

Daniela Becker

Blendas PP/PU: Estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU.

Florianópolis, junho de 2002.

Daniela Becker

Blendas PP/PU: Estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU.

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração em Polímeros.

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Florianópolis – SC

Blendas PP/PU: Estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU.

Daniela Becker

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de

Mestre em ciências e engenharia de materiais

Especialidade ciência e engenharia de materiais e aprovada na sua forma final pelo programa de pós-graduação em ciências e engenharia de materiais

Prof. Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires – Orientador

Prof. Dr. Alexandre Lago – Coordenador do Programa

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Carlos Petrus (EQA/UFSC) – Presidente

Prof. Dr. Carlos Henrique Ahrens (EMC/UFSC)

Profa. Dra. Ana Maria Maliska (EMC/UFSC)

“Dedico este trabalho aos meus pais, Karin e Wilson, e ao meu namorado, Régis, que sempre estiveram ao meu lado durante esta caminhada me incentivando e acreditando na minha capacidade”.

“O que importa de verdade na vida não são os objetivos a que propomos, mas os caminhos que seguimos para consegui-los”.

(Peter Bamm)

Agradecimentos

Durante a realização deste trabalho muitas foram as pessoas que me ajudaram, em especial gostaria de agradecer:

Ao Prof. Alfredo por sua orientação e apoio dispensados no decorrer deste trabalho, permitindo que eu crescesse tanto profissionalmente quanto pessoalmente.

Aos demais professores do laboratório, em especial ao Prof. Valdir Soldi, por toda disposição e informações dadas.

À Multibrás Eletrodomésticos S.A., em nome do Geraldo e Mario, pelas informações e o fornecimento do material.

À Coordenaria de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e aos professores deste departamento por possibilitar o meu aperfeiçoamento acadêmico.

À UFSC e à Coordenadoria de Pós-graduação em Ciências e Engenharia de Materiais pelo apoio financeiro.

Ao pessoal do MEV pela ajuda fornecida.

Aos meus amigos do laboratório de polímeros, Betzy, Patrícia, Márcia, Gilmene, Kátia, Pedro Luís, Vanderlei e às meninas da IC Eloise, Eloísa, Adriana e Raquel pelas valiosas dicas tanto científica como assuntos em gerais. E em especial à Jerusa e ao Ricardo que sempre estiveram presentes e dispostos a me ajudar em qualquer dúvida, tornando-se excelentes amigos.

À Marly pelas dicas sobre as análises térmicas e os bolos deliciosos.

Aos meus amigos Luciano, Mel, Cris, Egle e Gabi que mesmo de longe me incentivaram e apoiaram.

Ao Régis pelo companheirismo, as dicas que foram essencial para concretização deste trabalho e por toda paciência e dedicação.

Aos meus avós que torceram muito por mim.

Aos meus pais, Karin e Wilson, e aos meus irmãos, Paty e Felipe, que sempre me incentivaram, aconselharam e apoiaram durante todos os momentos da minha vida.

E à Deus pela vida maravilhosa cheia de oportunidades, saúde e amigos verdadeiros, dando-me todas as condições para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	v
Siglas e Abreviaturas	vi
Resumo	viii
Abstract	ix
INTRODUÇÃO	1
1.1 Justificativa do Trabalho	2
1.2 Contribuição do Trabalho	2
1.3 Objetivos do Trabalho	3
1.4 Estrutura do Trabalho	3
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 Polímeros	5
2.2 Poliuretanos	8
2.3 Reciclagem de Polímeros	10
2.4 Reciclagem de Poliuretano	13
2.5 Blendas	15
2.6 Agente Compatibilizante	16
MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Materiais	19
3.2 Métodos	21
3.2.1 Preparação das Blendas	21
3.2.2 Teste de solubilidade	22
3.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	22
3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	22
3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	22

3.2.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	23
3.2.7	Microscopia Óptica (MO)	23
3.2.8	Análise Mecânica	23
RESULTADOS E DISCUSSÃO		25
4.1	Caracterização dos Componentes Puros	25
4.2	Caracterização das Propriedades Microscópicas das Blendas	31
4.3	Estabilidade Térmica	39
4.4	Análise das Propriedades Mecânicas	41
CONCLUSÃO		49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		51

Lista de Figuras

Figura 1 - Esquema representativo dos arranjos das cadeias poliméricas (a) polímeros amorfo, (b) cristalino e (c) semicristalino.	7
Figura 2 - Representação esquemática da curvas de tensão-deformação de polímeros	8
Figura 3 - Consumo de PU por segmento no Brasil.....	9
Figura 4 - Representação dos símbolos de identificação dos termoplásticos.....	11
Figura 5 - Esquema dos processos de reciclagem de polímeros.....	12
Figura 6 - Processo de reciclagem da Mobius Technologie ^â	14
Figura 7 - Esquema representativo de blendas (a) imiscíveis (b) compatibilizadas	17
Figura 8 - Fórmula estrutural da unidade monomérica do poliuretano	19
Figura 9 - Fórmula estrutural da unidade monomérica do polipropileno.....	20
Figura 10 - Fórmula estrutural da unidade monomérica do PP-g-AM.....	20
Figura 11 - Curvas de infravermelho do polipropileno e poliuretano.....	26
Figura 12 - Curvas de DSC para o polipropileno e poliuretano.	28
Figura 13 - Curvas de TGA e DTGA do poliuretano e do polipropileno.	29
Figura 14 - Curva de intumescimento do poliuretano em ácido fórmico a 24 ⁰ C.	31
Figura 15 - Curvas de DSC para as blendas PP/PU/PP-g-AM.....	32
Figura 16 - Espectros de Infravermelho das blendas PP/PU/PP-g-AM.	34
Figura 17 - Curvas de infravermelho da região de 1850 a 1650 das blendas de PP/PU/PP-g-AM.....	35
Figura 18 - Esquema representativo da reação do anidrido maleico do agente compatibilizante e o grupo amina do poliuretano.	35
Figura 19 - Micrografias de MEV da blendas de PP/PU/PP-g-AM: 70/30/00 (a) x100 e (b)x800.....	36
Figura 20 - Micrografias de MO do poliuretano após o processo de moagem: (a) x40 e (b) x100.....	37
Figura 21 - Micrografia de MEV da blenda PP/PU após extração de solvente.....	37
Figura 22 - Micrografias de MEV das blendas PP/PU/PP-g-AM: 65/30/5 (a) x100 e (b)x800, 60/30/10 (e)x100 e (d)x800.	38

Figura 23 - Curvas de DTGA dos polímeros puros e das blendas PP/PU/PP-g-AM.	39
Figura 24 - Energia de ativação para blenda PP/PU/PP-g-AM em função da fração de perda de massa (a) primeiro estágio de perda de massa, (b) segundo estágio de perda de massa.	41
Figura 25 - Curvas Tensão/deformação para as blendas PP/PU/PP-g-AM: (a) sem agente compatibilizante, (b) com 5% de PP-g-AM e (c) com 10% de PP-g-AM.	42
Figura 26 - Efeito da adição do PU na deformação na ruptura para as blendas PP/PU/PP-g-AM.....	43
Figura 27 - Efeito da adição do PU na Tensão Máxima (MPa) para as blendas de PP/PU/PP-g-AM.....	44
Figura 28 - Efeito da adição do PU no módulo de Young nas blendas de PP/PU/PP-g-AM.....	45
Figura 29 - Micrografias da superfície fraturada do ensaio de tração da blenda 70/30; (a), (b) e (c) regiões diferentes na mesma amostra (x50), (d) aumento da região (a) (x200)	46
Figura 30 - Micrografias da superfície fraturada da blenda 60/30/10: (a) e (b) diferentes regiões da mesma amostra (x50), (c) e (d) aumento das regiões (a) e (b) respectivamente (x200).....	47
Figura 31 - Micrografias da superfície fraturada da blenda 65/30/5: (a) e (b) diferentes regiões da mesma amostra (x50), (d) e (e) aumento das regiões (a) e (b) respectivamente (x200).....	48

Lista de Tabelas

Tabela 1- Composição dos polímeros na blenda.....	21
Tabela 2 - Correlação das bandas dos espectros do poliuretano e polipropileno. ..	27
Tabela 3 - Dados obtidos das análises de TGA para os componentes puros.	30
Tabela 4 - Valores de temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade das blendas.	33
Tabela 5 - Dados das curvas de TGA dos polímeros puros e das blendas PP/PU/PP-g-AM.....	40

Siglas

Métodos

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

DTGA – Derivada primeira da curva de TGA

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MO – Microscopia óptica

TGA – Análise termogravimétrica

Parâmetros

α – Fração de perda de massa

ΔG_m – Variação da energia livre de Gibbs de mistura

ΔH_f – Variação de entalpia de fusão

ΔH_m – Variação da entalpia de mistura

ΔH_f^0 – Variação de entalpia de fusão do polímero com grau de cristalinidade 100%

ΔS_m – Variação da entropia de mistura

T_e – Temperatura final de degradação térmica

T_o – Temperatura inicial de degradação térmica

T_g – Temperatura de transição vítrea

T_c – Temperatura de cristalização

T_f – Temperatura de fusão

T_p – Temperatura do pico da curva de DTGA

X_c – Grau de cristalinidade

E_a – Energia de ativação

w – Fração de massa

Polímeros

ABS	– Terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila
PA6	– Poliamida 6 ou náilon 6
PC	– Policarbonato
PE	– Polietileno
PEAD	– Polietileno de alta densidade
PEBD	– Polietileno de baixa densidade
PET	– Poli(tereftalato de etileno)
PP	– Polipropileno
PPE	– Poli(oxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno)
PP- <i>g</i> -AM	– Polipropileno enxertado com anidrido maleico
PP- <i>g</i> -OXA	– Polipropileno enxertado com oxalina
PS	– Poliestireno
PU	– Poliuretano
PVC	– Poli(cloreto de vinila)
SEBS	– Poli[estireno- <i>b</i> -(etileno-co-butadieno)- <i>b</i> -estireno]
SMA	– Poli[(estireno)-co-(anidrido maleico)]
TPU	– Poliuretano termoplástico

Resumo

A reciclagem de rejeitos industriais de polímeros tem se intensificado nas últimas décadas. Uma alternativa para a viabilização da reciclagem de termofixos à base de uretanos, utilizados em setores automotivos e de refrigeração, é através da obtenção de misturas destes resíduos com termoplásticos. Neste trabalho foram preparadas blendas de polipropileno [PP] e resíduos de espuma rígida de poliuretano [PU] e estudadas as propriedades micro e macroscópicas destes materiais resultantes, bem como analisado a influência da presença de polipropileno enxertado com anidrido maleico [PP-*g*-AM], como agente compatibilizante, no sistema PP/PU. As blendas foram preparadas numa extrusora monorroscas, com duas zonas de aquecimento e com relação comprimento/diâmetro igual a 4. Para a caracterização dos sistemas foram utilizadas técnicas de infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de tensão/deformação. As blendas PP/PU mostraram-se imiscíveis na faixa de composição estudada. A adição do agente compatibilizante induziu a adesão interfacial entre as fases através da formação de um copolímero de interface, devido à reação do grupo carbonila do anidrido maleico com os grupos amino do poliuretano. Uma mudança de comportamento dúctil para frágil das blendas foi observada quando comparadas com o PP. Em presença do agente compatibilizante o valor do alongamento na ruptura diminuiu, o módulo de Young aumentou e a tensão máxima apresentou valores próximos ao do PP puro. Portanto, este estudo sugere a viabilidade da reciclagem do PU através da mistura com PP e em presença de agente compatibilizante, resultando em um material com propriedades diferentes dos componentes puros, podendo ser utilizados em aplicações que não necessitem de deformação plástica.

Abstract

The polymer recycling has been intensifying at the last decades. A viable alternative to recycle thermosetting maiden by urethane, like the ones used in automotive and refrigeration industry, is blending its waste with thermoplastic polymers. In this research was prepared physical mixtures of polypropylene (PP) and rigid polyurethane foam waste (PU). The micro and macroscopic properties of these resulted materials were studied, and also evaluated the influence of the presence of maleic anhydride grafted polypropylene (PP-*g*-AM) as compatibilizer agent into PP/PU systems. The blends were prepared in a single screw extrusion, with two heating zone and set to length/diameter equal to 4. The systems were characterized using infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electronic microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and tensile stress-strain test. The blends PP/PU showed unmixed on the studied composition range. The compatibilizer addition induce the interfacial adhesion between the phases present into the blend, through the interface copolymer formation due to the reaction by the amino groups of PU and the carbonyl groups of maleic anhydride of PP-*g*-MA. The change from ductile to brittle behavior of blends compared to undiluted PP was observed, owing to the fact that PU had been added. In the presence of compatibilizer agent, the elongation at break value was reduced, the Young's modulus value was augmented and the tensile stress value was nearly PP value. These results suggest the viability of PU recycling through mixtures with PP and presence of compatibilizer, resulting in a material with different properties than the ones showed by the undiluted components, that could be used in applications that do not need plastic deformation.



Introdução

Os materiais plásticos são amplamente utilizados na construção civil, nas indústrias automobilística, elétrica e eletrônica, em móveis e decorações, no vestuário e na diversificada indústria de embalagens. Substituem metal, vidro, cerâmica, madeira e papel por suas numerosas vantagens em relação aos materiais tradicionais. Possuem propriedades excelentes, como facilidade de transporte e processamento com menor consumo de energia e grande durabilidade. Podem ser rígidos ou flexíveis, leves, indeformáveis e de fácil manipulação. Além dessas vantagens, quando utilizados para embalagens esses materiais apresentam boas características quanto à higiene, resistência ao ataque de insetos ou roedores e manutenção da qualidade do produto nelas contido (Pacheco, 2001). Devido a estas características nossa sociedade e em particular as indústrias deparam-se com um grande problema que é a destinação dos resíduos deste material de forma ecologicamente correta.

Muitos estudos têm sido realizados sobre a reciclagem dos plásticos, principalmente termoplásticos que pertencem à classe de polímeros mais encontrados em aterros com aproximadamente 80% dos resíduos. Por outro lado, os termofixos, que são normalmente utilizados em bens mais duráveis e que correspondem atualmente a quase 20 % de todo resíduo plástico do Brasil (Gayno, 2000), apresentam algumas limitações para a reciclagem, necessitando assim uma maior atenção no estudo de alternativas de reciclagem.

Dentre os termofixos tem-se os poliuretanos (PU) que podem ser encontrados como espumas flexíveis e rígidas. As espumas rígidas de poliuretano possuem uma estrutura altamente reticulada com células fechadas, baixa densidade e baixo coeficiente de condutividade térmica, sendo largamente utilizadas como isolante térmico. No mercado brasileiro cerca de 58% em volume deste poliuretano

está voltado para o segmento de refrigeração doméstica (Vilar, 2001). Tal volume de PU torna-se ainda mais crítico quando considerado sua baixa densidade, indicando que pequenas massas de resíduo implicam em grandes volumes de material.

1.1 Justificativa do Trabalho

Com base em um levantamento do estado da arte dos processos de reciclagem para o poliuretano, verificou-se que o processo mais estudado é a reciclagem química através da glicólise dos resíduos, embora sejam também realizados alguns estudos de reciclagem mecânica através da mistura do resíduo com termoplásticos.

Em contrapartida, é de consenso comum que empresas que utilizam poliuretano como matéria-prima em seus processos possuem maior interesse na reciclagem mecânica, sendo a principal justificativa de ordem econômica, ligada a uma maior integração da reciclagem com os processos já existentes na indústria. Tal observação foi confirmada pela própria empresa fornecedora do resíduo do poliuretano, a Multibrás Eletrodomésticos S.A. Desta forma, mostra-se de interesse prático a pesquisa por uma alternativa de reciclagem mecânica do poliuretano.

Durante o levantamento de estado da arte dos processos de reciclagem do poliuretano, observou-se a existência de trabalhos que mostraram a possibilidade de misturas de PU com polipropileno (PP). Além disto, o PP utilizado em grandes quantidades e com baixo custo, podendo ser considerado um material *commodity*, geralmente também é matéria prima em indústrias transformadoras. Devido a estas características o PP mostrou-se ser uma boa alternativa para utilização no processo de reciclagem mecânica do PU.

1.2 Contribuição do Trabalho

Com a proposição de uma alternativa de reciclagem mecânica através da preparação de blendas do resíduo de PU com PP, espera-se contribuir para

validação dos processos de reciclagem de espuma rígida de PU, bem como ampliar o conhecimento de técnicas de reciclagem aplicada aos polímeros termofixos. Pretende-se também contribuir para o desenvolvimento do estudo de utilização de blendas na reciclagem e avaliar a necessidade do uso de agente compatibilizante para melhorar as propriedades mecânicas das blendas.

1.3 Objetivos do Trabalho

Propor uma alternativa de reciclagem mecânica da espuma rígida de poliuretano, através da preparação de blendas com polipropileno (PP), bem como avaliar a influência da presença de agente compatibilizante nesta mistura.

Como objetivos específicos tem-se:

- Avaliar a composição máxima de espuma de poliuretano que pode ser misturado com a matriz de polipropileno;
- Caracterizar as propriedades microscópicas das blendas PP/PU;
- Avaliar o efeito da presença do polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-*g*-AM) nas blendas PP/PU, como agente compatibilizante, em diferentes composições;
- Verificar as propriedades térmicas das blendas binárias e das blendas compatibilizadas;
- Determinar as propriedades mecânicas das blendas compatibilizadas e não compatibilizadas.

1.4 Estrutura do Trabalho

Este trabalho está dividido em seis capítulos. No primeiro capítulo são apresentados os aspectos gerais do trabalho. No segundo capítulo tem-se a revisão bibliográfica necessária, para o melhor entendimento do trabalho, como algumas informações sobre os polímeros em gerais e sua reciclagem, os poliuretanos,

blendas e agente compatibilizante, bem como o levantamento do estado da arte dos processos de reciclagem do PU estudados e utilizados até hoje.

Dando continuidade do trabalho, são apresentados no terceiro capítulo os materiais e a metodologia utilizada na preparação e caracterização das blendas. No quarto capítulo têm-se os resultados experimentais obtidos e as discussões. Finalizado o trabalho, são apresentados às conclusões e a bibliografia.

2

Fundamentação Teórica

Neste capítulo será apresentada uma descrição sucinta sobre polímeros, processo de reciclagem e aspectos pertinentes às blendas poliméricas e aos agentes compatibilizantes. Este capítulo foi dividido em seis tópicos. Serão apresentados: i) as características dos polímeros que foram utilizadas neste trabalho; ii) os poliuretanos e suas propriedades; iii) aspectos gerais da reciclagem dos polímeros; iv) reciclagem dos poliuretanos, mostrando os estudos realizados para o reaproveitamento deste material; v) características pertinentes às blendas poliméricas; vi) e dos agentes compatibilizantes.

