

Preparação de Resinas de Poliuretana à Base de Óleo de Mamona e Dietanolamina e sua Aplicação em Circuitos Eletroeletrônicos

Oldemar Ribeiro Cardoso, Rosângela de Carvalho Balaban
*Laboratório de Pesquisa em Petróleo, LAPET, Instituto de Química,
Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN*

Resumo: O óleo de mamona é um óleo vegetal que permite várias reações em seus grupos funcionais hidroxila. O ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxioléico) compõe cerca de 90% dos ácidos graxos presentes, enquanto os outros 10% são não hidroxilados. Este trabalho teve como objetivo obter polióis a partir de misturas do óleo de mamona tipo I (OM) com dietanolamina (DEA), visando elevar o grau de reticulação dos produtos finais, para uso em circuitos eletroeletrônicos. A intenção de se introduzir a dietanolamina nas formulações de resina de poliuretana advém das dificuldades apresentadas por empresas do ramo na aquisição da trietanolamina, que atualmente se encontra sob controle de órgãos federais. Análises químicas e espectroscópicas evidenciaram a obtenção de polióis com índice de hidroxila entre 230 e 280 mgKOH/g. A cinética da reação de poliadição entre os polióis resultantes e o isocianato de isoforona (IPDI) foi acompanhada pelas mudanças nas propriedades reológicas do meio, a 60 °C. As poliuretanas apresentaram propriedades compatíveis com as dos produtos atualmente disponíveis no mercado, obtidos com trietanolamina (TEA).

Palavras-chave: Óleo de mamona, dietanolamina, poliuretana, propriedades reológicas, propriedades elétricas, dureza.

Preparation of Polyurethane Resins Based on Castor Oil and Diethanolamine and their Application in Electronic Circuits

Abstract: Castor oil (CO) is a vegetable oil that allows for multiple reactions in their hydroxyl functional groups. Ricinoleic acid (12-hydroxioléic acid) comprises about 90% of the fatty acids present while the remaining 10% are not hydroxylated. The aim of the present work was to obtain polyols from castor oil (CO) and diethanolamine (DEA), to improve the crosslinking degree of final products to be used in electronic circuits. The use of diethanolamine instead of triethanolamine in the polyurethane resin formulation is of special interest of companies, due to the difficulties in acquiring triethanolamine, which is controlled by the Brazilian Army. Chemical and NMR characterization showed that the polyol obtained had a hydroxyl number between 230 and 280 mgKOH/g. The kinetics of the polyaddition reaction from polyols and isophoronediiisocyanate (IPDI) was evaluated employing rheological assays at 60 °C. The polyurethane based on DEA had compatible properties with the commercial products obtained from triethanolamine (TEA).

Keywords: Castor oil, diethanolamine, polyurethane, rheological properties, electrical properties, hardness.

Introdução

O óleo de mamona (OM) é um triglicerídeo vegetal que já possui grupos hidroxila em sua cadeia. Portanto, pode ser considerado um poliálcool trifuncional natural e ser empregado nas reações de obtenção de poliuretanas^[1-4]. Entretanto, frequentemente, o óleo de mamona é submetido a modificações químicas para aumento do número de grupos hidroxila ou inserção de outros grupos funcionais e também é misturado a outros polímeros funcionalizados para a obtenção de materiais poliméricos de redes interpenetrantes (IPNs)^[1,2]. Diferentes métodos analíticos têm indicado que o OM é constituído de 87-90% de ácido ricinoleico (ácido 12-hidróxi-9-octadecenoico), 4% de ácido linoleico (ácido 9,12-octadecadienoico), 3% de ácido oleico (ácido 9-octadecenoico), 1% de ácido esteárico (ácido octadecanoico) e 0,3% de ácido linolenico (ácido 9,12,15-octatrienoico), com número

médio de hidroxilas, \bar{F}_n (OH), de 2,7. Esse número médio de hidroxilas tem sido atribuído à proporção de 70% de trióis (triricinoleato de glicerol) e de 30% de dióis (triacilgliceróis com somente dois grupos ricinoleil) na composição do óleo^[4,5].

Os principais constituintes dos elastômeros obtidos a partir de poliuretanas são (a) polióis de cadeias flexíveis (oligômeros de poliéteres ou poliésteres), (b) diisocianatos e (c) dióis ou diaminas de baixa massa molar, que atuam como extensores de cadeia. O uso de óleos vegetais como matéria-prima para o suprimento dos polióis apresenta várias vantagens, porque são materiais obtidos de fontes renováveis, de baixo custo e que não causam danos ao meio ambiente.

