Badri, K. H.; Othman, Z.; Ahmad, S. H.; *J. Mater. Sci.*; 39; 5541; 2004.
17. Woods, G.; *Flexible Polyurethane Foams – Chemistry and Technology*; Applied Science Publishers, London; p 93-313; 1982.

18. Van. T.; Zeegers, B.; *J. Cell. Plast.*; 14; 150; 1978.
19. Ajithkumar, S.; Kansara, S. S.; Patel, N. K. *Eur. Polym. J.*; 34; 1273-1276; 1998.
20. Brock, F. N.; *J. Org. Chem*; 24; 1802; 1959.
21. Herrington, R.; Hock, K.; *Flexible Polyurethane Foams*; The Dow Chemical Company; 2^a ed.; Midland; 1997.
22. Armistead, J. P.; Wilkes, G.; Turner, R. B.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 35; 601; 1988.
23. Swern, D.; Formo, M. W.; Jungermann, E.; Norris, F. A.; Sonntag, N. O. V.; *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*; John Wiley & Sons; 1^o vol.; 4^a ed.; New York; 1979
24. Johnson, R. W.; Fritz, E.; *Fatty Acids in Industry*; Marcel Dekker, Inc.; New York; 1988
25. Pryde, E. H.; *Fatty Acids*; The American Oil Chemist's Society, 2^a ed.; New York; 1985.
26. Trãn, N. B.; Vialle. J.; Pham, Q. T.; *Polymer*;38; 2467; 1997
27. Zhang, L.; Ding, H.; *J. Appl. Polym. Sci.*64; 1393; 1997.
28. Mothé, C.G., Araújo, C.R.; *Thermochimica Acta*, 357-358; 321; 2000
29. Melo, B. N.; Pasa, V. M. D.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 92; 3287; 2004
30. Araújo, R. C. S.; Pasa, V. M. D.; *Progress in Organic Coatings*; 51; 6-14, 2004
31. Rodrigues, J.M.E.; Pereira, M.R., de Souza, A.G.; Carvalho, M. L., Dantas Neto, A. A.; Dantas, T. N. C.; Fonseca, J. L. C.; *Thermochim. Acta*; 427; 31; 2005.
32. Malmonge, J.A., Santos, M. A., Malmonge, L. F., Kanda, D. H. F., Chierice, G. O.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 98; 746; 2005
33. Van Os. N. M.; *Nonionic Surfactant – Organic Chemistry*; Marcel Dekker Inc; New York; 1998.
34. Schick, M. J.; Fowkes, F.; *Nonionic Surfactant*; Marcel Dekker, Inc. New York; vol. 2; 1966.

35. Moschiar S. M., Piacentini C. A. L. e Williams J. J.; *Polymer*; 29; 914; 1988.
36. site: <http://www.cas.org/SCIFINDER/scicover2.html> - acessado em 31 de janeiro de 2007.
37. Norma NBR-05758
38. Norma ASTM D 3574-01
39. Norma ASTM D 412-01
40. Yeadon, D. A.; McSherry, W. F.; Goldblatt, L. A.; *J. Am. Oil Chem. Soc.*; vol 36; 1959.
41. Turi, E. A.; *Thermal Characterization of Polymeric Materials*; Academic Press; New York; 1981.
42. Cassu, S. N.; Felisberti, M. I.; *Polymer*; 38; 3907; 1997.
43. Suzuki, H.; Nishio, Y; Kimura, N.; Mathot, V. B. F.; Pijpers, M. F. J. e Murakami, Y.; *Polymer*, 35; 3698; 1994.
44. Sperling, L. H.; *Introduction to Physical Polymer Science*; Wiley Interscience; New York; 3 ed.; 2001.
45. Dyer, E., Taylor, H.A., Mason, S. J. and Sampson, J., *J. Am. Chem. Soc.*;71; 4106; 1949.
46. Turi, E. A.; *Thermal Characterization of Polimeric Materials*; Academic Press; New York; 1981.
47. Cassu, S. N.; Felisberti, M. I.; *Quimica. Nova*; 28; 255; 2005.
48. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E; *Caracterização de Polímeros*; Editora E-papers; Rio de Janeiro; 2001.
49. Wetton, R. E.; *Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Polymers and Related Systems em Developments in Polymer Characterization*; Dawdins, J. V.; Applied Science Publishers; 5; London; 179-221; 1983.
50. Saxena, P. K.; Srinivasan, S. R.; Hrouz, J. e Ilavsky, M.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 44; 1343; 1992.
51. Jingjiang, L.; Wenzhong, L.; Huarong, Z.; Chunrong, H. e Shaoru, N.; *Polymer*; 32; 1361; 1991.

52. Turner, B.; Spell, H. L.; Wilkes, G. L.; *28 th SPI*, 1984
53. Bharadwaj, V.; Somani K. e Kansara, S.; *J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.*; A39; 115; 2002.
54. Lage, L. G; *Tese de Doutorado*; Instituto de Química- Universidade Estadual de São Paulo; São Paulo; 2003.
55. Saunders, J. R.; *Rubber Chem. Technol.*, 32; 337; 1959
56. Ravey, M.; Pearce, E.M. *J. Appl. Polym. Sci.*; 63; 47; 1997
57. Javni, I.; Petrovic, Z. S.; Guo, A.; Fuller, R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 77; 1723; 2000.
58. Saunders, J. H.; Frisch, K. C.; *Polyurethane Chemistry and Technology, Part I, Chemistry of High Polymers*; Interscience Publisher; New York; 11; 51; 1963.