2.1 Polímeros

O termo polímeros refere-se a uma molécula composta de muitas unidades (do grego: *poli* - muitos, *meros* - partes). Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), um polímero é definido como “uma substância composta de moléculas caracterizadas por uma repetição múltipla de uma ou mais espécies de átomos ou grupos de átomos (unidade constitucional), ligadas uma nas outras em quantidades suficientes fornecendo um conjunto de propriedades, que não variam com a adição ou remoção de uma ou algumas das unidades constitucionais”. Os polímeros podem ser de origem natural, como celulose, proteínas e borracha natural, ou sintetizados, como polietileno, polipropileno, náilon e outros (Elias, 1984).

A humanidade vem levando vantagem com a diversidade das propriedades dos polímeros por séculos na forma de óleos, alcatrão, resinas e as gomas. Somente após a revolução industrial, as indústrias modernas de polímeros

começaram a se desenvolver. No início do século XIX, Charles Goodyear teve sucesso na produção de uma forma natural de borracha, através do processo conhecido como vulcanização. Alguns anos depois, a celulóide (um plástico duro formado de nitrocelulose) foi comercializado com sucesso. Apesar destes avanços, o progresso na ciência dos polímeros foi lenta até o início do século XX, quando materiais como vinil, neopreno, poliestireno e náilon foram desenvolvidos. Após a introdução destes materiais, houve um aumento nas pesquisas em polímeros, que vem se desenvolvendo até os dias de hoje (PCL – Polymers & Liquids Crystals, 1998).

Os polímeros são sintetizados a partir de moléculas de baixa massa molar, através de processo de polimerização, que pode ser de adição ou condensação. Nas reações de polimerização de adição, um monômero não saturado polimeriza pela ruptura de ligação dupla, sem liberar qualquer produto secundário. Na polimerização de condensação, dois reagentes geram a macromolécula, liberando um produto secundário.

Os polímeros com características termoplásticas quando aquecidos amolecem e quando resfriados endurecem – os processos são totalmente reversíveis e podem ser repetidos. Os polímeros termofixos tornam-se permanentemente rígidos quando o calor ou luz é aplicado e não amolecem com posterior reaquecimento. Este processo consiste na formação de ligações cruzadas covalentes entre as cadeias moleculares adjacentes.

Com relação ao arranjo das cadeias macromoleculares, os polímeros podem ser classificados como cristalinos, semicristalinos ou amorfos. Nos materiais poliméricos cristalinos as cadeias macromoleculares são ordenadas na temperatura de cristalização (T_c) e apresentam uma temperatura de fusão (T_f) bem definida. Polímeros amorfos possuem estrutura molecular desorganizada e caracterizam-se por apresentarem uma temperatura de transição vítrea (T_g), na qual ocorre um aumento na mobilidade das cadeias. Materiais semicristalinos possuem características cristalinas e amorfas, apresentando temperatura de fusão, temperatura de cristalização e temperatura de transição vítrea (Billmeyer, 1984). A Figura 1 apresenta um esquema representativo dos arranjos das cadeias poliméricas.

O grau de cristalinidade dos polímeros depende de diferentes fatores tais como, a composição das unidades monoméricas, a massa molar e o processo de resfriamento/aquecimento. Alterando-se o processo de cristalização, podem ser obtidos materiais poliméricos com diferentes graus de cristalinidade. As

propriedades mecânicas dos polímeros podem ser relacionadas com o grau de cristalinidade dos mesmos (Billmeyer, 1984).

As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas por muitos dos parâmetros que são utilizados para os metais, como módulo de elasticidade, tensão de resistência, impacto e resistência à fadiga. Estas características, na maioria das vezes, são sensíveis à taxa de deformação, à temperatura e à natureza química do ambiente (presença de água, oxigênio, solventes orgânicos).

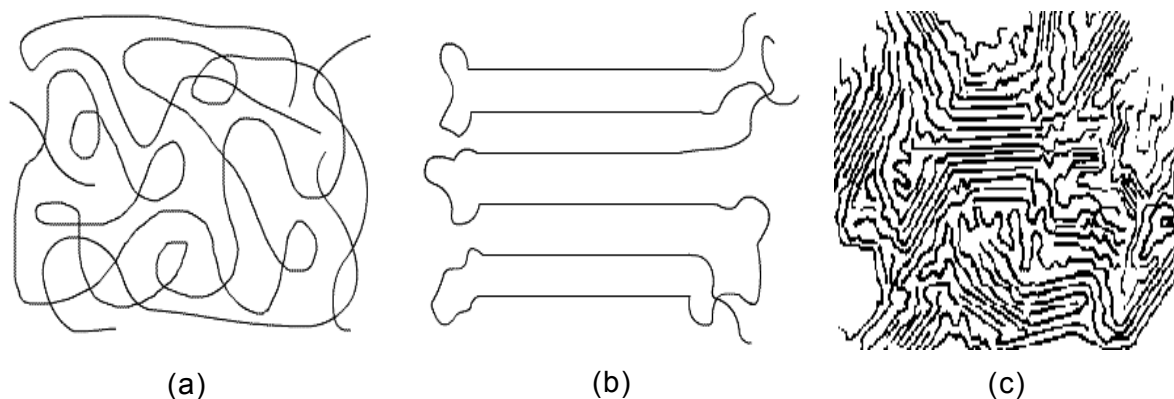


Figura 1 - Esquema representativo dos arranjos das cadeias poliméricas (a) polímeros amorfo, (b) cristalino e (c) semicristalino (PCL- Polymers & liquid Crystals, 1998).

A Figura 2 apresenta os diferentes tipos de comportamento tensão-deformação encontrados para materiais poliméricos. A curva **A** ilustra a tensão-deformação característica para polímeros frágeis, onde ocorre a fratura durante a deformação elástica. O comportamento para o material plástico ilustrado pela curva **B** é similar aos encontrados em muitos materiais metálicos; a deformação inicial é elástica, na qual é seguida pelo escoamento e uma região de deformação plástica. Finalmente, a deformação encontrada na curva **C**, é totalmente elástica, onde apresenta uma grande deformação recuperável para baixos níveis de tensão. Esta curva é característica dos elastômeros (Callister, 1997).

Segundo Elias (1993), os polímeros constituem uma pequena porcentagem de todo os materiais consumidos no mundo, mas a sua produção está crescendo muito mais rápido que os outros materiais, como o aço e o alumínio. Isto ocorre devido à variedade de suas propriedades, facilitando a sua utilização em quase todas as indústrias, pois os polímeros naturais e sintéticos podem ser obtidos com uma grande faixa de dureza, resistência à tração, resistência ao calor, densidade e preço.

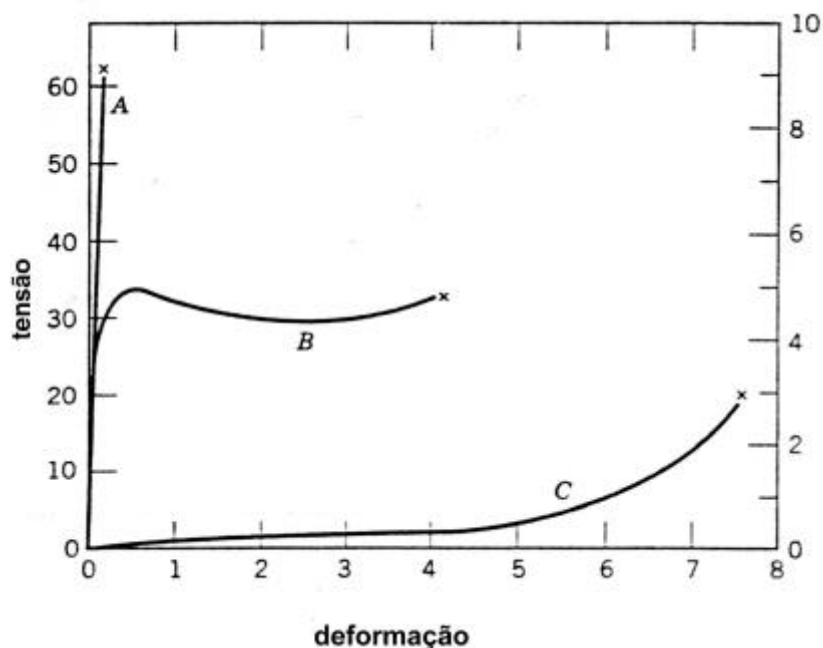


Figura 2 - Representação esquemática das curvas de tensão-deformação de polímeros (Callister, 1997).

2.2 Poliuretanos

Dentre os inúmeros termofixos existentes encontram-se os poliuretanos (PU) na forma de espuma rígida, semi-rígidos ou flexíveis. Segundo Vilar (2001), eles foram desenvolvidos por Otto Bayer em 1937, sendo produzidos pela reação de poliadição de um isocianato com poliálcool e em presença de agentes de cura e de expansão, catalisadores, surfatantes e cargas. As ligações cruzadas dos poliuretanos se formam pela reação dos grupos isocianatos residuais com grupamentos uréia ou uretano.

Dependendo da composição e das características dos polióis, isocianatos e aditivos utilizados na síntese, podem ser obtidos poliuretanos com diferentes propriedades. Muitas formulações têm sido desenvolvidas para atender diversos segmentos de mercado. Na área de espumas flexíveis os poliuretanos se popularizaram nas indústrias de colchões, estofados e assentos automotivos; os semi-rígidos na indústria automotiva na forma de descanso-braço, painéis e pára-choques; os rígidos como isolante térmico em geladeiras, *freezers* e caminhões frigoríficos, na construção civil, em painéis divisórios, etc.

Atualmente, os poliuretanos ocupam a sexta posição do mercado dos plásticos mais vendidos no mundo, com cerca de 5%, comprovando ser um dos produtos mais versáteis empregados pela indústria. O mercado latino-americano, com um consumo anual estimado em 500.000 toneladas, representa de 5 a 6% do mercado mundial, apresentando taxa de crescimento em 5% ao ano. Atualmente, o mercado brasileiro para o PU consome cerca de 280.000 toneladas anuais, correspondendo a aproximadamente 55% do total latino americano e a 68% do MERCOSUL.

As espumas flexíveis abrangem a maior parte do mercado brasileiro de PU (colchões e estofados e automotivo), com cerca de 71%, conforme ilustrado no esquema da Figura 3. No entanto, as espumas rígidas, com um montante de 13% do mercado, ocupam o segundo lugar no consumo de PU no Brasil. É importante destacar que a maior parte da utilização das espuma rígidas (58% em volume) está voltada para o segmento de refrigeração doméstica e o restante para o mercado de transporte (17%), construção civil (16%), predominantemente painéis/telhas tipo sanduíche e isolamento térmica (*spray*, injeção e bloco) e outros (9%).

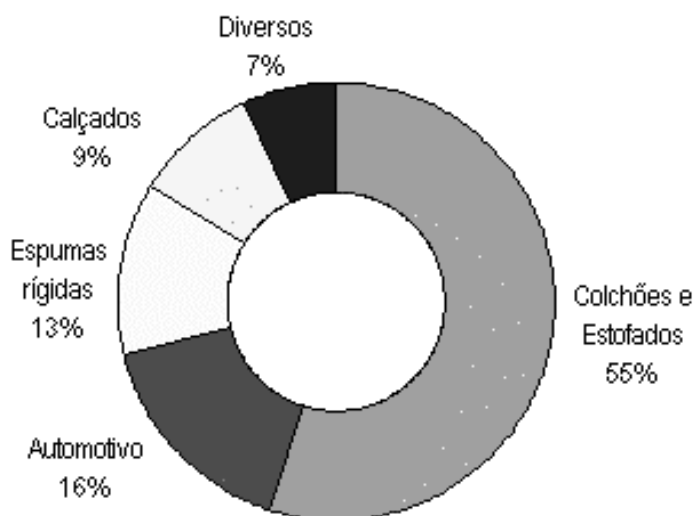


Figura 3 - Consumo de PU por segmento no Brasil (Vilar, 2001).

As espumas rígidas de poliuretanos são formadas por um processo simultâneo de polimerização e expansão. Na expansão, além do dióxido de carbono produzido durante a reação de polimerização, são utilizados outros agentes de expansão. O mais comum é o triclorofluormetano (denotado por R11), que diminui a condutividade térmica do PU, pois ficam retidos nas células, sendo este um fator preponderante nas propriedades isolantes da espuma. Devido ao efeito negativo do

R11 na camada de ozônio, este está sendo substituído pelos clorofluorcarbonos hidrogenados (HCFC), menos danosos ao meio ambiente ou pelos pentanos, principalmente no mercado europeu, devido ao seu potencial zero de destruição da camada de ozônio.

As espumas rígidas de PU são materiais termofixos, de baixa densidade ($16 - 48 \text{ kg m}^{-3}$), com células fechadas, o que contribui também para a rigidez da espuma, apresentando uma estrutura altamente reticulada. O caráter termofixo é evidenciado pelo fato de que as espumas rígidas não são fusíveis, tem alto ponto de amolecimento e boa resistência química.

2.3 Reciclagem de Polímeros

Os polímeros têm tido sua utilização cada vez mais freqüente em todos os setores industriais por causa da versatilidade de suas propriedades físico-químicas. Devido a isso tem substituído com vantagem, em diversas aplicações, materiais como, a madeira, os metais e as ligas metálicas, o vidro e o papel, as fibras vegetais e animais, pois muitos deles já estão escassos na natureza ou tem alto custo de produção (Corpus Saneamento e Obras Ltda, 2000).

Nos anos 70, começou a ficar evidente que as muitas vantagens técnicas, as quais fazem os polímeros úteis, vieram a se tornar desvantagens quando os produtos de polímeros fossem descartados no fim de sua vida útil, em particular quando eles apareceram como lixo no meio ambiente (Scott, 2000).

Segundo Calderoni (1998), o lixo plástico ocupa grande espaço no refugo devido à sua elevada razão volume/peso. Para se ter uma idéia, um caminhão com capacidade para 12 toneladas de lixo transporta apenas 2 toneladas de plástico sem compactação ou 6 a 7 toneladas de plástico compactado.

Atualmente, um dos métodos mais empregados para diminuir o problema de lixo plástico é a reciclagem. A reciclagem pode ser definida como uma atividade que revaloriza os descartes domésticos e industriais mediante uma série de operações que permitem o reaproveitamento dos materiais como matéria prima para outros produtos.

A maioria dos termoplásticos industriais é reciclada ou incinerada, incluindo alguns termofixos. Devido a fatores econômicos, existem dificuldades quanto à coleta seletiva, limpeza e reciclagem do lixo doméstico. Quando a mistura de

polímeros é utilizada durante a reciclagem, é possível obter somente artigos de baixo valor agregado.

Para ajudar a solucionar este problema, a ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, através da norma NBR – 13230, estabeleceu símbolos para identificação dos termoplásticos utilizados na fabricação de embalagens e recipientes, facilitando sua reciclagem. A Figura 4 apresenta os símbolos e suas identificações.



Figura 4 - Representação dos símbolos de identificação dos termoplásticos (Corpus Saneamento e Obras Ltda, 2000).

Um esquema das opções de reciclagem dos polímeros utilizadas atualmente é mostrado na Figura 5. Das alternativas apresentadas, a incineração com recuperação de energia é um caminho ecologicamente aceitável para a utilização dos resíduos dos polímeros, devido seu alto poder calorífico. Entretanto, há um desconfiância que durante o processo de incineração pode haver a emissão de resíduos tóxicos de alguns polímeros, como é o caso do poli(cloreto de vinila) (PVC) que pode produzir dioxinas durante a combustão. Por outro lado, está aumentando a vontade de reutilização dos polímeros em produtos atualmente comercializados. A reciclagem mecânica dos polímeros individuais resulta na obtenção de um produto similar, mas geralmente de menor qualidade. A mistura de plásticos, ao contrário, é normalmente utilizada em aplicações secundárias. Entretanto, todos os plásticos

podem ser pirolisados para obtenção de combustíveis e, em alguns casos, de monômeros. Devido ao crescimento da importância da compostagem, existe um aumento no interesse por polímeros biodegradáveis, para obtenção da biomassa (Scott, 2000).

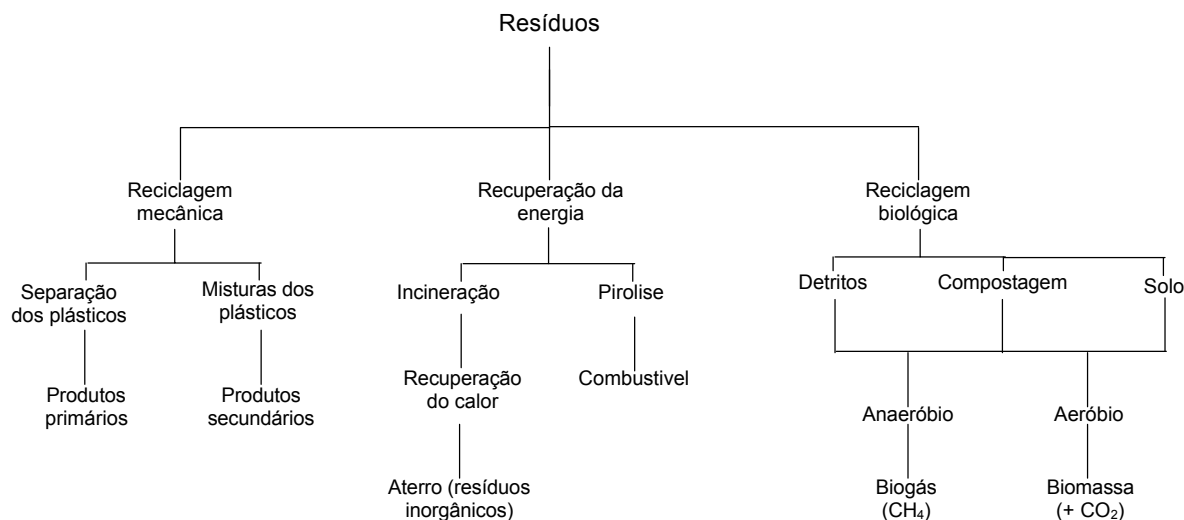


Figura 5 - Esquema dos processos de reciclagem de polímeros (Scott, 2000).

Devido às suas características, os termoplásticos apresentam uma maior facilidade para a reciclagem, pois se pode reaproveitá-los nos processos de reciclagem mecânica convencional. Já os termofixos não permitem o reaproveitamento por processos tradicionais dos termoplásticos, devido ao alto custo envolvido e à complexidade na tecnologia do processo (Revjakin et al, 2000). Algumas opções de reciclagem de termofixos são conhecidas como, a reciclagem mecânica, a termoquímica e a química. A reciclagem mecânica envolve a moagem e granulação do material para um tamanho de partícula apropriado, sendo reutilizado como carga inerte. A reciclagem termoquímica envolve a pirólise anaeróbica do material. A recuperação, separação e reutilização de espécies de baixa massa molar completa o processo de reciclagem. Nenhum destes processos de reciclagem termoquímica são atualmente possíveis devido ao custo de energia intrínseco no processo. A reciclagem química oferece uma abordagem diferente para reciclagem dos materiais termofixos. As ligações químicas se rompem, tendo como produto final, materiais de baixa massa molar que possuem diversas aplicações (White III e Durocher, 1997).