Nesse trabalho são apresentados resultados da preparação e propriedades mecânicas e elétricas de

elastômeros de poliuretanas obtidas a partir do óleo de mamona, diisocianato de isoforona (IPDI) e dietanolamina/trietanolamina, que atuaram como extensores de cadeia. Embora existam artigos já publicados sobre síntese e propriedades de poliuretanas de óleo de mamona^[6-9], nenhum estudo foi até o presente momento dedicado à avaliação da dietanolamina/trietanolamina como extensores de cadeia e as respectivas propriedades das poliuretanas obtidas em circuitos eletroeletrônicos.

Experimental

Materiais

Foram utilizados os materiais descritos a seguir, com as respectivas especificações informadas pelo fornecedor. Óleo de mamona tipo I: massa molar numérica média 928 g/mol. Polióis comerciais constituídos de Óleo de mamona e Trietanolamina (TEA), denominados T230 e T280, com índices de hidroxila (IOH) de 230 e 280 mgKOH/g, respectivamente (Proquinox Produtos Químicos do Nordeste Ltda). Dietanolamina (DEA): massa molar 105,14 g/mol (Oxiten Ltda). Diisocianato de isoforona (IPDI): massa molar 222,3g/mol (Sigma-Aldrich Co.). Dibutil dilaurato de estanho (DBTL): massa molar 631,56 g/mol (Sigma-Aldrich Co.).

Índices de hidroxila, acidez e iodo

Os índices de hidroxila, acidez e iodo do OM, DEA e polióis foram determinados pelas normas AOCS Cd 13-60, AOCS F9a 44 e AOCS Tg 1a-64, respectivamente^[10-12].

Teor de umidade do óleo de mamona e dos polióis

O óleo de mamona e os polióis tiveram os respectivos teores de umidade determinados de acordo com o método de Karl Fischer, previsto pela norma ASTM D1533^[13], utilizando um Titulador Karl Fischer da Mettler-Toledo.

Índice de isocianato (NCO)

O isocianato de isoforona (IPDI) teve o seu índice ou teor de isocianato (NCO) livre determinado pela norma ASTM D 2572^[14], cujo valor, foi empregado na síntese das poliuretanas.

Síntese e purificação dos polióis

Os polióis obtidos a partir do óleo de mamona e dietanolamina foram preparados em um sistema composto por um balão de três bocas, com capacidade para 500 mL, munido de termômetro e agitador mecânico. Os reagentes foram adicionados ao reator em quantidades descritas na Tabela 1. As misturas permaneceram sob agitação a 120 °C por duas horas, sem atmosfera inerte.

Os polióis, em função de seus índices de hidroxila, receberam as denominações D230 e D280. Os polióis submetidos à catálise alcalina com a utilização de hidróxido de potássio (KOH) foram denominados D230 C e D280 C.

Após a síntese, o meio reacional foi submetido ao rotaevaporador, a uma temperatura de 100 °C, até que a análise de Karl Fischer indicasse valores abaixo de 0,5%

Tabela 1. Quantidades de insumos para síntese dos polióis D230, D280 e D230C e D280C (catalisados).

Polióis	OM (g)	DEA (g)	OM / DEA (mol/mol)	KOH (%)
D230	184,5	15,45	1:0,74	-
D280	173,6	26,50	1:1,35	-
D230 C	184,5	15,45	1:0,74	0,4
D280 C	173,6	26,50	1:1,35	0,4

de água. Os polióis foram lavados com água e novamente submetidos ao rotaevaporador até que fossem alcançados valores de umidade inferiores a 0,5%.

Caracterização dos polióis

Ressonância magnética nuclear de próton (NMR ¹H)

Os espectros de RMN ¹H do OM, da DEA e dos polióis foram obtidos à temperatura ambiente, na frequência de 200 MHz, em espectrômetro Mercury 200 da Varian, utilizando clorofórmio deuterado como solvente^[15].

Análise reológica

O OM, a DEA e os polióis D230, D280, T230 e T280 foram analisados em Reômetro Rheo Stress 150 da Haake, empregando o sensor do tipo cilindros coaxiais DG 41, no intervalo de taxa de cisalhamento 0 a 600 s⁻¹ e à temperatura de 27 °C. As amostras de D230C e D280C não foram analisadas, uma vez que suas sínteses se deram exclusivamente para fins comparativos.

Síntese das poliuretanas (PUs)

Para a síntese das poliuretanas, os reagentes foram misturados nas quantidades indicadas na Tabela 2, independentemente dos moldes a que se destinassem (filmes ou tarugos), a fim de se obter resinas com diferentes dimensões, curadas sempre à temperatura ambiente.

As quantidades dos reagentes e do catalisador utilizadas nas reações foram determinadas através da Equação 1 e, nesse momento, as resinas receberam suas codificações baseadas no polioli em uso, também apresentados na Tabela 2.

$$M_{pol} = \frac{Miso(NCO_i - NCO_f)}{NCO_f + \frac{IOH}{13,36}} \quad (1)$$

onde M_{pol} é a massa do polioli, $Miso$ é a massa do isocianato, NCO_i é o índice de NCO inicial do isocianato e NCO_f é o índice de isocianato final da resina.