2.4 Reciclagem de Poliuretano

Segundo Revjakin et al (2000), existem diferentes possibilidades para reciclagem dos resíduos de espuma rígida de poliuretano, incluindo tratamentos químicos ou mecânicos. Na reciclagem mecânica é possível preparar misturas com materiais termoplásticos e espumas rígidas de poliuretano. Os autores estudaram a mistura do PU pós-consumo em resinas termoplásticas de baixa densidade como poli(cloreto de vinil) (PVC), polipropileno (PP) e poliuretano termoplástico (TPU), obtendo alta dispersão dos componentes na mistura e mudanças nas propriedades mecânicas para as composições estudadas. Outros autores (Revjakin et al, 1999) estudaram misturas baseadas em PU e resinas termoplásticas rígidas, como policarbonato (PC), terpolímero de estireno-butadieno-acrilonitrila (ABS) e poli(tereftalato de etileno) (PET), apresentando facilidade na dispersão da mistura. Misturas de PU com PP também foram estudadas por outro processo, que consiste: i) inicialmente realizar a ruptura das ligações cruzadas através do processo de hidrólise e ii) dispersar na matriz fundida do polipropileno em uma extrusora de rosca dupla, apresentando propriedades mecânicas diferentes do componentes puros (Taniguchi et al, 1999).

Segundo Morgan et al¹, Morgan, Weaver e Munstermam² e Farrissey et al³ citado por Modesti e Simioni (1996), para o pó do poliuretano ser reutilizado como carga (~10%) em polietileno, é necessário o uso de agentes compatibilizantes para não haver a perda das propriedades mecânicas quando comparada aos polímeros puros.

Conforme Meister e Schaper⁴ citado por Modesti e Simioni (1996), a técnica de moldagem por compressão a quente é uma outra alternativa de reciclagem de PU, onde os resíduos, depois de serem moídos, são pré-aquecidos a aproximadamente 160 °C e colocados num molde entre 175 e 180 °C, onde é produzida uma alta compressão (30 a 80 MPa), com obtenção de uma peça termoformada. Apesar de ser possível a utilização de 100% de material reciclado, a peça não apresenta boas propriedades mecânicas.

¹ MORGAN, R.E., et al. POLYURETHANE WORLD CONGRESS, 1991, Nice, França, p. 653.

² MORGAN, R.E.; WEAVER, L. B.; MÜNSTERMANN, M. POLYURETHANE WORLD CONGRESS, 1991, Nice, França, p.120.

³ FARRISSEY, W.J., et al. **in Emerging Technologies in Plastics Recycling**. G. D. Andrews and P. M. Subramanian, eds, Washington, D.C., 1992.

⁴ MEISTER, B.; SCHAPER, H. **Kunststoffe German Plastic**, v. 80, p.281, 1983.

Um outro método de reciclagem da espuma de poliuretano consiste em moer o material em tamanhos de partículas de aproximadamente 6,5 – 12,7 mm, moldando-o em temperatura e pressão elevada. Normalmente, as temperaturas utilizadas são acima da temperatura de transição vítrea da espuma e cargas, tais como dolomita e fibra de vidro, são utilizadas para obter as propriedades específicas (Gerbreselassie et al, 2001).

Na reciclagem química dos poliuretanos, os pólios produzidos pela glicólise do PU podem ser incorporados ao poliuretano durante o processo de polimerização, sem perdas nas propriedades físicas da espuma (White III e Durocher, 1999). Resultados análogos foram obtidos na reciclagem química de espuma de poliuretano reforçada com fibra de vidro (Modesti e Simioni, 1996).

Algumas indústrias têm reciclado rejeitos de PU. Por exemplo, a Remetek, uma indústria alemã, coleta a espuma rígida de poliuretano utilizada em refrigeradores e painéis de isolamento e recicla-os para uso em painéis de construção. Uma outra empresa na Alemanha, a Pure, recicla os próprios resíduos de PU em painéis de construção (PURRC – PolyUrethanes Recycle & Recovery Council, 1991). Mobius Technologies, comercializa um processo de reciclagem de espuma de poliuretano que moe os resíduos em um pó fino e o reintroduz como aditivo na produção de espumas, com até 12% de resíduos. O esquema do processo de reciclagem é apresentado na Figura 6 (Jensen, 2000)

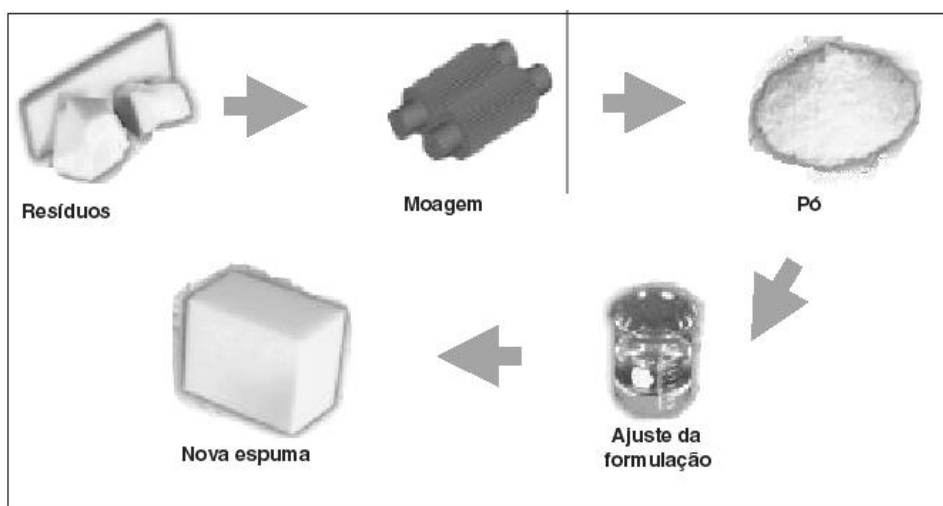


Figura 6 - Processo de reciclagem da Mobius Technologie®.

Estes trabalhos citados, demonstram que a reciclagem química ou mecânica do poliuretano é viável e de interesse ambiental. O resíduo industrial pode ser reutilizado para obtenção de novos materiais através da reciclagem. Além disso, é

importante salientar que a continuidade de estudo de diferentes alternativas de reciclagem é de grande interesse prático, minimizando a quantidade de rejeitos industriais e produzindo materiais de alto valor agregado.

2.5 Blendas

Atualmente, materiais com propriedades mecânicas e térmicas específicas podem ser obtidos pela preparação de blendas poliméricas sem que haja a necessidade de estudar uma nova rota sintética. Tal alternativa se torna muito interessante, pois partindo de dois polímeros com suas propriedades caracterizadas, pode-se obter um novo material com as características desejadas e em muitos casos propiciando uma redução de custos (Paul, 1978). Pode-se citar, como exemplo, uma blenda homogênea de um polímero de baixo custo como poliestireno (PS), que não possui boas propriedades mecânicas e um polímero de alto custo poli(oxi-2,6-dimetil-1,4-fenileno) (PPE), com propriedades mecânicas excelentes, tendo como resultado um novo polímero com boas propriedades e baixo custo (Elias, 1993).

Alguns estudos têm mostrado que a utilização de blendas pode ser uma alternativa para reciclagem de resíduos poliméricos com vantagens econômicas (Pospísil et al, 1999). Tai et al (2000) estudaram blendas de polipropileno (PP)/ polietileno (PE) como uma possibilidade para reciclagem destas poliolefinas devido à dificuldade de separação destes resíduos. Blendas de resíduos poli(tereftalato de etileno) (PET)/ polietileno de alta densidade (PEAD) compatibilizadas apresentam boas propriedades possibilitando a reciclagem destes polímeros (Pluta et al, 2001).

As blendas podem ser preparadas por diversos métodos: i) mistura mecânica, onde os polímeros são misturados sob agitação mecânica em temperaturas acima da T_g ou T_f , ii) mecanoquímica, onde os polímeros são misturados a altas taxas de cisalhamento, suficientes para causar degradação e os radicais livres resultantes se combinarem para formar misturas complexas, iii) método químico, onde diferentes monômeros são misturados e então polimerizados com formação de ligações cruzadas simultâneas (SIN) (Stevens, 1999).

Misturas poliméricas miscíveis apresentam uma única fase e variação de energia livre de Gibbs de mistura (ΔG_m) menor que zero. A energia livre de Gibbs é função da entalpia e da entropia do sistema, como mostra a Equação 1.

Geralmente, a variação de entalpia (ΔH_m) de mistura é o termo responsável para que a miscibilidade ocorra, uma vez que, para macromoléculas com massa molar elevada o fator entrópico (ΔS_m) é geralmente muito baixo (Cowie, 1989; Carpenter, 1989).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad [1]$$

Algumas técnicas são utilizadas para estudar a miscibilidade de blendas. A técnica de microscopia, tanto ótica como eletrônica, pode ser utilizada para observar a homogeneidade do sistema, característica de misturas miscíveis. Também podem ser utilizada análise térmica, para determinação de temperaturas de transição e métodos espectroscópicos, para a identificação de interações específicas que ocorrem entre os grupos funcionais dos polímeros utilizados na preparação das blendas (Paul e Newman, 1978).

Geralmente as misturas de polímeros são termodinamicamente imiscíveis, com uma microestrutura multifásica e domínios maiores do que 0,1 μm , exibindo uma larga curva de distribuição de tamanho de partícula. Como as propriedades mecânicas dependem da morfologia da blenda, sistemas imiscíveis são freqüentemente compatibilizados para obter microestruturas estáveis e domínios menores. Isto pode ser feito tanto pela adição de um compatibilizante ou pela modificação química dos componentes (Wallheinke et al, 1998).

2.6 Agente Compatibilizante

O agente compatibilizante geralmente pode ser um copolímero, um polímero enxertado ou, até mesmo, outro polímero que contenha grupos compatíveis com os do sistema imiscível (Utraki, 1987). A presença do compatibilizante na interface entre os componentes da blenda é a chave para sua eficácia, pois sua função é reduzir a tensão e aumentar a adesão interfacial entre as fases, possibilitando uma melhor dispersão dos polímeros (Wallheinke et al, 1998). A Figura 7 apresenta um esquema representativo de uma blenda imiscível e compatibilizada.

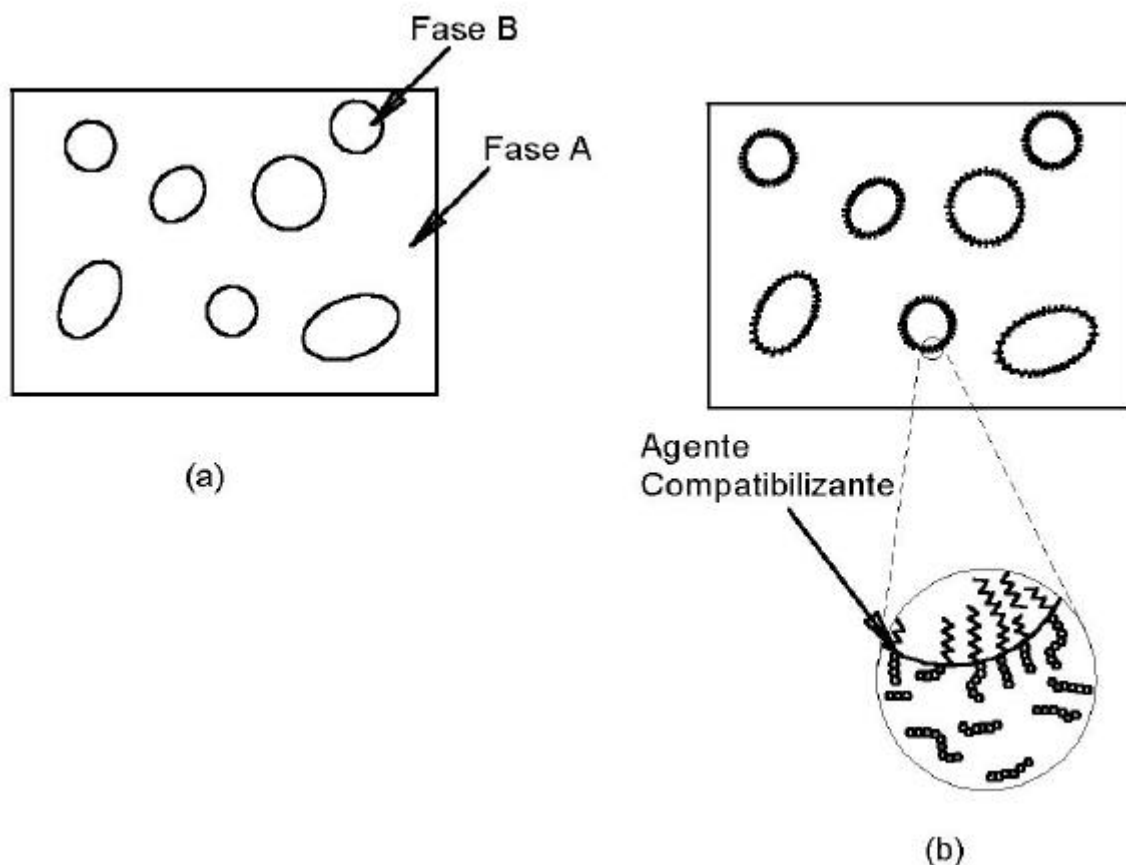


Figura 7 - Esquema representativo de blendas (a) imiscíveis (b) compatibilizadas

Segundo Ide e Hasegawa⁵ citado por Roeder (2001) a adição de anidrido maleico ao polipropileno misturados a poliamida-6 (PA6) reduziu a cristalinidade e o tamanho dos domínios de PA6 em relação ao sistema PP/PA6 e atribuindo estas propriedades à reação química do PP enxertado com anidrido maleico e os grupos terminais da PA6. A adição de poli[(estireno)-co-(anidrido maleico)] (SMA) na blenda de PET/PS induziu a adesão entre as fases e redução do diâmetro dos domínios propiciados pela reação química entre os grupos anidrido maleico do SMA com os grupos carboxílicos do PET (Oliveira, 2000).

Yuan e Hu (2001) mostraram que as blendas de polietileno de ultra-alta massa molar e poliuretano termoplástico são imiscíveis, mas quando se utiliza polietileno enxertado com anidrido maleico como agente compatibilizante, há uma redução do tamanho dos domínios do poliuretano, causando uma maior distribuição da fase. A concentração do agente compatibilizante foi de 10% em peso, tendo como resultado melhores propriedades mecânicas do que a blenda não

⁵ IDE, F.; HASEGAWA, A. Studies on polymer blend of nylon6 and polypropylene or nylon6 and polystyrene using the reaction of polymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 18, p.963 – 974, 1974.

compatibilizada. Potschke e Wallheinke (2000), também estudaram as blendas de poliuretano termoplástico e polietileno, mostrando sua baixa compatibilidade. Quando utilizaram o polietileno enxertado com anidrido maleico houve uma diminuição dos tamanhos das partículas e uma melhora na adesão e nas propriedades mecânicas.

Os exemplos citados demonstraram que polímeros contendo grupamento maleicos enxertados possibilitam a compatibilização de sistemas imiscíveis, atuando na interface das fases presentes, reduzindo o tamanho dos aglomerados, aumentando a adesão e diminuindo a tensão interfacial.

3

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e a metodologia empregada na identificação e caracterização dos materiais. Na primeira parte serão apresentados os materiais utilizados com as suas propriedades físicas. Já na segunda parte deste capítulo, apresentar-se-ão as técnicas utilizadas durante a fase experimental, indicando os parâmetros considerados e os objetivos de cada uma delas.

3.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizado a espuma rígida de poliuretano empregada no isolamento térmico de refrigeradores, fornecido pela Multibrás Eletrodomésticos S.A. Usou-se descartes da produção da empresa sem purificação prévia. O material foi moído num moinho analítico IKA A10, para tamanho de partículas de aproximadamente 100 x 25 μm . A Figura 8 apresenta a fórmula estrutural da unidade monomérica do poliuretano, onde o R e o R' variam de acordo com os polióis e isocianatos utilizados na polimerização da espuma.

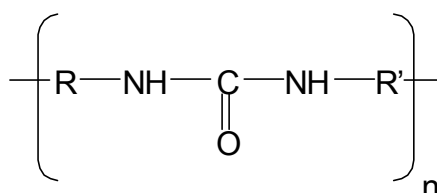


Figura 8 - Fórmula estrutural da unidade monomérica do poliuretano

Utilizou-se o polipropileno isotático gentilmente cedido pela OPP Indústria Petroquímica S.A. Este PP apresenta, segundo o fornecedor, temperatura de fusão (T_f) igual a 169 °C e temperatura de transição vítrea (T_g) igual a -19 °C. Possui como principais características, boa resistência química e térmica e custo relativamente baixo, porém pouca resistência à radiação ultravioleta. A Figura 9 apresenta a fórmula estrutural da unidade monomérica.

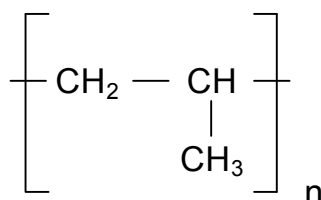


Figura 9 - Fórmula estrutural da unidade monomérica do polipropileno

Como agente compatibilizante foi utilizado o polipropileno com enxerto de anidrido maleico à cadeia principal, denotado por PP-g-AM, apresentando, segundo o fornecedor, T_f e T_g em 148 °C e -19 °C, respectivamente. Foi fornecido pela Exxon Chemical com um grau de enxerto de 0,4% em massa de anidrido maleico em relação à unidade monomérica de polipropileno. A Figura 10 apresenta a fórmula estrutural da unidade monomérica do polipropileno enxertado com anidrido maleico.

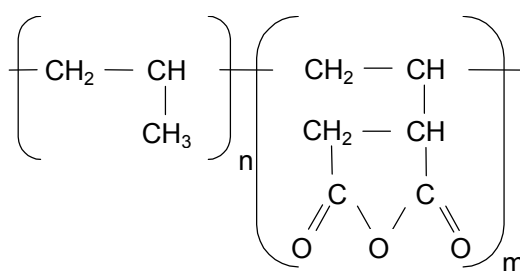


Figura 10 - Fórmula estrutural da unidade monomérica do PP-g-AM.

3.2 Métodos

A metodologia foi utilizada para a caracterização dos componentes puros, preparação e levantamento das propriedades micro e macroscópicas das blendas. Para tanto foram utilizadas técnicas de análise térmica (calorimetria diferencial de varredura e análise termogravimétrica), espectroscopia de infravermelho, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e teste de tração. Sempre que possível procurou-se seguir procedimentos normalizados, porém muitos parâmetros foram otimizados de forma experimental.

3.2.1 Preparação das Blendas

As blendas foram preparadas através de mistura mecânica, utilizando uma extrusora monorosca Max Struder CS194 AV, com relação comprimento/diâmetro igual a 4 e com duas zonas de aquecimento. A temperatura utilizada foi de 200 °C em ambas as zonas de aquecimento e utilizou-se uma velocidade de 160 rpm. Os polímeros foram processados simultaneamente e realizou-se dois ciclos de extrusão para garantir melhor homogeneidade da mistura. As blendas PP/PU/PP-g-AM foram preparadas em proporção massa/massa, com uma massa total de 20 g. A Tabela 1 apresenta as composições dos polímeros nas blendas.

Tabela 1- Composição dos polímeros na blenda.

<i>PP (g)</i>	<i>PU (g)</i>	<i>PP-g-AM (g)</i>	<i>Representação utilizada</i> <i>PP/PU/PP-g-AM</i>
18	2	-	90/10/00
16	4	-	80/20/00
14	6	-	70/30/00
17	2	1	85/10/05
15	4	1	75/20/05
13	6	1	65/30/05
16	2	2	80/10/10
14	4	2	70/20/10
12	6	2	60/30/10

3.2.2 Teste de solubilidade

Amostras de poliuretano puro de 8,5 x 8,0 x 5,0 mm foram imersas em ácido fórmico e acompanhou-se a variação de massa, à temperatura constante de 24 °C por 12 dias. O resultado foi a média das medidas de 3 diferentes amostras.

3.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura é utilizada para determinar as temperaturas de transições e o fluxo de calor associado do material.

O equipamento utilizado foi o DSC-50 da Shimadzu e as análises foram realizadas a partir da temperatura ambiente até 350 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹.

3.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de análise termogravimétrica é utilizada para medir a variação de massa de uma amostra resultante de uma transformação física ou química em função do tempo e ou temperatura, podendo-se assim estudar a degradação térmica dos materiais.

As análises foram realizadas a partir da temperatura ambiente até 650 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹. O equipamento utilizado foi um TGA-50 da Shimadzu.

Para a determinação da energia de ativação foi utilizado o método de Ozawa (Ozawa, 1965; Ozawa, 1975). Para tanto, foram realizadas análises de TGA em taxas de aquecimentos de 5,10 e 20 °C min⁻¹, e para efetuar os cálculos utilizou-se o software TGA-50.

3.2.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Utiliza-se a técnica de espectroscopia de infravermelho para caracterizar os grupos funcionais presentes na amostra através da frequência da vibração dos átomos.

Para obter os espectros do PP e das blendas foram preparados filmes delgados sobre placas de silício aquecidas a temperaturas acima de 230 °C, espalhando-se pequenas quantidades de amostra. Para o poliuretano puro foram preparados pastilhas de KBr. Foi utilizado um espectrômetro de infravermelho Perkin-Elmer 16, com transformada de Fourier.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada para estudar a microestrutura de materiais, podendo-se observar a presença de domínios e adesão entre fases de blendas poliméricas.

Foi utilizado um microscópio Philips modelo XL 30, disponibilizado pelo Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, com fonte de elétrons de tungstênio e detector de elétrons secundários e retroespalhados. As amostras foram criogenicamente fraturadas e recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador modelo D2 Diode Sputtering System.

3.2.7 Microscopia Óptica (MO)

Foi utilizado um microscópio de transmissão com luz polarizada Olympus BX50 para análise das partículas moídas do poliuretano e registrados com uma máquina fotográfica acoplada, com aumento de 40x. As fotografias foram reveladas de maneira a se obter contraste e resolução desejada.

3.2.8 Análise Mecânica

- Preparação do corpo prova: Os corpos de prova para ensaios de tensão deformação uniaxial, foram preparados conforme a norma D882-95a da ASTM, tendo como dimensões 100x10x1 mm. Utilizou-se o processo de moldagem por compressão, através de uma prensa hidráulica PHS 15 T da Schulz numa temperatura de 230 °C por 15 a 20 minutos, aplicou-se pressão suficiente para o completo fechamento do molde. O molde foi imerso em água gelada por 5 minutos.

- Ensaio Tensão/deformação: O ensaio de tração-deformação tem como objetivo determinar muitas das propriedades mecânicas dos materiais como módulo de elasticidade, tensão máxima, deformação específica, tensão de escoamento e

outros. O ensaio foi realizado num equipamento Emic DL2000, na temperatura de 25 °C com velocidade constante de 50mm min⁻¹, utilizando uma carga de 5.000 N.

- Análise Estatística dos Dados: Foi utilizado o método de análises de variância *One-Way* ANNOVA do Origin Microcal[®] para determinar diferenças significativas entre as médias dos dados obtidos de cada blenda. Foi utilizado $\alpha = 0,01$ para as análises dos dados.

- Análise da Fratura: Para análise da superfície fraturada, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador modelo D2 Diode Sputtering System e observadas por microscópio eletrônico de varredura Philips modelo XL 30, disponibilizado pelo Laboratório de Materiais (LabMat) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

4

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização das blendas e de seus componentes puros. Primeiro serão apresentados os resultados obtidos para caracterização dos componentes puros, onde foram utilizadas técnicas de infravermelho, DSC, TGA e testes de solubilidade. Num segundo tópico serão discutidos os resultados obtidos da caracterização microscópica das blendas através das técnicas de DSC, infravermelho e MEV. Será abordado em um único tópico o comportamento de degradação térmica das blendas, através dos resultados obtidos por TGA, e as análises dos parâmetros cinéticos feitos pelo Método de Ozawa. Por último os resultados da análise mecânica serão apresentados e discutidos e será apresentada, de uma forma sucinta, a análise de fratura dos corpos de provas obtidos durante o teste de Tensão/Deformação.

4.1 Caracterização dos Componentes Puros

Os componentes puros que foram utilizados na preparação das blendas foram caracterizados através das técnicas de infravermelho, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica e solubilidade do poliuretano em ácido fórmico, possibilitando a determinação das propriedades físicas e químicas dos materiais utilizados.

- Espectroscopia de infravermelho

Para a identificação dos grupos funcionais dos polímeros utilizados na preparação das blendas, foi realizado a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Pode-se observar que os espectros obtidos (Figura 11) possuem as bandas características dos grupos funcionais presentes nos polímeros, onde o PP apresenta as bandas correspondentes as ligações C-H (bandas 1 e 2) e o PU apresenta as bandas de N-H (banda 3 e 7), C=O (banda 6), C-O (banda 8) e do C-H (banda 4). Estas bandas características estão relacionadas na Tabela 2.

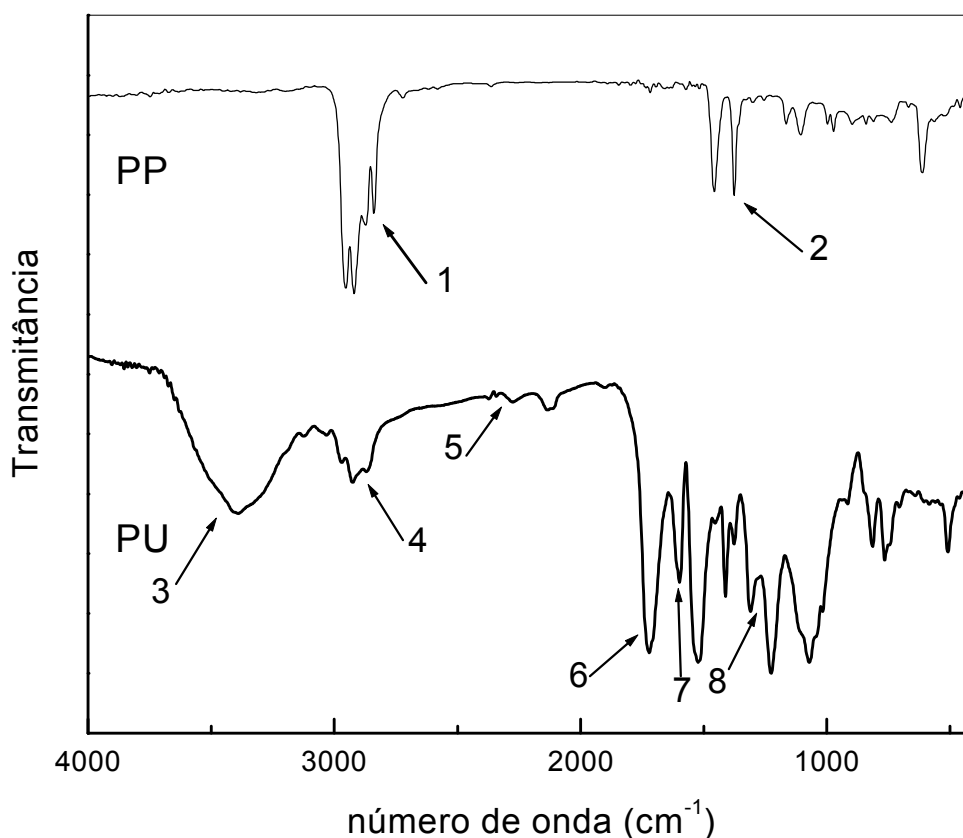


Figura 11 - Curvas de infravermelho do polipropileno e poliuretano.

Tabela 2 - Correlação das bandas dos espectros do poliuretano e polipropileno (Fonte: Paiva et al., 1979).

	<i>Número de Onda (cm^{-1})</i>	<i>Bandas</i>
PP		
1	3000 - 2850	estiramento C-H
2	1450 e 1375	deformação $-CH_3$
PU		
3	3370	estiramento N-H
4	2891	estiramento C-H
5	2282	-N=C=O
6	1721	estiramento C=O do éster
7	1595	deformação N-H
8	1312 e 1230	estiramento C-O do éster

- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Determinou-se através da técnica de DSC, a temperatura de transição vítrea (T_g) do poliuretano ca. 235°C, característico de um polímero amorfo, e para o PP a T_g igual a -19°C e a T_f igual a 164°C. A presença de temperatura de transição de primeira e segunda ordem são características de polímero semicristalino. Estes valores determinados experimentalmente para o PP e PU concordam com os obtidos por Brandrup e Immergut (1989).

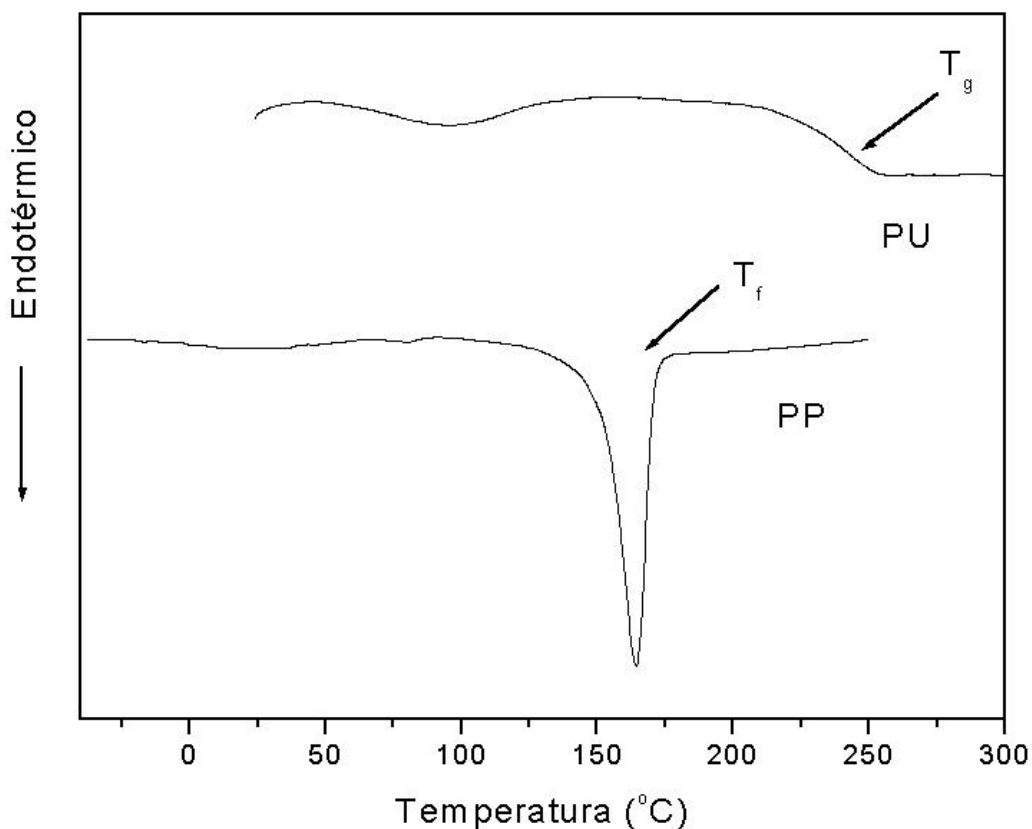


Figura 12 - Curvas de DSC para o polipropileno e poliuretano.

- Análise Termogravimétrica (TGA)

Realizou-se a análise termogravimétrica dos polímeros puros, para estudar o comportamento de degradação térmica. As curvas de TGA para os polímeros puros e as respectivas derivadas (Figura 13) mostram que o poliuretano apresenta dois estágios de perda de massa, que estão relacionados a diferentes mecanismos de degradação térmica, enquanto o PP apresenta um único estágio de perda de massa. A energia de ativação de cada um dos estágios de degradação térmica foi determinada pelo método de Freeman-Carroll, o qual utiliza apenas uma única curva de TGA, sendo este um método diferencial regido pela Equação 2 (Freeman e Carroll, 1957). O termo r é igual à derivada da curva de TGA, ou seja, é dependente da perda de massa função tempo.

$$\frac{\Delta \ln r}{\Delta \ln w} = n + E_a \left(\frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{R \Delta \ln w} \right) \quad (2)$$

onde,

$r - dw/dt$;

w – perda de massa;

n – ordem de reação;

E_a – energia de ativação (kJ mol^{-1});

T – temperatura (K);

t – tempo;

R – constante do gás ideal ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$).

Os estágios de perda de massa do PU apresentaram 73 e 186 kJ mol^{-1} para energia de ativação relacionados aos mecanismos de degradação térmica. Para o PP o valor da energia de ativação encontrado foi de 302 kJ mol^{-1} , indicando um único mecanismo durante o processo de degradação térmica. O maior valor da energia de ativação do PP em relação ao valor correspondente ao PU sugere uma maior estabilidade térmica deste polímero.

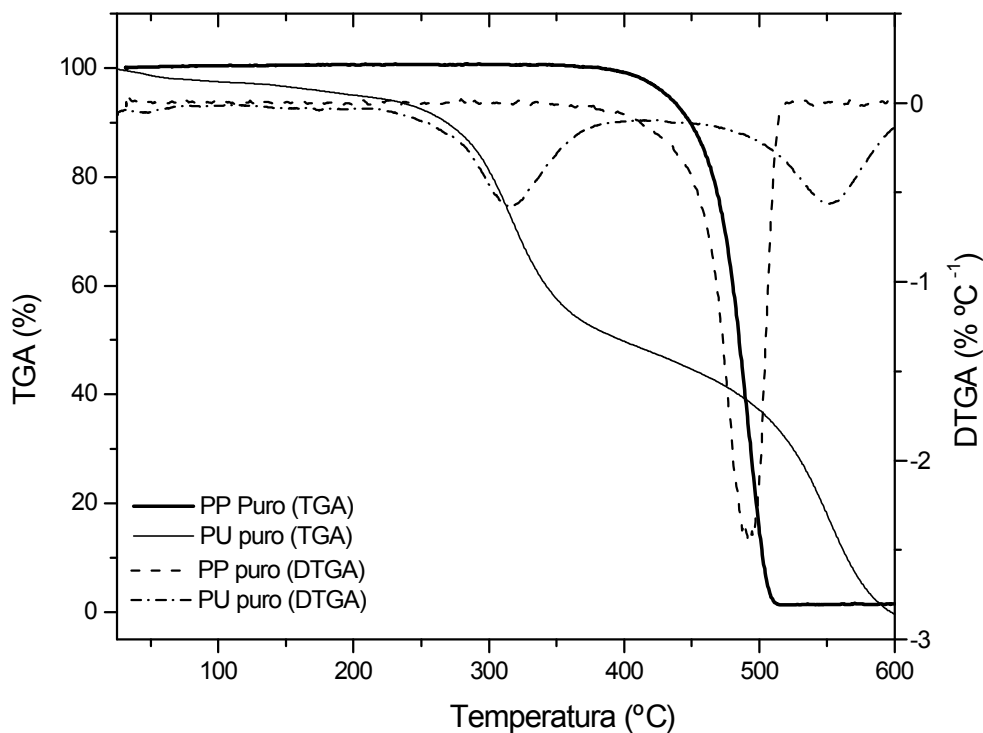


Figura 13 - Curvas de TGA e DTGA do poliuretano e do polipropileno.

A Tabela 3 apresenta os valores das temperaturas inicial, do pico e final das curvas de DTGA e a massa residual em cada estágio de perda de massa dos polímeros puros. Os dois estágios de perda de massa do PU possuem temperaturas distintas, com redução de massa de aproximadamente 50% em cada estágio. Tanto o PP quanto o PU puros não apresentaram resíduos no final do processo de degradação.

Tabela 3 – Temperaturas de degradação e massa residual obtidos das análises de TGA para os componentes puros.

<i>Polímero</i>	<i>estágio</i>	T_o^a (°C)	T_p^b (°C)	T_e^c (°C)	<i>Resíduo</i> (%)
PP	1	382	492	513	-
PU	2	272	315	347	49
	3	495	552	579	-

^a T_o temperatura inicial de degradação térmica ;

^b T_p temperatura do pico da DTGA;

^c T_e Temperatura final de degradação térmica.

- Solubilidade do Poliuretano

Sendo os poliuretanos solúveis em ácido fórmico (Brandrup, J. e Immergut, E. H. 1989) foi avaliado o comportamento do poliuretano utilizado neste trabalho, quando imerso neste solvente. Devido às características de um polímero termofixo, ocorreu o intumescimento do polímero com uma variação de massa de 15% durante 30h de imersão. Após este período não houve variações significativas na massa, conforme ilustrado na Figura 14. Entretanto, considerando a relação do grau de reticulação e o fato da interação polímero-solvente ser favorecida as amostras despedaçaram-se durante o ensaio. Quando imersas amostras de PU em água, ocorreu apenas um pequeno aumento da massa devido à difusão da água nas células da espuma, uma vez que a interação PU-água não é termodinamicamente favorecida.