As reações de polimerização^[16,17] foram acompanhadas pelo comportamento reológico do meio reacional, através dos módulos de armazenamento e de perda, (G' e G'' , respectivamente), em reômetro Rheo Stress 150 da Haake, com sensor do tipo placas paralelas. Os parâmetros adotados para este ensaio foram definidos, à temperatura constante, através da varredura de amplitude à frequência constante (1,0 Hz)^[18], cujo objetivo foi garantir que as determinações estivessem sendo executadas dentro da faixa de viscoelasticidade linear. Os insumos foram misturados à temperatura ambiente, homogeneizados por

Tabela 2. Quantidades dos reagentes e do catalisador empregadas na síntese das Pus.

Poliol	Resina	IOH (mgKOH/g poliol)	Poliol (g)	IPDI (I _{NCO}) 37% (g)	DBTL (g)	DBTL (% m/m)
D230	PUD230	229,6	6,519	3,0068	0,0220	0,33
D280	PUD280	276,8	6,101	3,4043	0,0176	0,28
T230	PUT230	230	6,711	3,2883	0,0220	0,32
T280	PUT280	280	6,452	3,5506	0,0180	0,28

PUD – Poliuretana – base Dietanolamina; PUT – Poliuretana – base Trietanolamina.

15 segundos e de aerados com bomba a vácuo, até o total desaparecimento das bolhas. Cerca de dois gramas foram, então, cuidadosamente colocados no prato do sensor do reômetro e a análise oscilatória ocorreu a uma tensão de 500 Pa, frequência de 1,0 Hz. Para que o acompanhamento da cinética da reação ficasse dentro de um tempo razoável, (em torno de 100 minutos), a temperatura do sistema foi ajustada para 60 °C. O ponto final para cada ensaio foi o momento em que o componente elástico (G') se igualou ao componente viscoso (G'').

Análises dinâmico-mecânicas das PUs

Para a confecção dos filmes dos elastômeros das PUs, os insumos foram misturados nas proporções indicadas na Tabela 2, homogeneizados por 15 segundos à temperatura ambiente e de aerados para a obtenção de um filme. Foram cortados vários corpos de prova (CPs) com largura de 4 mm, comprimento de 20 mm e espessuras que variaram desde 0,5 mm a 2,0 mm, dependendo do tipo de resina analisada, e que tiveram suas respectivas espessuras medidas, com o auxílio de um paquímetro, no momento do ensaio. Devido a pouca espessura dos CPs e pequenas imperfeições nas bordas dos mesmos causadas pelo corte, foram estampadas várias amostras para que fossem garantidas determinações em triplicatas. Os corpos de prova (CPs) tiveram suas dimensões inseridas no programa de gerenciamento de dados do equipamento. Após fixação dos CPs para ensaios de tração-deformação, foi aplicada uma pré-carga de valor baixo, da ordem de 0,001N, com o objetivo de manter o corpo de prova sem ondulações. Em seguida, foi estabelecida uma deformação máxima de 500% e a temperatura para todos os ensaios, que foi de 29±1 °C. Os ensaios foram realizados em um analisador mecânico-dinâmico (DMA) modelo Q800, da TA Instruments.

Dureza

Após sete dias de cura, cinco corpos de prova de cada uma das PUs, de dimensões 2,5 cm de diâmetro e 2,0 cm de altura, foram caracterizados quanto à dureza, através da norma ASTM D2240⁽¹⁹⁾. As medidas foram realizadas com o auxílio de um Durômetro Shore D Mod. 307, da PTC Instruments. Os corpos de provas, após período de cura, tiveram a sua dureza determinada, sendo tomados por base intervalos de 16 dias para cada determinação, até que ficasse garantida a estabilidade dessa propriedade, o que ocorreu num período de 93 dias.

Ensaio elétrico

Para a determinação da constante dielétrica (ϵ) dos elastômeros à base de poliuretanas, foram utilizados doze (12) corpos de prova retangulares com as seguintes

dimensões: 1,25 mm de espessura, 30 mm de largura e 100 mm de comprimento. As determinações foram feitas em triplicatas para cada uma das quatro resinas. Foi construído um capacitor com placas de cobre de dimensões 25 mm × 25 mm × 3 mm, que foram acopladas a bases de madeira de 55 mm de lado. Foram determinadas a capacitância no ar e a capacitância residual do cabo de conexão, com o capacitor aberto, à temperatura ambiente. Os valores das capacitâncias foram usados para o cálculo das constantes dielétricas, através da Equação 2. Foram também efetuadas leituras referentes à fuga dos materiais dielétricos.

$$\epsilon = \frac{\text{capacitância da amostra}}{\text{capacitância no ar}} \quad (2)$$

Resultados e Discussão

Síntese e caracterização dos polióis

As análises por via úmida (análises volumétricas clássicas) têm por objetivo a verificação das propriedades das matérias-primas e seus derivados. A mais importante delas é o índice de hidroxila, pois define as relações entre as massas que irão compor os polióis. A Tabela 3 apresenta os resultados da determinação das propriedades físico-químicas do OM tipo I, da dietanolamina e dos polióis utilizados no estudo.