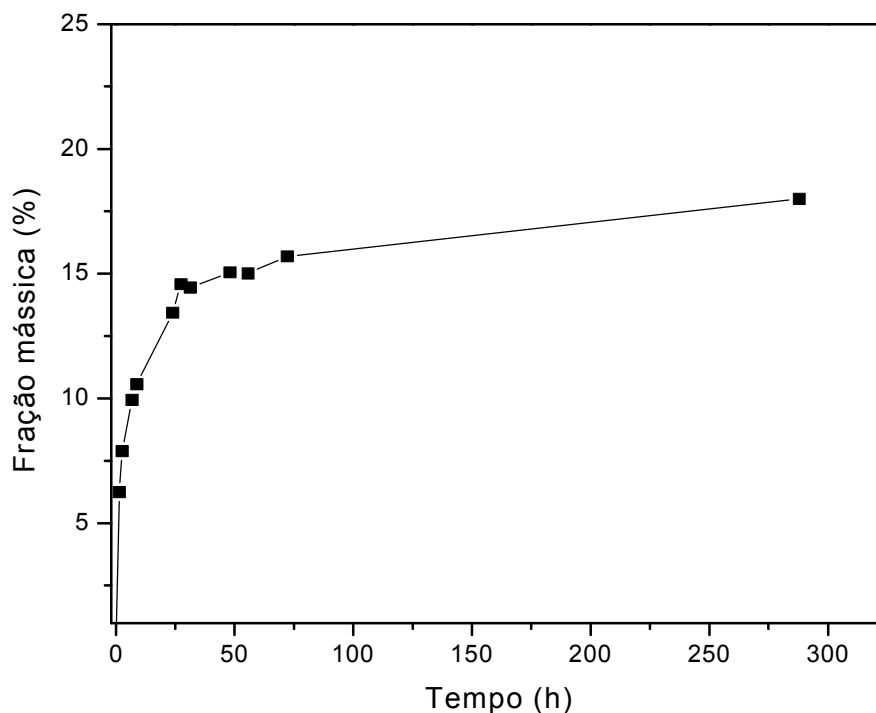


Figura 14 - Curva de intumescimento do poliuretano em ácido fórmico a 24^oC.

4.2 Caracterização das Propriedades Microscópicas das Blendas

As propriedades microscópicas das blendas de PP/PU/PP-g-AM foram caracterizadas através das técnicas de calorimetria diferencial de varredura, infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. Através dos resultados obtidos, foi possível determinar o efeito da adição do agente compatibilizante utilizado na preparação da blenda.

- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas obtidas da técnica de DSC são mostradas na Figura 15 e os valores da temperatura de fusão do PP na blenda estão relacionados na Tabela 4. A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que os valores das temperaturas de fusão do polipropileno puro e das blendas não apresentaram variações significativas, ou seja, a adição do poliuretano não influencia na cristalização do polipropileno. Este comportamento deve-se provavelmente a inexistência de

interações entre PU e PP, sugerindo a formação de domínios independentemente da fase cristalina. Resultados similares foram encontrados para o sistema PET/PS (Oliveira, 2000). Devido ao fato da temperatura de fusão do PP ser inferior a temperatura de transição vítrea do PU ($T_{fPP} = 164^{\circ}\text{C}$; $T_{gPU} = 235^{\circ}\text{C}$) não foi possível a detecção da T_g do PU nas blendas.

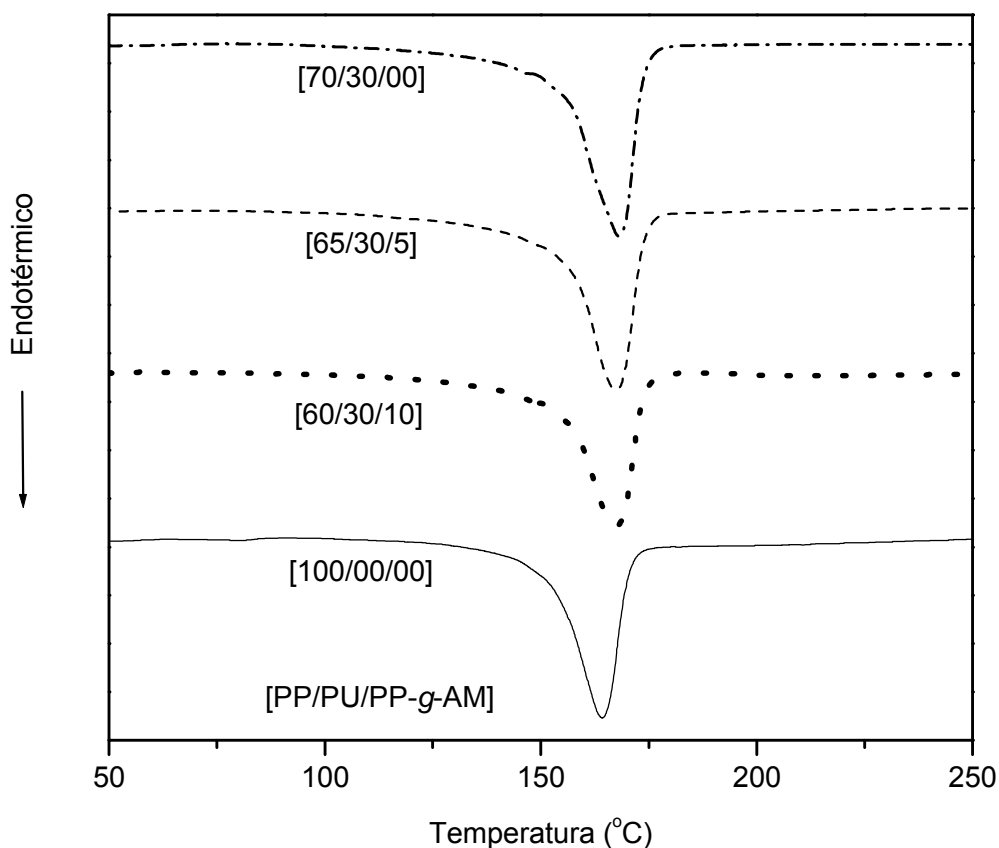


Figura 15 - Curvas de DSC para as blendas PP/PU/PP-*g*-AM.

O grau de cristalinidade dos polímeros pode ser determinado através da entalpia de fusão, conforme a equação 3, onde são relacionados a entalpia de fusão do constituinte semicristalino da blenda e a entalpia de fusão para o mesmo polímero com 100% de cristalinidade (Hatakeyama e Quinn, 1994). O valor da entalpia de fusão para o polipropileno com 100% de cristalinidade utilizado neste trabalho foi 207 J g^{-1} , determinado por Varga e Karger-Kocsis, (1995).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} 100 \quad [3]$$

onde,

X_c = Grau de cristalinidade

ΔH_f = Variação de entalpia de fusão do componente semicristalino na blenda

ΔH_f^0 = Variação de entalpia de fusão do polímero totalmente cristalino

Os valores de entalpia de fusão, corrigido para massa de PP presente na blenda, e o respectivo grau de cristalinidade calculados a partir da equação 3 estão relacionados na Tabela 4. Os valores obtidos para o grau de cristalinidade não apresentaram variações significativas, indicando que não há alteração da cristalinidade do PP quando adicionado o PU e o agente compatibilizante e concordando com os resultados de DSC.

Tabela 4 - Valores de temperatura de fusão, entalpia de fusão e grau de cristalinidade das blendas.

<i>PP/PU/PP-g-AM</i>	T_f (°C)	DH (J/g)	X_c (%)
100/00/00	164	89	43
90/10/00	168	97	47
80/20/00	168	99	48
70/30/00	168	103	50
85/10/5	168	95	46
75/20/5	167	86	42
65/30/5	167	94	45
80/10/10	167	91	44
70/20/10	167	89	43
60/30/10	167	93	45

- Espectroscopia de infravermelho

Na Figura 16 são apresentados os espectros de infravermelho das blendas compatibilizada (60/30/10) e não compatibilizada (70/30). Observa-se a presença

das principais bandas características do PP e do PU, tais como as ligações C-H, C=O, C-O.

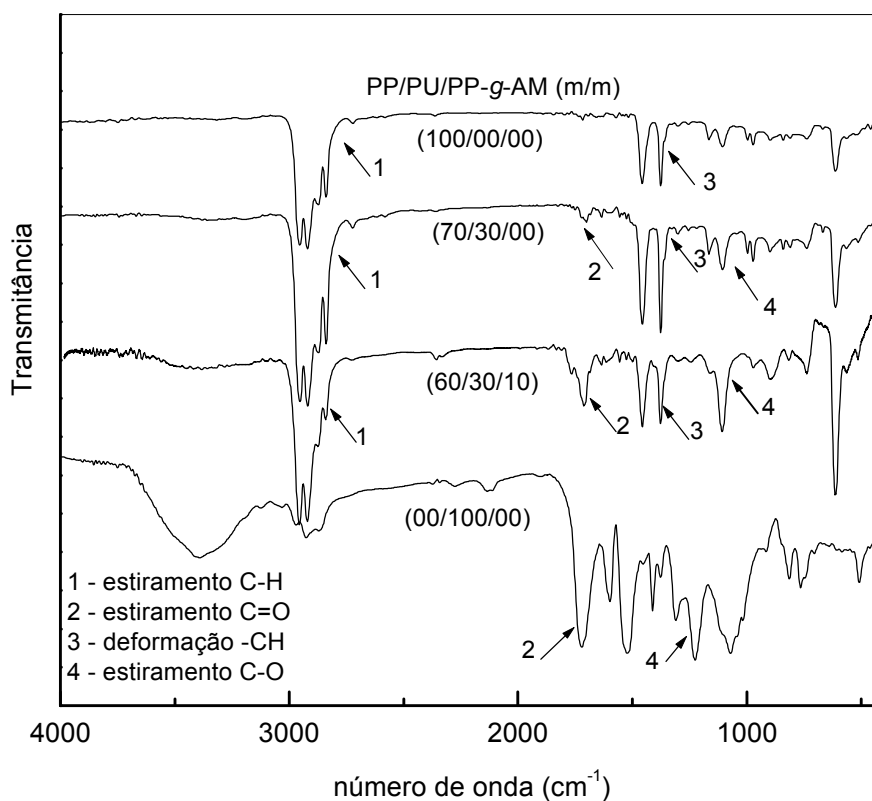


Figura 16 - Espectros de Infravermelho das blendas PP/PU/PP-*g*-AM.

Ainda em relação à Figura 16, pode-se observar no espectro de infravermelho da blenda 60/30/10 a existência de uma banda característica em 1764 cm^{-1} . Esta região é mostrada em detalhes na Figura 17. No espectro de infravermelho do PU puro e da blenda não compatibilizada (70/30) verificou-se a existência de uma banda característica em 1721 cm^{-1} que está associada a C=O. No espectro da blenda 60/30/10 além da presença desta banda, notou-se a existência de um outro pico característico em 1764 cm^{-1} que pode ser atribuído à ligação imídica. A absorção em 1764 cm^{-1} pode ser atribuída a carbonila do grupo imida devido à formação da ligação entre o grupamento amino da PU e os grupos carbonilas do anidrido maleico do PP-*g*-AM. Resultados similares são encontrados na literatura, onde sistemas que contenham grupamentos aminos e agente compatibilizante que possuem enxertos de anidrido maleico a compatibilidade é favorecida pela formação da ligação imídica. No sistema de PP/PA6/PP-*g*-AM (Roeder, 2001), o anidrido maleico forma uma ligação imídica com o grupo amino da poliamida 6, tendo sido caracterizado através da presença de uma banda de

absorção em 1764 cm^{-1} . Vermeesch, et al. (1993) observaram, para a vibração da carbonila da ligação ímidica, três banda de absorção, a primeira em 1779 cm^{-1} e as outras duas em 1726 e 1710 cm^{-1} , relacionadas à vibração da carbonila livre e à ligação de hidrogênio fora de fase. Phan, et al. (1998) encontraram para ligação ímidica as bandas de 1703 e 1774 cm^{-1} , correspondentes à estrutura da imida.

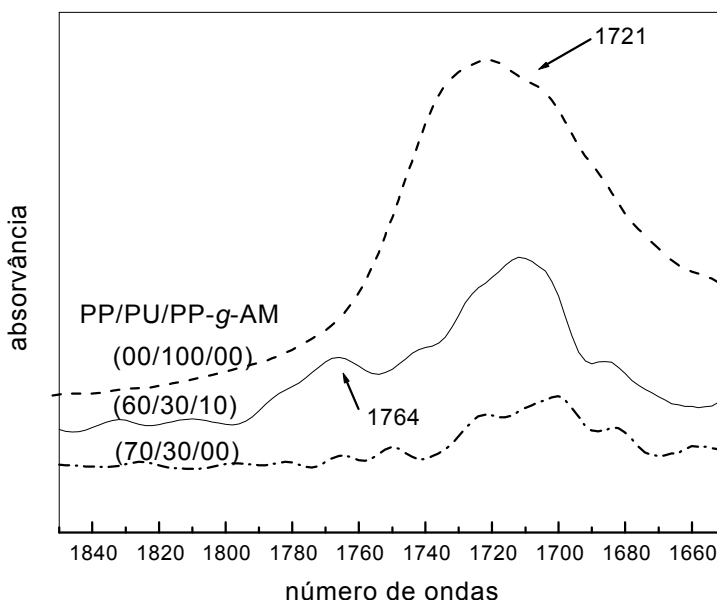


Figura 17 - Curvas de infravermelho da região de 1850 a 1650 das blendas de PP/PU/PP-g-AM.

Tomando-se como base Roeder, et al. (2002) e Vermeesch, et al. (1993), pode-se afirmar que a formação da ligação ímidica entre o anidrido amleico do PP-g-AM e os grupamentos amino do PU, pode ser favorecida através do mecanismo ilustrado na Figura 18. Inicialmente, o grupo amino do PU ataca o grupo carboxílico do anidrido maleico formando uma amida e com a eliminação de molécula de água e na temperatura de 200°C há formação da imida.

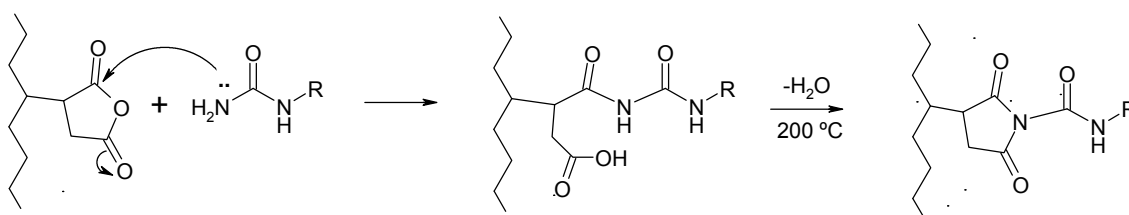


Figura 18 - Esquema representativo da reação do anidrido maleico do agente compatibilizante e o grupo amina do poliuretano.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 19 mostra as micrografias de MEV da superfície crio-fraturadas da blenda não compatibilizada (70/30) com diferentes aumentos. Observou-se a presença de domínios grandes de PU na matriz de PP. Os domínios apresentaram formatos irregulares, que podem ser atribuídos a forma adquirida pelo PU após o processo de moagem, como mostrado na Figura 20. Nenhuma adesão entre as fases pode ser observada, provavelmente devido à fraca interação interfacial entre as fases, indicando a imiscibilidade do sistema. Resultados similares são encontrados na literatura, como Verfaillie et al. (1999) que caracterizaram a imiscibilidade do sistema PP/PET através de micrografias da morfologia mostrando a fraca adesão entre as fases.

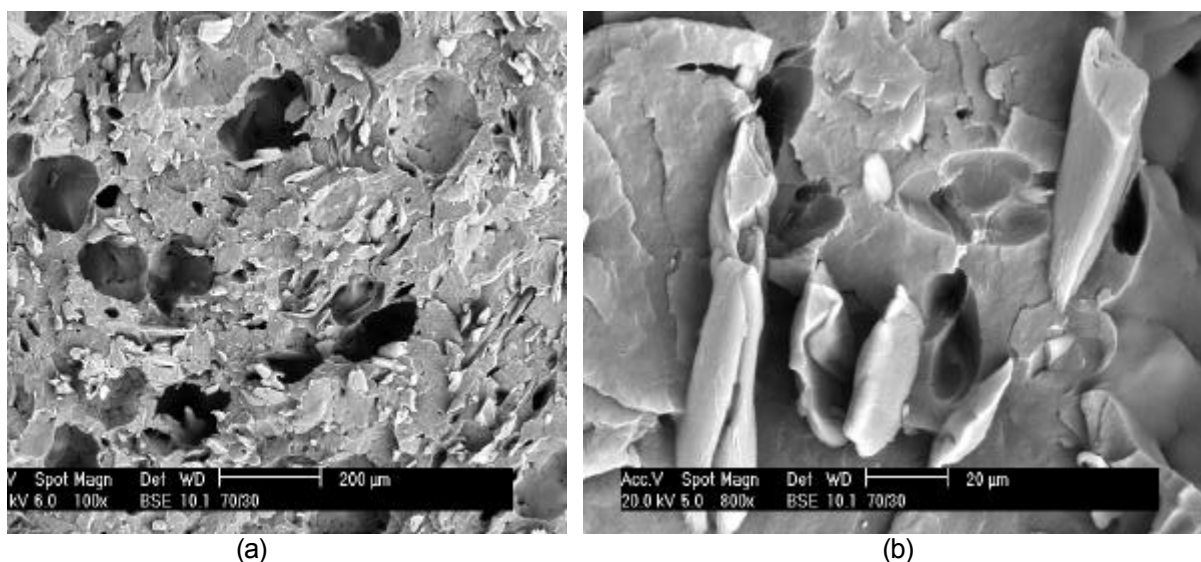
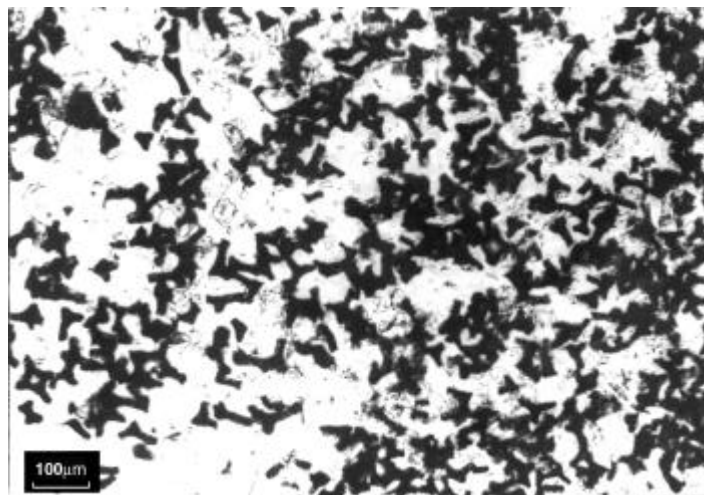
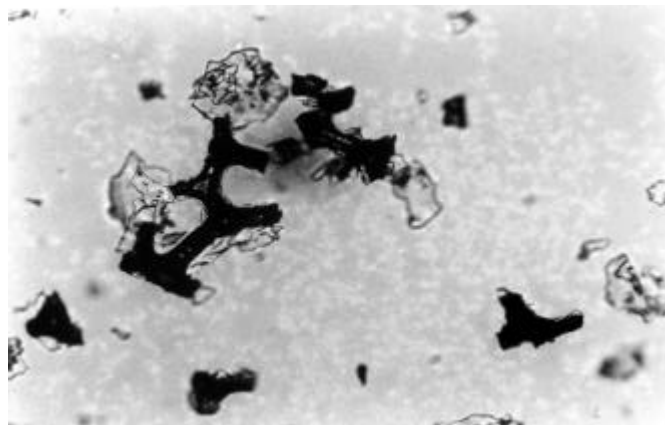


Figura 19 - Micrografias de MEV da blendas de PP/PU/PP-g-AM: 70/30/00 (a) 100x e (b) 800x.