A segunda coluna mostra o índice de acidez que fornece um parâmetro da qualidade do óleo. Esse parâmetro se encontra dentro dos padrões normais de aceitação internacional, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA⁽²⁰⁾, para óleos do tipo I. Outro parâmetro importante é o índice de saponificação, pois as transformações (transesterificações) ocorrerem na carbonila, com a separação (total ou parcial) do glicerol, e esse dado fornece informações sobre a integridade do triglicerídeo.

Os índices de hidroxila, obtidos para os polióis sintetizados, formam a base para os cálculos da formação das resinas, quando os polióis são misturados aos isocianatos. Outro parâmetro a ser cuidadosamente controlado, e mantido abaixo de 0,1 % é a umidade, uma vez que a reação da água com os reticuladores (isocianatos) ocasiona a formação de bolhas indesejáveis de CO₂ no meio.

No espectro de NMR ¹H correspondente à mistura entre OM e DEA (Figura 1a), o que se pode verificar é um somatório dos picos do óleo e da dietanolamina, indicando a presença de uma mistura física. Porém, na análise dos espectros referentes aos polióis sintetizados (Figura 1b), observa-se modificações nos picos presentes

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do OM, DEA e Polióis.

Produto	Índice de hidroxila (mgKOH/g)	Índice de acidez (mgKOH/g)	Índice de saponificação (mgKOH/g)	Umidade %	Viscosidade [mPa.s], a 25 °C $\dot{\gamma} = 304,3 \text{ s}^{-1}$
OM	162,0	1,5	191,82	0,11	534
DEA	1013,0	-	-	ND	357
D 230	229,6	-	-	0,04	ND
D280	276,8	-	-	0,036	ND
D230C	228,4	-	-	0,042	ND
D280C	274,5	-	-	0,041	ND

ND = não determinado.

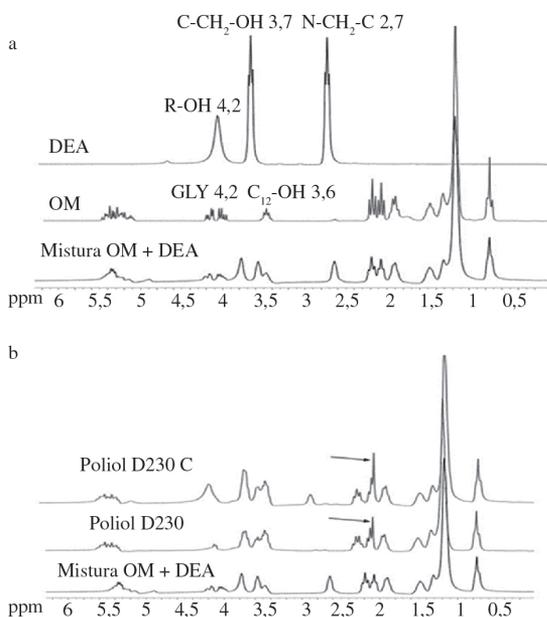


Figura 1. (a) Espectros de NMR ¹H do OM, da DEA e da mistura OM/DEA na proporção molar do poliól D230 (OM/DEA =1:0,74). (b) Espectros de NMR ¹H do poliól D230C, poliól D230 e mistura OM/DEA (1:0,74).

no intervalo 2,5 a 3,9 ppm, além do aumento do pico em 2,2 ppm, o que sugere a formação de ligações do tipo éster ou amida^[14]. Esse resultado parece indicar que, mesmo quando não é empregado o procedimento clássico de catálise alcalina descrito na literatura^[21,22], a reação entre o óleo de mamona e a dietanolamina ocorre quando o sistema é aquecido à temperatura de 120 °C.

Outro indício da obtenção dos polióis a partir do óleo de mamona e DEA é a maior viscosidade dos produtos em relação ao OM (Figura 2), causada pelo aumento das interações intermoleculares com o aumento do teor de hidroxilas no produto.