A falta de adesão entre as fases presentes na blenda pode ser evidenciada, quando colocado uma amostra da blenda binária (70/30), criogenicamente fraturada, em ácido fórmico, como ilustrado na Figura 21. Isto ocorreu devido à extração de uma pequena parcela de PU pelo solvente, indicando que além do intumescimento discutido anteriormente no item de ensaio de solubilidade do PU, ocorreu a solubilização de pequenas quantidades de PU em ácido fórmico. Estudos similares foram realizados para mostrar a falta de adesão entre as fases através de extração com solvente como no sistema PP/PA6/PP-g-AM (Roeder et al., 2002).



(a)



(b)

Figura 20 - Micrografias de MO do poliuretano após o processo de moagem: (a) 40x e (b) 100x.

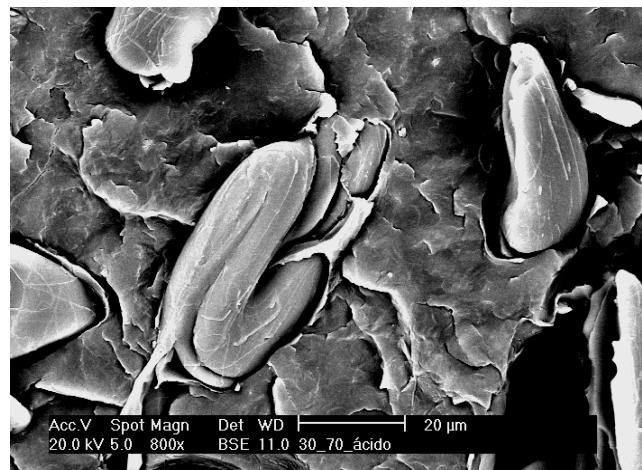


Figura 21 - Micrografia de MEV da blenda PP/PU após extração de solvente.

A adição do agente compatibilizante à blenda promoveu a adesão interfacial entre os domínios e a matriz. Este comportamento é observado tanto nas blendas com 5 e 10% de PP-g-AM como visto na Figura 22 (a) e (b) para a blenda 65/30/5 e

na Figura 22 (c) e (d) para a blenda 60/30/10. A adição do agente compatibilizante não alterou o tamanho dos domínios em relação às blendas binárias. Um comportamento oposto tem-se observado na literatura, como por exemplo, nos casos dos sistemas PP/PA6/poli[estireno-b-(etlano-co-butadieno)-b-estireno] (SEBS) (Wilkinson et al., 1999), PP/PA6/polipropileno enxertado com oxazolina (PP-g-OXA) (Vocke et al., 1998), onde a adição do agente compatibilizante diminui os domínios. Porém estes exemplos não comprometem os resultados obtidos, uma vez que estão relacionados à blendas com materiais termoplásticos e no sistema estudado a fase dispersa é um material termofixo, que como já mencionado não funde com posterior aquecimento. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por espectroscopia de infravermelho, sugerindo que a adição do agente compatibilizante promove a formação do copolímero interfacial devido à reação do grupo carbonila do anidrido maleico com os grupos aminos do poliuretano, induzindo assim adesão entre as fases.

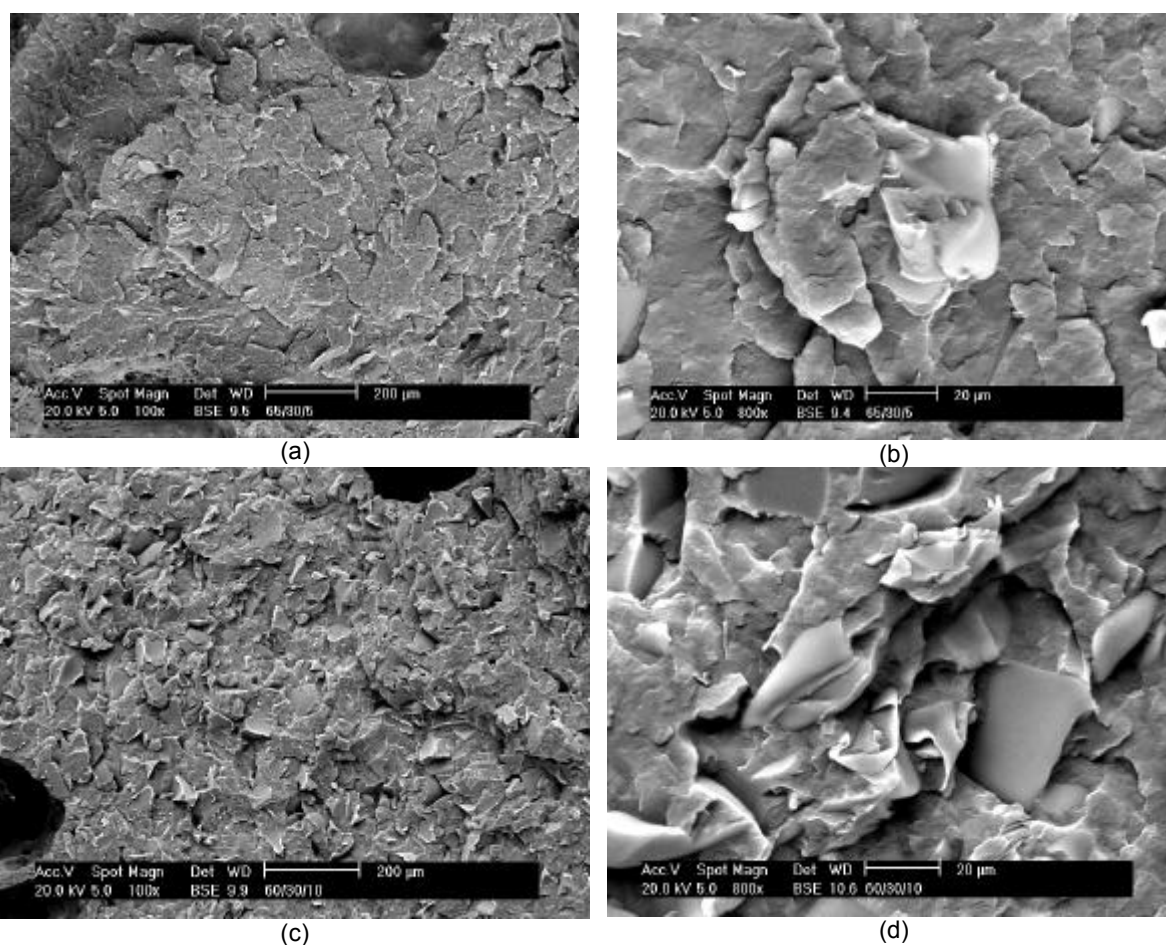


Figura 22 - Micrografias de MEV das blendas PP/PU/PP-g-AM: 65/30/5 (a) 100x e (b) 800x, 60/30/10 (c) 100x e (d) 800x.

4.3 Estabilidade Térmica

A Figura 23 mostra as curvas das derivadas do TGA dos sistemas de PP/PU/PP-g-AM e dos polímeros puros. As blendas compatibilizadas e não compatibilizadas apresentaram dois estágios distintos. No primeiro estágio ocorre predominantemente a degradação do PU e num segundo estágio, ocorre a degradação do PP. A blenda binária de PP/PU apresentou um primeiro estágio de perda de massa com uma temperatura inicial maior que a do PU puro e um segundo estágio numa temperatura menor. Por outro lado, a temperatura inicial do segundo estágio de perda de massa da blenda binária foi maior que o PP puro. Observou-se que a presença do agente compatibilizante não modificou o comportamento da curva de degradação térmica do sistema e os valores das temperaturas iniciais e finais de degradação térmica não se alteraram (Tabela 5).

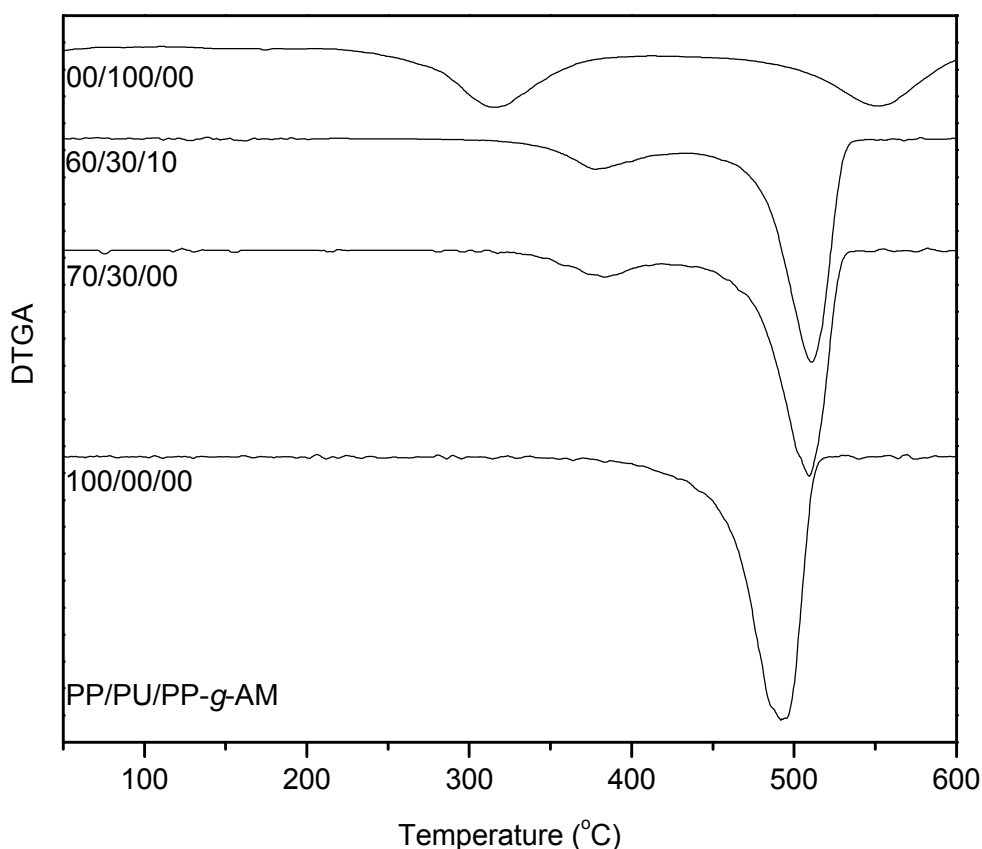


Figura 23 - Curvas de DTGA dos polímeros puros e das blendas PP/PU/PP-g-AM.

Tabela 5 - Dados das curvas de TGA dos polímeros puros e das blendas PP/PU/PP-g-AM

Sistemas	Estágio	T_o^a (°C)	T_p^b (°C)	T_e^c	Resíduo (%)
100/00/00	1	382	492	513	-
70/30/00	1	347	380	415	
	2	450	510	340	5
60/30/10	1	350	383	471	
	2	455	510	534	6

^a T_o temperatura inicial de degradação térmica;

^b T_p temperatura do pico da DTGA;

^c T_e temperatura final de degradação térmica.

A energia de ativação dos estágios degradativos foram determinados pelo método de Ozawa, sendo este um método integral baseado em múltiplas curvas de TGA que utilizam diferentes taxas de aquecimento (Ozawa, 1965). As energias de ativação em função da fração de perda de massa para as blendas e PP puro são apresentados nas Figuras 24 (a) e (b). O PP puro apresentou um valor da energia de ativação (E_a) na faixa de 162-169 kJ mol⁻¹, para o intervalo de $0,29 \leq \alpha \leq 0,90$, indicando um único mecanismo para o processo de degradação térmica (Figura 24 (b)). As blendas de PU apresentaram dois estágios de degradação térmica, como ilustrado na Figura 23, com valores diferentes de energia de ativação para cada estágio (Figura 24 (a) e (b)). O valor da energia de ativação para o primeiro estágio, na blenda binária, decresceu com o aumento da fração de perda de massa e para a blenda compatibilizada, o valor da E_a decresceu de 126 para 124 kJ mol⁻¹, aumentando a partir de então. A adição do PU aumentou o valor da energia de ativação do segundo estágio em relação ao PP puro (70/30 – 196 kJ mol⁻¹, PP – 165 kJ mol⁻¹), indicando um aumento da estabilidade térmica dos componentes na blenda. A adição do agente compatibilizante causou um decréscimo na E_a do segundo estágio de 196 para 163 kJ mol⁻¹, levando a sua energia de ativação próxima a do PP puro, como visto na Figura 24 (b).

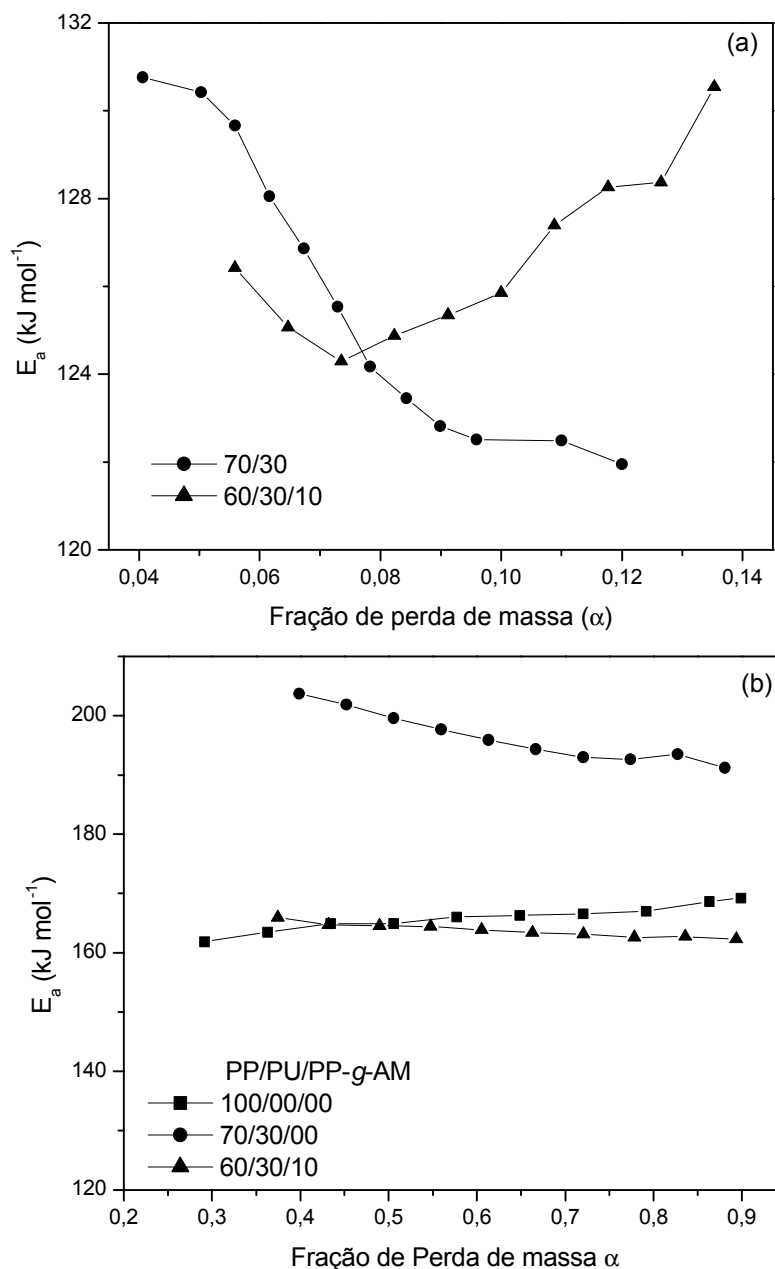


Figura 24 - Energia de ativação para blendas PP/PU/PP-g-AM em função da fração de perda de massa (a) primeiro estágio de perda de massa, (b) segundo estágio de perda de massa.

4.4 Análise das Propriedades Mecânicas

Os resultados obtidos da análise mecânica das blendas foram comparados com os valores obtidos para o PP puro nas mesmas condições experimentais. O efeito da adição do PU na deformação na ruptura e no comportamento da curva é mostrado na Figura 25. Apesar do comportamento da curva do PP puro ser de

material dúctil, todas as blendas apresentaram uma curva característica de materiais frágeis. Para exemplificar esta mudança de comportamento, pode-se citar o decréscimo na deformação de 600% do PP puro para aproximadamente 10% nas blendas sem agente compatibilizante e 6% para as blendas com agente compatibilizante (Figura 26), e o fato das curvas não apresentarem limite de escoamento e nem deformação plástica. Estas observações estão de acordo com a falta de formação de “pescoço” durante o ensaio de tração para todas as blendas, comportamento contrário ao apresentado pelo PP puro. Esta mudança de comportamento pode ser induzida pela presença do PU, que possui características frágeis.