Síntese das poliuretanas

Os polióis D230C e D280C foram usados neste trabalho apenas para fins de comprovação da formação de polióis na ausência de catalisador (Figura 1b), ou seja, eles não foram empregados na preparação das poliuretanas, que foram obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T280. As resinas obtidas a partir desses quatro polióis foram utilizadas de duas formas diferentes: (1) destinadas

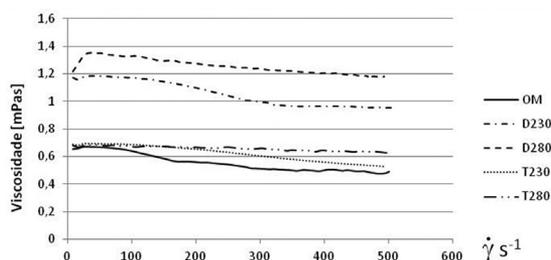


Figura 2. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o OM e os polióis D230 e D280, T230 e T280 – temperatura de 27 °C.

ao acompanhamento cinético da reação e (2) adicionadas a moldes para posteriores ensaios mecânicos e elétricos.

Cinética da reação

O acompanhamento cinético da reação se deu com base na reometria de placas paralelas em regime de fluxo oscilatório, segundo procedimento descrito em 2.7. Pode-se observar que não houve nenhuma alteração acentuada no comportamento reológico entre as resinas provenientes das duas linhas de polióis, uma vez que as quatro polymerizações apresentaram os mesmos perfis de curvas, como mostrado na Figura 3. O gráfico apresenta duas curvas referentes à G' , que fornece o módulo de armazenamento (componente elástico) e G'' , relativa ao módulo de perda (componente viscoso).

A reação de formação das poliuretanas é um processo que ocorre por etapas, onde moléculas de diferentes tamanhos são formadas desde o início da reação, provocando um aumento dos módulos de armazenamento e de perda. No caso dos polióis utilizados neste trabalho, o processo de formação dessas moléculas ocorre a três dimensões, gerando a formação de redes. Porém, em determinados momentos, essas novas ligações, que ainda não são suficientemente fortes, podem romper-se, sob o efeito da tensão aplicada. Esse rompimento pode ser observado pela inflexão na curva do módulo de armazenamento G' .

A curva que representa G'' (módulo de perda), no início da reação, se apresenta acima da curva do componente elástico G' . Porém, após a inflexão, que ocorre nos tempos de 45, 84, 38 e 45 minutos para as resinas D230, D280, T230 e T280 respectivamente, pode-se observar uma forte alteração na inclinação da curva de G' , indicando um aumento na velocidade de reticulação. Em determinado momento, a curva G' ultrapassa G'' , indicando a solidificação da poliuretana.

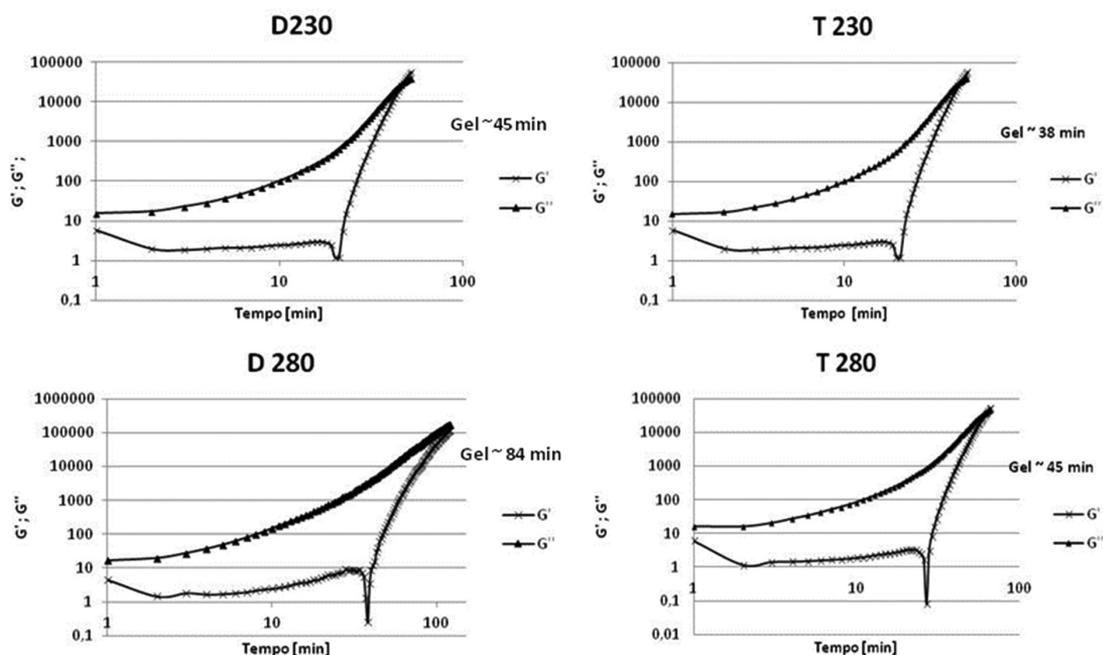


Figura 3. Acompanhamento do comportamento reológico durante o processo de gelificação da poliuretana.

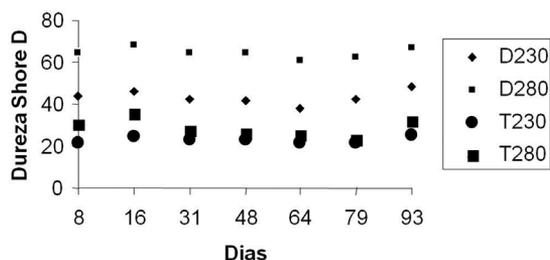


Figura 4. Dureza Shore D para as poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T 280.

Dureza

A Figura 4 mostra a dureza, na escala shore D, para as poliuretanas sintetizadas neste trabalho. Pode-se observar que os valores de dureza mantiveram-se praticamente constantes para todos os casos ao longo de 101 dias de observação, nas condições utilizadas para os ensaios. Entretanto, verificou-se que, no caso dos polióis da linha “T” (trietanolamina como extensor de cadeia), houve apenas pequena variação da dureza com o aumento do índice de hidroxila. Essa variação foi bem mais acentuada para os polióis da linha “D”, o que correspondeu à expectativa de que um aumento no índice de hidroxila deveria elevar a dureza, como consequência do maior grau de reticulação, podendo haver, inclusive, a participação de DEA não reagida, o que permitiria interações hidrogênio enrijecendo ainda mais as cadeias.

Ensaio mecânico

A Figura 5 apresenta os resultados dos ensaios mecânicos obtidos para as poliuretanas estudadas. Comparando os dados das poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230 e T230, cuja quantidade de grupos

hidroxila é praticamente a mesma, o que, em princípio, indicaria o mesmo grau de reticulação para os dois polímeros, pode-se verificar que as resinas da linha “D” apresentaram valores superiores aos da linha “T” para a tensão de ruptura, módulo de elasticidade e tenacidade. Esses resultados estão compatíveis com os de dureza mostrados na Figura 4, e parecem indicar que o polioli, cujo extensor de cadeia é uma amina secundária (DEA), permite interações intermoleculares mais fortes que a amina terciária (TEA), através de ligações hidrogênio. Isto significa que, utilizando-se a dietanolamina, é possível se obter resinas com as mesmas propriedades mecânicas das obtidas com trietanolamina, entretanto, com o emprego de menores quantidades relativas dos demais insumos.

No caso da deformação, devido às resinas da linha “D” apresentarem interações mais fortes entre seus polióis, como visto anteriormente, e, possivelmente, maior grau de reticulação, a diminuição dessa propriedade já era esperada. Para as resinas D230 e T230, naturalmente mais flexíveis em função da menor reticulação, as variações da deformação não são tão evidentes, embora a resina da linha “D” requeira maior esforço para sua ruptura.

Embora a tenacidade, neste caso, seja usada exclusivamente com fins comparativos, pode-se observar que as poliuretanas da linha “D” apresentam essa grandeza bem superior às apresentadas pela linha “T”. O aumento do número de hidroxilas, quando comparados os polióis “T” 230 e 280, respectivamente, fez com que a tenacidade dobrasse em números relativos, porém, ainda permaneceram abaixo dos valores observados para as poliuretanas “D”.

De uma forma geral, os ensaios mecânicos apontaram melhorias em todas as propriedades para as resinas cujo extensor de cadeia foi a DEA. Esse resultado é de grande relevância quando a PU é empregada em cabos elétricos

e telefônicos que são instalados em locais que necessitam que sejam feitas curvas/manobras mais acentuadas, e durante os tracionamentos sofridos ao longo de operações de manutenção.

Ensaio elétrico

A Tabela 4 mostra os resultados referentes às medidas elétricas das poliuretanas produzidas a partir dos polióis das linhas “D” e “T”, nas frequências adotadas como padrão pelo departamento de Física da UFRN, onde as mesmas foram efetuadas, de 1,0 Hz e 10,0 KHz.

As alterações introduzidas na poliuretana em função do extensor de cadeia (DEA ou TEA) não alteraram a capacidade de isolamento desses polímeros, tendo sido observada uma sutil redução nos valores da constante dielétrica para as resinas da linha “D” o que não afeta sua utilização como isolante de cabos. Os valores da constante dielétrica, para ambas as linhas de resina, permaneceram no intervalo de 2 a 3, portanto, dentro dos níveis apontados na literatura para os materiais isolantes^[23].