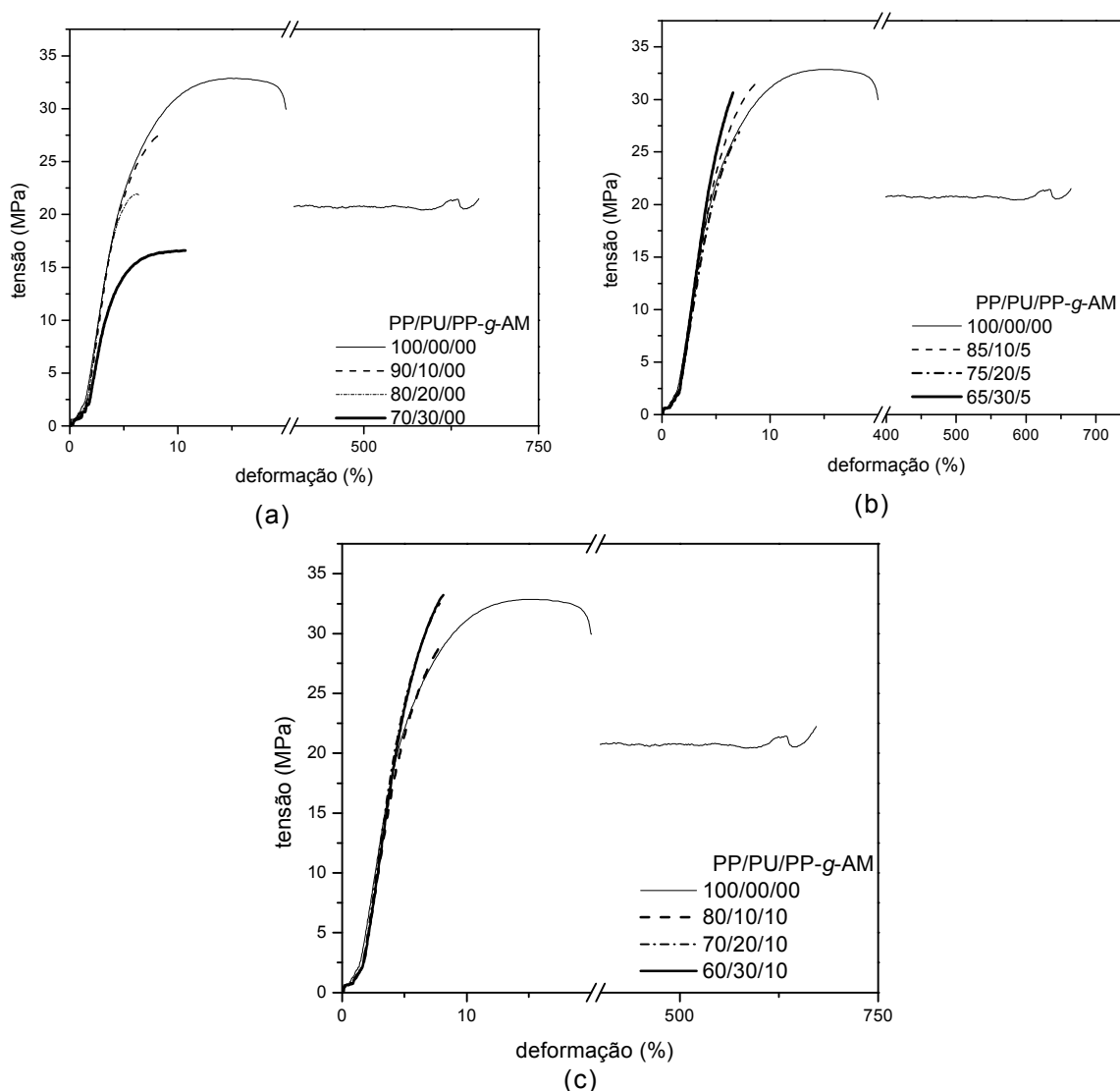


Figura 25 - Curvas Tensão/deformação para as blendas PP/PU/PP-g-AM: (a) sem agente compatibilizante, (b) com 5% de PP-g-AM e (c) com 10% de PP-g-AM.

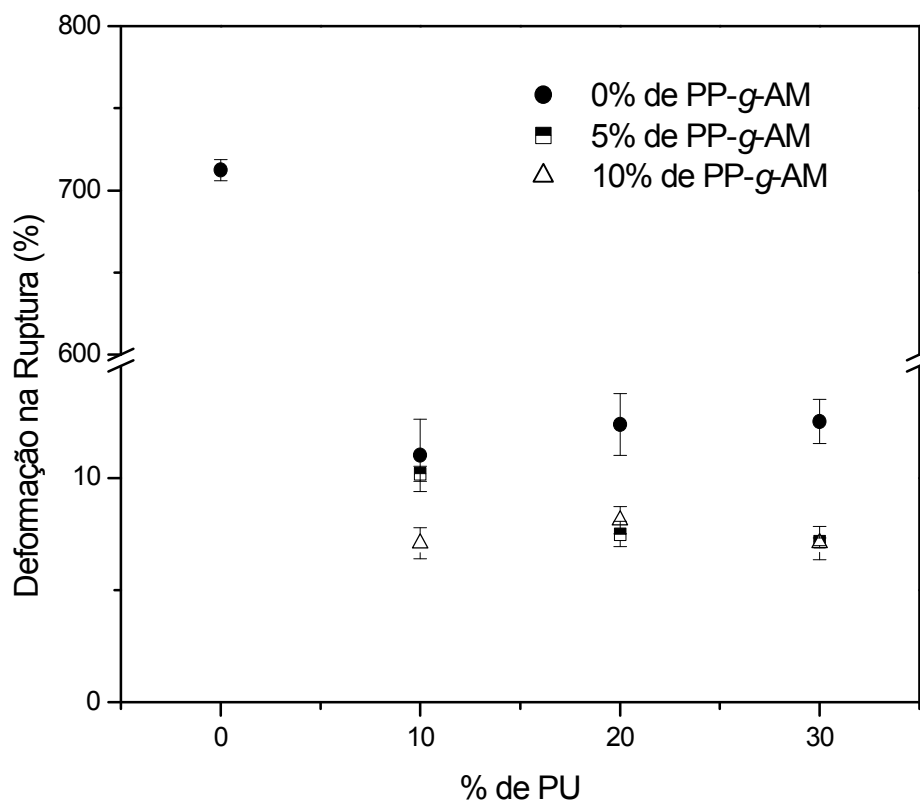


Figura 26 - Efeito da adição do PU na deformação na ruptura para as blendas PP/PU/PP-*g*-AM.

Pode-se observar na Figura 27 que, nas blendas não compatibilizadas, a tensão máxima diminuiu com a adição de PU, comportamento este esperado devido à falta de adesão entre as fases, conforme já mostrado nas micrografias da Figura 19 (a) e (b). Com a adição do agente compatibilizante, verificou-se um aumento na tensão máxima quando comparado com as blendas não compatibilizadas, devido à adesão interfacial entre as fases (micrografias da Figura 22) e a uma melhor transferência da tensão no interior da blenda. Comportamento similar foi obtido em PP/PA6/polipropileno enxertado com oxazolina (PP-*g*-OXA) (Vocke et al., 1998) e PS/PP/SEBS (Halimatudahliana e Nasir, 2002). As médias das tensões máximas das blendas com 10% de PP-*g*-AM e do PP puro não apresentaram diferenças significativas pela análise estatística ($p \geq 0,04$, para todos os casos), indicando que a presença do agente compatibilizante leva a tensão a valores próximos ao do PP puro. As médias das blendas com composições de 10 e 30% de PU com 5% de PP-*g*-AM em relação ao PP puro não apresentaram diferenças significativas ($p \geq 0,54$, em todos os casos). As blendas com 30% de PU não apresentaram diferenças significativas em relação àquelas com 5% e 10% de PP-*g*-AM ($p = 0,177$).

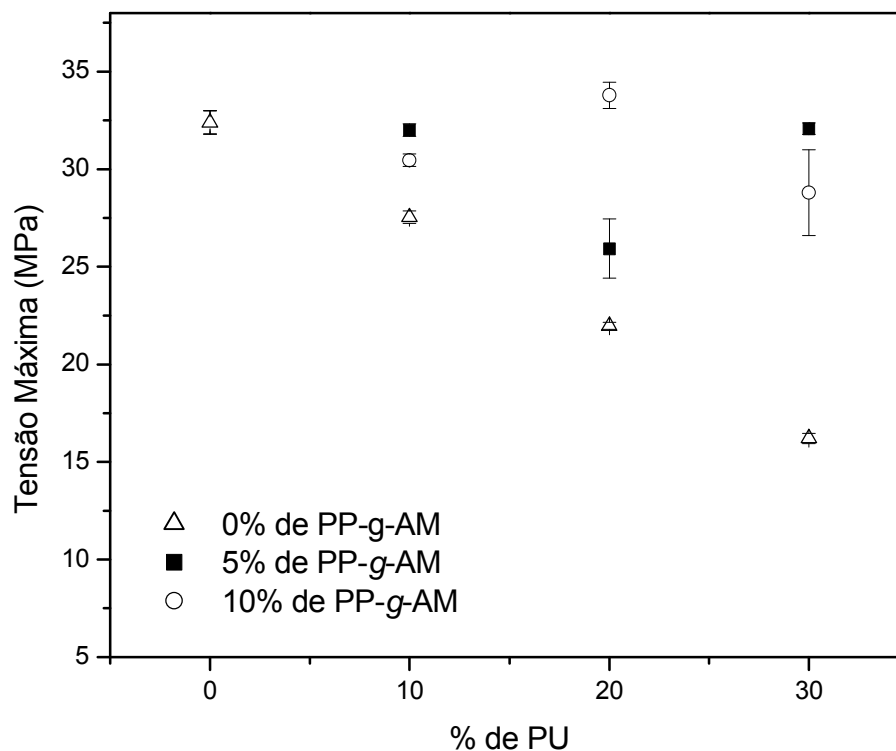


Figura 27 - Efeito da adição do PU na Tensão Máxima (MPa) para as blendas de PP/PU/PP-g-AM.

As blendas sem agente compatibilizante, em geral, apresentaram um decréscimo no módulo de Young se comparados com o valor do PP puro, induzida pela fraca adesão interfacial entre as fases, ilustrada na Figura 28. Uma exceção foi observada em relação à blenda com 10% de PU, a qual apresentou um aumento no Módulo de Young, sendo este comportamento explicado devido ao efeito de reforço do PU, que possui características de material frágil. Este comportamento não é verificado na tensão máxima para a blenda com 10% de PU, pois as partículas da fase dispersa são pequenas não permitindo que o efeito de reforço do PU fosse efetivo na tensão máxima. Entretanto, a adição do compatibilizante nas blendas mostrou um aumento no módulo de Young, devido a melhor adesão entre os domínios e a matriz. As blendas com 10% de PP-g-AM, com composição de 10 e 20% de PU, não apresentaram diferenças significativas nas médias comparadas com o PP ($p \geq 0,0326$), mas a média da blenda com 30% de PU apresentou diferença significativa comparado com o PP. As blendas com 5% de PP-g-AM não apresentaram diferenças significativas quando comparados com as blendas com 10% de PP-g-AM.

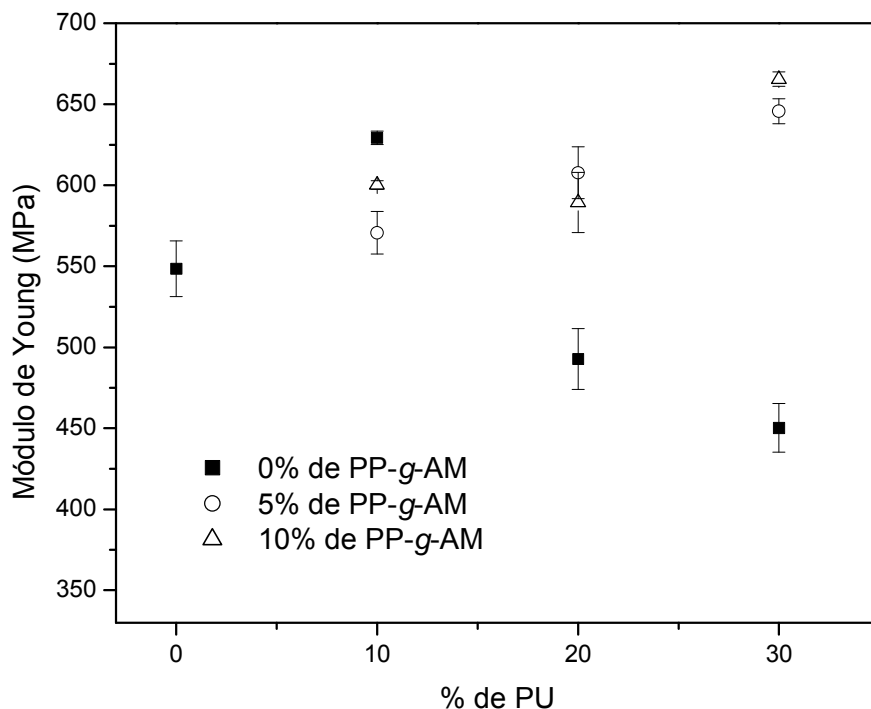


Figura 28 - Efeito da adição do PU no módulo de Young nas blendas de PP/PU/PP-g-AM

A Figura 29 apresenta as micrografias de MEV para as superfícies fraturadas resultantes do ensaio de tração da blenda 70/30. Observaram-se falhas decorrentes provavelmente do processo de fabricação dos corpos de prova, uma uniformidade das características morfológicas ao longo de todo corpo de prova, deformação plástica da matriz e a falta de adesão entre os domínios e a matriz, como ilustrado na Figura 29 (d). Nas blendas compatibilizadas (60/30/10), Figura 30, também se observou falhas decorrentes provavelmente do processo de fabricação dos corpos de provas, porém, a superfície fraturada apresentou duas regiões distintas, sendo a região próxima à falha caracterizada pela deformação plástica na matriz. Esta deformação (Figura 30 (c)) é menos evidente do que a observada para a blenda não compatibilizada (Figura 29 (d)), característica verificada no ensaio mecânico, onde a deformação na ruptura da blenda 70/30 foi 12% e da blenda 60/30/10 foi 7 % como mostrado anteriormente na Figura 26. Ainda, em relação à blenda compatibilizada, pode-se verificar também uma maior adesão entre as fases e a existência de características de fratura intragranular. A Figura 30 (b) mostra a região da superfície predominante do corpo de prova, com características de fratura frágil. Este comportamento foi verificado nos resultados do ensaio mecânico, onde as blendas compatibilizadas possuem um comportamento frágil mais evidente do

que as blendas não compatibilizadas, pois apresentam um maior módulo de Young e tensão máxima e menor deformação na ruptura. Este comportamento pode estar relacionado à formação do copolímero de interface com os grupos carboxílicos do PP-*g*-AM e os grupamentos aminos do PU, resultando num efeito de reforço da fase dispersa, agregando as características do PU puro na qual apresenta comportamento de material frágil. Este mesmo comportamento foi encontrado nas blendas com 5% de PP-*g*-AM, onde também se observou as mesmas características na superfície fraturada (Figura 31).

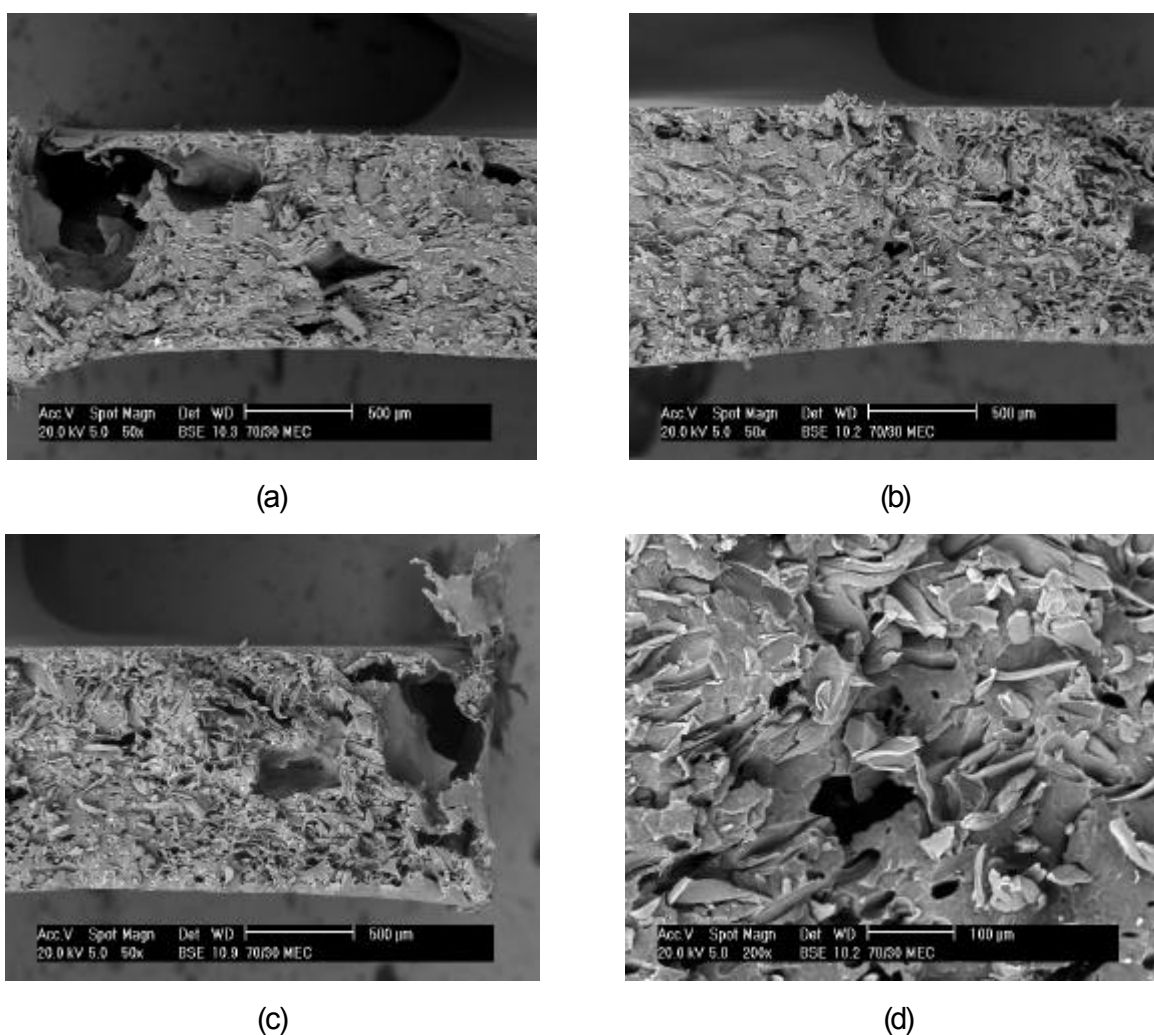


Figura 29 - Micrografias da superfície fraturada do ensaio de tração da blenda 70/30; (a), (b) e (c) regiões diferentes na mesma amostra (50x), (d) aumento da região (a) (200x) .