A Constante dielétrica (ϵ) é uma propriedade do material isolante utilizado em capacitores que influi na

capacitância total do dispositivo. Quando uma voltagem é aplicada entre dois eletrodos que constituem as placas de um capacitor separado por material dielétrico, as cargas dos átomos, moléculas e íons presentes no material vão sofrer deslocamento em resposta ao campo aplicado. Esse fenômeno é chamado de polarização dielétrica. Quando, entre as placas do capacitor, estiver um material dielétrico este provocará um aumento da carga armazenada nas placas do capacitor e a razão da carga com e sem o dielétrico é definida como constante dielétrica relativa do material^[24]. Matematicamente, $\epsilon=Q/Q_0$, ou seja, é a razão entre a carga Q , obtida com uma determinada tensão no capacitor que contém um dado dielétrico, e a carga Q_0 , que é a carga que existiria se os eletrodos estivessem separados pelo vácuo. A constante dielétrica é adimensional e pode ser entendida como a relação entre um capacitor com determinado dielétrico e outro capacitor com mesmas dimensões, cujo dielétrico é o vácuo ou o ar^[23].

Os valores de capacitância obtidos foram corrigidos através das respectivas fugas, com a finalidade de se calcular as constantes dielétricas. Embora não tenham

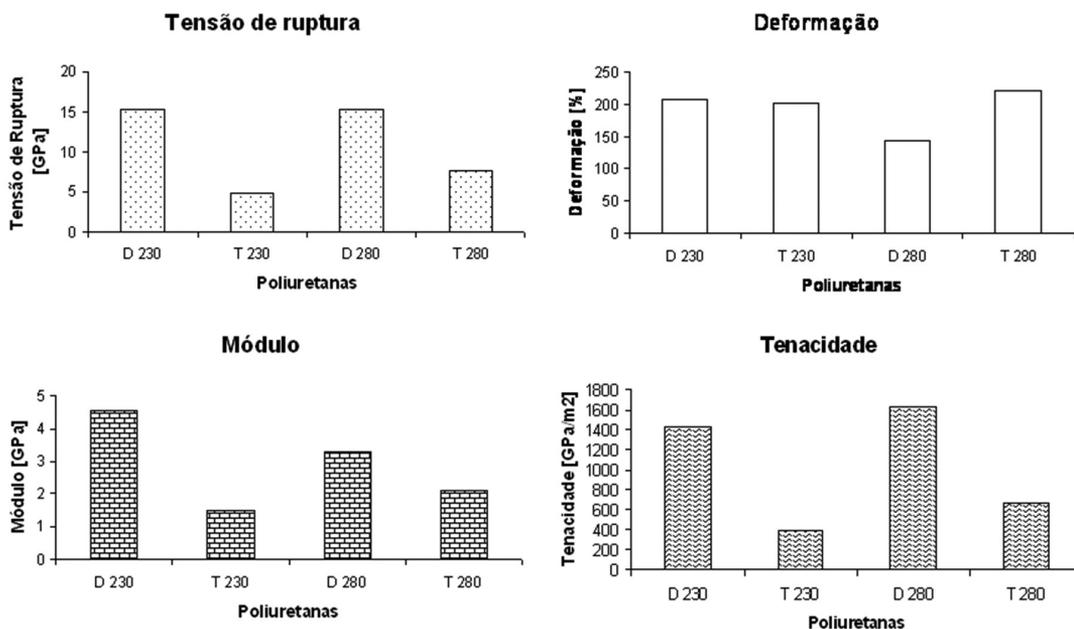


Figura 5. Tensão de ruptura, deformação, módulo de elasticidade e tenacidade para as poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T280.

Tabela 4. Resultados das determinações elétricas para as poliuretanas obtidas a partir dos polióis D230, D280, T230 e T280.

Amostra	Espessura (mm)	Frequência	Leitura da capacitância (pF)	Fuga (pF)	Leitura da capacitância corrigida (pF)	Constante Dielétrica (ϵ)
PUD230	1,25	1 Hz	24,60	0,080	19,83	2,991
		10 KHz	22,50	0,050	17,73	2,674
PUT230	1,25	1 Hz	26,30	0,089	21,53	3,247
		10 KHz	24,00	0,053	19,23	2,900
PUD280	1,25	1Hz	21,20	0,040	16,43	2,478
		10 KHz	20,30	0,029	15,53	2,342
PUT280	1,25	1 Hz	24,00	0,070	19,23	2,900
		10 KHz	22,10	0,040	17,33	2,614

sido observadas alterações significativas nos valores das constantes dielétricas, as poliuretanas da linha “D” se mostraram mais eficazes com relação à fuga de corrente, sugerindo um maior poder de isolamento.

Conclusões

A análise de ressonância magnética nuclear (NMR ¹H) apresentou evidências de que polióis podem ser obtidos a partir de reações de esterificação ou amidação entre o óleo de mamona e as etanolaminas, mesmo na ausência de um catalisador alcalino, porém, a altas temperaturas (120 °C).

As análises reológicas, em regime oscilatório, mostraram comportamentos idênticos para os dois tipos de poliuretana obtidos a partir da DEA (D) e TEA (T), com relação à cinética das reações. Entretanto, os polióis da linha “D” fornecem poliuretanas que apresentam durezas e demais propriedades mecânicas superiores às da linha “T”. Portanto, essas resinas poderão ser formuladas com menores índices de hidroxila, menores custos e maior eficiência, além de outras facilidades relacionadas à aquisição e transporte da DEA, já que este é um produto livre de controle fiscal.

A incorporação da DEA na cadeia da PU também proporcionou boas propriedades elétricas. Analogamente às resinas da linha “T”, as resinas da linha “D” apresentaram constantes dielétricas em torno de 3,0, não havendo alteração significativa nesta propriedade, viabilizando o emprego desses polímeros no encapsulamento de componentes eletroeletrônicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao professor José Daniel Melo, do departamento de Engenharia de Materiais da UFRN, pelos ensaios mecânicos, e ao professor Uilame Umbelino Gomes, do departamento de Física da UFRN, pelos ensaios elétricos.

Referências Bibliográficas

- Jeevananda, T. & Siddaramaiah - Eur. Polym. J., **39**, p.569 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00272-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00272-0)
- Xie, H. -Q. & Guo, J. -S. - Eur. Polym. J., **38**, p.2271(2002). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00121-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00121-0)
- Athawale, V. & Kolekar, S. - Eur. Polym. J., **34**, p.1447 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(97\)00282-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(97)00282-6)
- Tran, N. B.; Vialle, J. & Pham, Q. T. - Polymer, **38**, p.2467 (1997).
- Ogunniyi, D. S. - Bioresour. Technol., **97**, p.1086 (2006). PMID:15919203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.028>
- Yeganeh, H. & Hojati-Talemi, P. - Polym. Degrad. Stabil., **92**, p.480 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2006.10.011>
- Mendes, R. K.; Cervini, P. & Cavalheiro, É. T. G. - Talanta, **68**, p.708 (2006). PMID:18970379. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.05.012>
- Palanisamy, A.; Rao, B. S.; and Mehazabeen, S. - J. Polym. Environ., **19**, p.698 (2011). <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-011-0316-2>
- Almeida, A. E. F. S.; Ferreira, O. P. - Polímeros, **16**, p.252 (2006). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282006000300017>
- American Oil Chemists' Society – AOCS. - “AOCS Official Method Cd 13-60 - Hidroxil Value”, AOCS (2009)
- American Oil Chemists' Society – AOCS. - “AOCS Official Method F 9a 44 - Acidity Value”, AOCS (2009)
- American Oil Chemists' Society – AOCS. - “AOCS Official Method Tg 1a-64- Iodine Value - Wijs Method”, AOCS (2009)
- American Society for Testing and Materials - ASTM. - “ASTM D 1533-00 - Standard Test Method for Water in insulating liquids by coulometric Karl Fischer Titration”, ASTM (2005).
- American Society for Testing and Materials - ASTM. - “ASTM D 2572 - Standard Test Method for Isocyanate Groups in Urethane Matherials or Prepolymers”, ASTM (1997).
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. & Morrill, T. C. - “Identificação Espectrométrica De Compostos Orgânicos”, John Wiley and Sons, Rio de Janeiro (1998).
- Mano, E.B. - “Polímeros Como Materiais De Engenharia”, Edgard Blucher Ltda, São Paulo (1994).
- Odian G. - “Principles of Polimerization”, Wiley - Interscience, New Jersey (2004). <http://dx.doi.org/10.1002/047147875X>
- Demchenko, Y. A.; Studenovský, M.; Sedláková, Z.; Šloufová, I.; Baldrian J. & Ilavský, M. - Eur. Polym. J., **39**, p.437 (2003). [http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00243-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00243-4)
- American Society for Testing and Materials - ASTM. - “ASTM D 2240 - Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness”, ASTM (2010).
- Freire, R. M. M. - “Cultivo da Mamona”, Embrapa (2006). Disponível em: <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mamona/CultivodaMamona_2ed/oleo.html>. Acesso em: 27 jun. 2012.
- Conceição, M. M.; Candeia, R. A.; Silva, F. C.; Bezerra, A. F. & Fernandes Junior, V. J. & Souza, A. G. - Renew. Sust. Energ. Rev., **11**, p.964 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2005.10.001>
- Kulkarni, M. G.; Dalai, A. K. & Bakishi, N. N. - Bioresour. Technol., **98**, p.2027 (2006). PMID:17071076. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.08.025>
- Willians, E. J.; Metcalfe, H. C.; Trinklein, F. E.; Lefler, R. W. & Mello, L. J. S. - “Física Moderna - Um Curso Programado”, Renes, Rio de Janeiro (1970).
- Nucci, A. M. - “Estudo de propriedades dielétricas de sistema epóxi-anidrido”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (2005).

Enviado: 16/04/12
Reenviado: 22/07/12
Aceito: 17/09/12