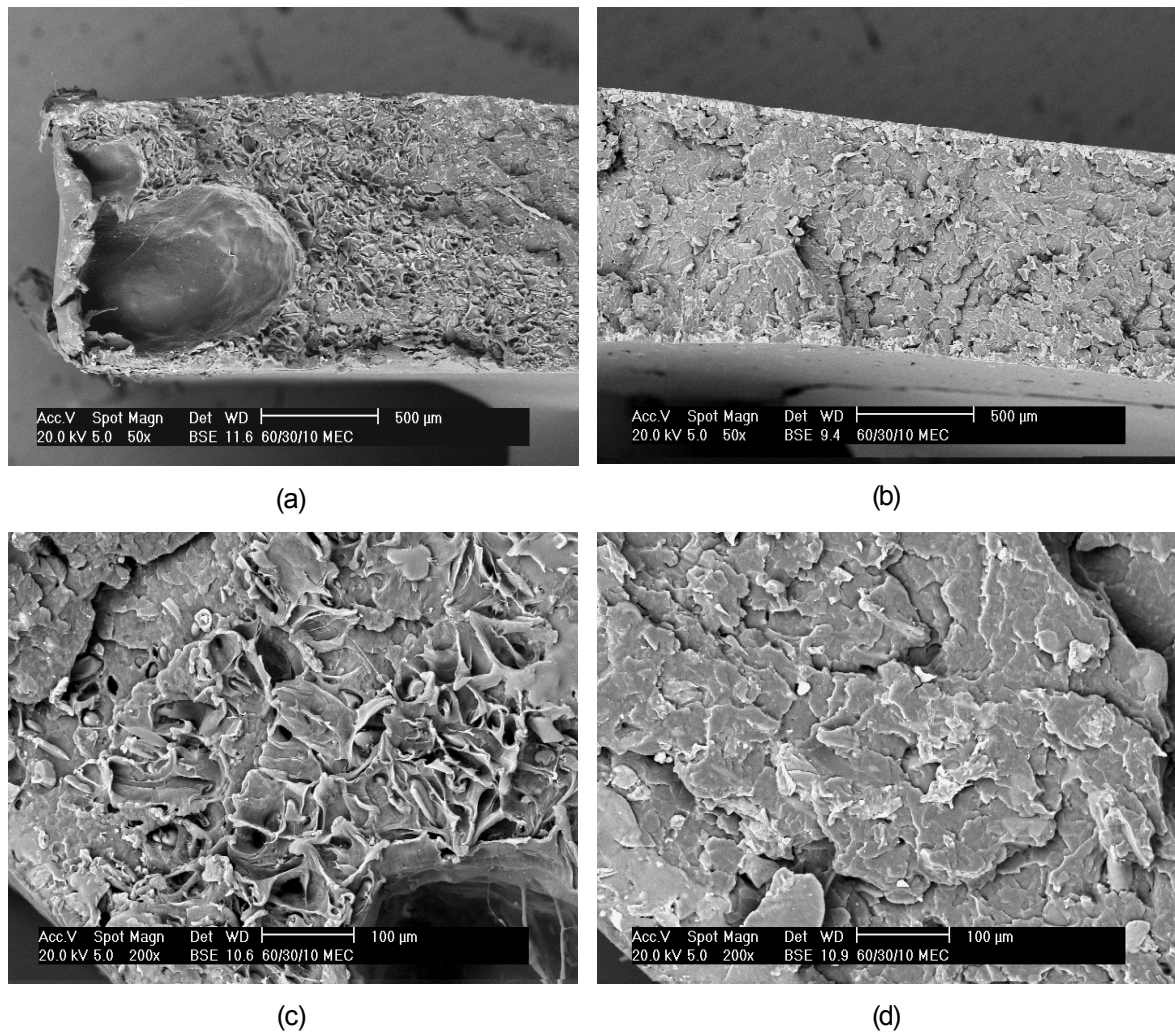


Figura 30 - Micrografias da superfície fraturada da blenda 60/30/10: (a) e (b) diferentes regiões da mesma amostra (50x), (c) e (d) aumento das regiões (a) e (b) respectivamente (200x).

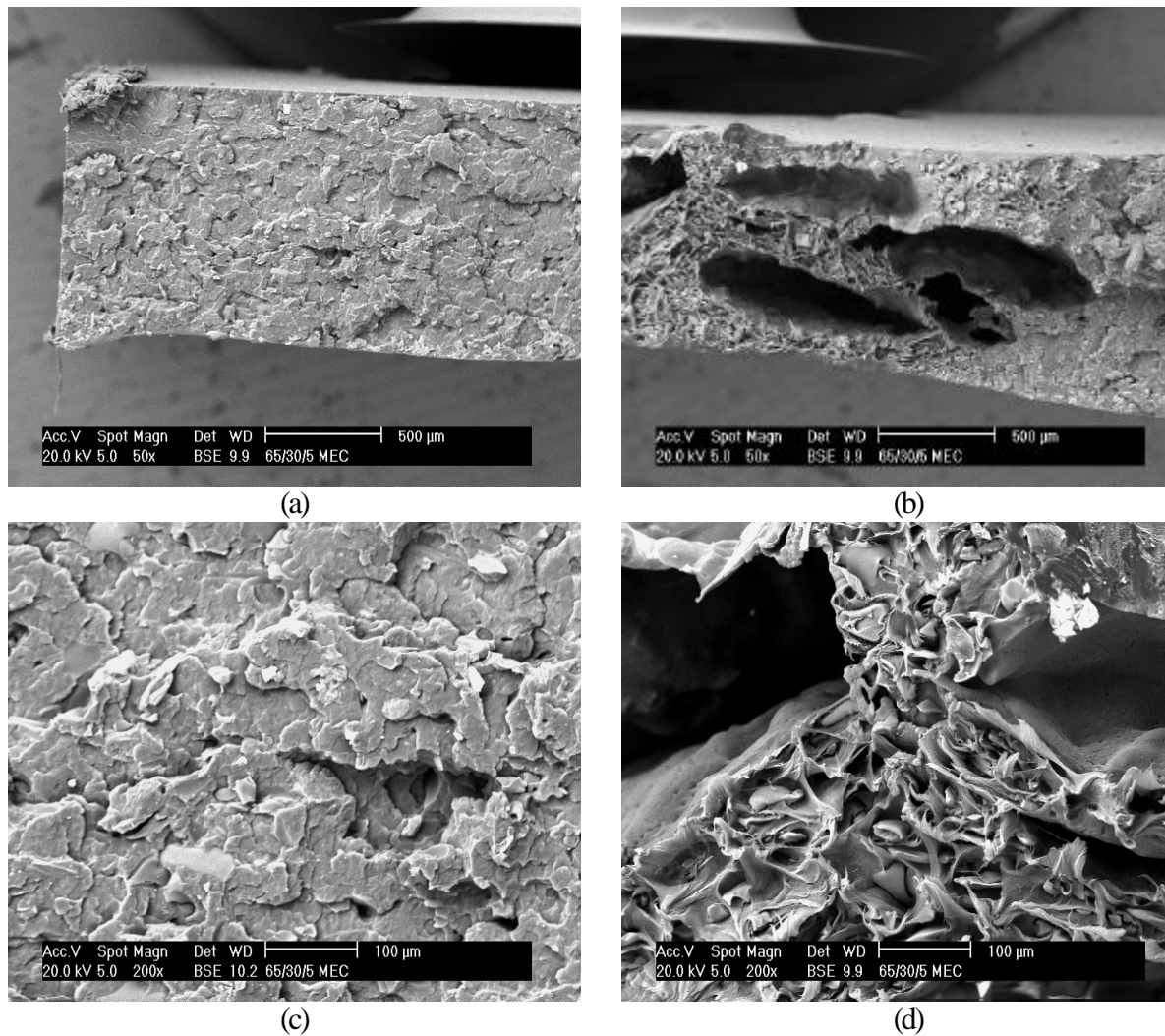


Figura 31 - Micrografias da superfície fraturada da blenda 65/30/5: (a) e (b) diferentes regiões da mesma amostra (50x), (d) e (e) aumento das regiões (a) e (b) respectivamente (200x).

5

Conclusão

A alternativa de reciclagem do resíduo industrial de espuma rígida de poliuretano mostrou ser viável em misturas com polipropileno, resultando em materiais com diferentes propriedades dos componentes puros. Devido à baixa densidade do PU, só foi possível utilizar composições até 30%, que já implica em um grande volume de material. Graças a esta baixa densidade, é possível reduzir grandes volumes do resíduo industrial durante a preparação das blendas.

As misturas binárias de PP e PU mostraram-se imiscíveis, como verificados nos resultados de DSC, infravermelho e MEV. A temperatura de fusão manteve-se constante para diferentes composições da mistura e os domínios de PU na matriz de PP apresentaram-se sem adesão interfacial.

A adição do PP-*g*-AM induziu a formação de um copolímero de interface através da ligação imídica entre os grupos carboxílicos do anidrido maleico do agente compatibilizante e o grupamento amino da PU, caracterizado pela presença da banda característica em 1764 cm^{-1} quando avaliado por espectroscopia de infravermelho. Apesar de não ter diminuído os domínios do PU, pelo fato do material ser um termofixo, este efeito induziu adesão entre as fases.

A presença de agente compatibilizante não altera a faixa de temperatura de degradação térmica da blenda comparada com o sistema binário. As blendas binárias e ternárias apresentaram uma maior estabilidade térmica em relação aos componentes puros. Os parâmetros cinéticos modificaram-se quando adicionados o PU, apresentando valores de energia de ativação superiores aos dos valores encontrados para o PP. A adição do agente compatibilizante nas blendas diminuiu o valor da energia de ativação, aproximando-os ao do PP puro.

No estudo das propriedades mecânicas verificou-se que a presença do PU confere ao comportamento do material características frágeis, diminuindo significativamente a deformação na ruptura em relação ao PP puro. A presença do

agente compatibilizante aumentou a tensão de ruptura, deixando-a próxima ao valor para o PP puro, aumentou o módulo de Young e diminuiu ainda mais a deformação na ruptura, deixando-a com características mais frágeis do que a blenda PP/PU. Estes resultados também foram verificados na análise da superfície de fratura do ensaio de tração, onde a blenda ternária apresentou uma superfície predominantemente frágil e uma pequena região com deformação plástica menos evidente do que a observada na blenda binária.

Com este trabalho pode-se concluir que blendas de PP/PU compatibilizadas com PP-*g*-AM apresentam melhores propriedades microscópicas e mecânicas do que as blendas binárias. A adição de apenas 5% de agente compatibilizante é suficiente para apresentar diferenças significativas tanto nas propriedades microscópicas como nas propriedades mecânicas. Assim sendo, as blendas compatibilizadas são uma boa alternativa para reciclagem da espuma rígida de poliuretano, resultando num novo material que pode substituir outros polímeros, incluindo o PP, principalmente em funções que não requerem deformação plástica.



Referências Bibliográficas

ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeling: D882-95a**. New York, 1995.

BILLMEYER, JR. F. W. **Textbook of Polymer Science**. 3 ed . New York: John Wiley & Sons Inc., 1984.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. 3 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1989.

CALDERONI, S. **Os bilhões perdidos no lixo**. 2 ed. São Paulo: Humanitas Editora, 1998.

CALLISTER, Jr. W. D. **Materials Science and Engineering and Introduction**. 4 ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1997.

CARPENTER, D. K. **Solution Properties in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2 ed. New York: Jonh Wiley & Sons, Vol.15, p. 419-430, 1989.

CORPUS SANEAMENTO E OBRAS LTDA. A reciclagem do plástico. Disponível em: <http://www.corpus.com.br/artigos/reciclgem_plastico.htm>. Acesso em: 17 de outubro de 2001.

COWIE, G. M. C. **Miscibility in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, supp, Vol., p. 455-480, 1989.

ELIAS, H. G. **An Introduction to Plastics**. 1 ed. VCH: Weinheim-New York-Sasel-Cambrigde-Tokyo, 1993.

ELIAS, H. G. **Macromolecules – Structure and Properties**. 2 ed. New York: Plenum Press, Vol 1 ,1984.

FREEMAN, E. S.; CARROL, B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. **Journal Phys. Chemistry**, v. 62, p.394-397, 1957.

GAYNO, A. J. S. F. A indústria e a reciclagem. **Recicláveis.com**, São Paulo, 2000. Disponível em: <<http://www.reciclaveis.com.br/ana.htm>>. Acesso em: 17 de abril de 2002.

GERBRESELASSIE, G. H.; WOLF Jr, H. G. et al., LEAR CORPORATION. **Method of recycling polyurethane foam components**. Int CL B29C 043/02. United States Patent 6,299,881.23 abr. 1999, 9 out. 2001. US Patent & Trademark Office – Patent Full Text and Image Database. Disponível em:<<http://patft.uspto.gov/netahtml/search-adv.htm>>. Acesso em: 10 de outubro de 2001.

HALIMATUDAHLIANA, H.I.; NASIR, M. The effect of various compatibilizers on mechanical properties of polystyrene/polypropylene blend. **Polymer Testing**, v.21, p.163-170, 2002.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal analysis and applications to polymer science**. Inglaterra: John Wiley & Sons Ltd, 1994.

JESEN, J. Real-world economics of polyurethane foam recycling. POLYURETHANE CONFERENCE. 2000.

KRESTA, J. E.; XIAO, H. X.; SUTHAR, X. H. et al. New Approach to Recycling of Thermosets. **Journal of Cellular Plastics**, v.5, p. 447-486, 1997.

MODESTI, M.; SIMIONI, F. Chemical Recycling of Reinforced Polyurethane from Automotive Industry. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, p. 2173-2178, 1996.

OLIVEIRA, R. V. B. de. **Blendas PET/PS: Efeito do compatibilizante SMA e da reciclagem nas propriedades microscópicas**. 2000. Dissertação (Mestrado em Química). UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

OZAWA, T. **Bull Chemistry Society Japan**, v. 38, p.1881, 1965.

OZAWA, T. **Journal Thermal Analysis**, v. 7, p. 601, 1975.

PACHECO, E. B. Análise de impacto ambiental devido a resíduos poliméricos. **Plástico Moderno**. Disponível em:<<http://www.plasticomoderno.com.br/revista/pm308/poluição.htm>>. Acesso em: 17 de abril de 2002.

PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. **Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry**. Philadelphia: WB Saunders Company, 1979.

PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends**. New York, Academic, v.1, p.2-14, 1978.

PCL – POLYMERS& LIQUIDS CRYSTALS. Virtual Textbook. 1998. Disponível em:<<http://abalone.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lindex.html>>. Acesso em: 30 de outubro de 2001.

PHAN, T. T. M.; DENICOLA Jr, A. J.; SCAHDLER, L. S. Effect of addition of polyoxypropylenediamine on the morphology and mechanical properties of maleated polypropylene/maleated rubber blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.68, p.1451 – 1472,1998

PLUTA, M.; BARTCZAK, Z.; PAWLAK, A. et al. Phase structure and viscoelastic properties of compatibilized blends of PET and HDPE recyclates. **Journal of Applied Polymer Science**, v.82(6), p.1423-1436, 2001.

POSPÍŠIL, J.; HORÁK,Z.; KRULIŠ, Z., et al. Degradation and aging of polymer blends I. Thermomechanical and thermal degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v.65, p.405-414, 1999.

POTSCHKE, P.; WALLHEINKE, K. Blends of thermoplastic polyurethane and maleic-anhydride grafted polyethylene. I: Morphology and mechanical properties. **Journal of Applied Polymer Science**, 75:(9), p.1194-1204, 2000.

PUURC – POLYURETHANES RECYCLE & RECOVERY COUNCIL. **Polyurethanes Recycling & Recovery: a Background Paper**. New York,1991.

REVJAKIN, O.; ZINCANS, J.; KALNINS, M. et al. Properties of Composition Based on Post-Consumer Rigid Polyurethane Foams and Low-Density Thermoplastic resins. **Polymer International**, v.49, p. 917-920, 2000.

REVJAKIN, O.; ZINCANS, J.; KALNINS, M. et al. Properties of Compositions on the Basis of Post-Consumer Rigid Thermoplastics and Rigid Polyurethane Foam. **Polymer Recycling**, v.4, p.117-123, 1999.

ROEDER, J. **Blendas PP/PA6 compatibilizadas: estudos das propriedades micro e macroscópicas e reutilização de PP pós-consumo**. 2001. Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia de materiais). UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

ROEDER, J.; OLIVEIRA, R.V.B.; GONÇALVES, M.C. et al. Polypropylene/polyamide-6 blends: Influence of compatibilizer agent on interfacial domains. **Polymer Testing**, article in press, 2002.

SCOTT, G. 'Green' Polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, p.1-7,2000.

SKOOG, L. **Infrared Absorption Spectroscopy In: SKOOG, L. Principles of Instrumental Analysis**. 4 ed. Saunders College Publishing, p. 252-288, 1999.

STEVENS, M. P. **Polymer chemistry, an introduction**. Oxford: Oxford University Press, 1999.

TAI, C. M.; LI, R. K. Y.; NG, C. N. Impacta behaviour of polypropylene/polyethylene blends. **Polymer Testing**, v.19, p.143-154, 2000.

TANIGUCHI, T.; SATO, N.; MATSUSHITA, M. et al. Reactive Blending of Thermosetting Polyurethane and Thermoplastics Polypropylene Using a Twin Screw Extruder for Recycling. **Kobunshi Ronbunshu**, v. 56, p. 717-724, 1999.

UTRAKI, L.A. **Principles of Polymer Systems**. London: MacGraw-Hill,1987.

VARGAS, J.; KARGER-KOCSIS, J. **Polypropylene structure blends and composites**. Chapman & Hall London, v. 1, 1995.

VERFAILLE, G.; DE VAUX, J.; LEGRAS, R. Relationship between surface and bulk morphologies for imiscible polymer blends. **Polymer**, v. 40, p. 2929-2938, 1999.

VERMEESCH, I.M.; GROENINCKX, G.; COLEMAN, M.M. Poly(styrene-co-N-maleimide) copolymers: preparation by reactive extrusion, molecular characterization by FTIR, and use in blends. **Macromolecules**, v.26, p.6643 – 6649, 1993.

VILAR, W. D. **Química Tecnologia de Poliuretano**. 3 ed. 2001. Disponível em <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em 17 de outubro de 2001.

VOCKE, C.; ANTTILA, U.; HEINO, M. et al. Use of oxazoline functionalized polyolefins and elastomers as compatibilizers for thermoplastic blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v.70, 1923 – 1930, 1998.

WALLHEINKE, K.; HECKMANN, W.; PÖTSSCHKE, P. et al. Localizing compatibilizers in immiscible blends by SEM. **Polymer Testing**, v. 17, p. 247-255, 1998.

WHITE III, W. R.; DOROCHEK, D. T. Recycling of Rigid Polyurethane Articles and Reformulation into a Variety of Polyurethane Applications. **Journal of Cellular Plastics**, v.33, p. 477-486, 1997,

WILKINSON, A.N.; LAUGEL, L.; CLEMENS, M.L. et al. Phase structure in polypropylene/PA6/SEBS blends. **Polymer**, v.40, p.4971 – 4975, 1999.

YUAN, H.; HU, P. Study of a compatibilized ultra-high-molecular-weight polyethylene and polyurethane blend. **Journal of Applied Polymer Science**, v.81:(13), p.3290-3295, 2001.