

REAPROVEITAMENTO DA ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO COMO CARGA EM MATRIZ DE POLIPROPILENO¹

Luiz Alberto de Melo²
Adriana Martinelli Catelli de Souza³

Resumo

Neste trabalho, foi avaliada a possibilidade de reaproveitamento da espuma rígida de poliuretano de refrigeradores, incorporando-a em matriz de polipropileno, utilizando o PP graftizado com anidrido maleico (PP-g-Ma) como agente compatibilizante. Depois de moído e peneirado, o poliuretano foi adicionado ao polipropileno com e sem adição de PP-g-Ma utilizando-se uma extrusora dupla rosca. Corpos de prova dos compósitos foram obtidos por injeção. As composições foram planejadas utilizando-se um arranjo ortogonal 2² que permitisse evidenciar o efeito de duas variáveis de composição R1(poliuretano/polipropileno) e R2(compatibilizante/(poliuretano+polipropileno)) e interação delas nas variações das propriedades mecânicas e HDT. O aumento da proporção de poliuretano nos compósitos provocou aumento de HDT, reduziu as resistências de tração e flexão e ductilidade, não influenciando a resistência ao impacto e módulo de elasticidade aparente. O aumento da concentração relativa do compatibilizante dos compósitos resultou num aumento de HDT e das propriedades mecânicas, mas reduziu a ductilidade. A interação entre o aumento da proporção de polipropileno e o compatibilizante diminui a resistência ao amolecimento, porém melhorou a resistência à tração, ductilidade e rigidez, sem mudança na tenacidade. O compatibilizante melhorou a adesão interfacial entre PP e PU, observado em MEV.

Palavras-chave: Reaproveitamento; Espuma rígida de poliuretano; Polipropileno.

REUSE OF RIGID POLYURETHANE FOAM AS FILLER IN POLYPROPYLENE MATRIX

Abstract

In this work, the possibility of recycling rigid polyurethane foam refrigerator, incorporating it into polypropylene matrix using Poly(propylene-g-maleic anhydride) copolymer (PP-g-Ma) as compatibilizer was evaluated. After ground and sieved, the polyurethane was added to polypropylene with and without the addition of PP-g-Ma using a twin screw extruder. Specimens of the composites were obtained by injection molding. The composite compositions were designed using an orthogonal array 2² which allowed to observe the effect of two composition variables R1 (polyurethane / polypropylene) and R2 (compatibilizer / (polyurethane + polypropylene)) and their interaction on mechanical properties (tensile, flexural and impact) and HDT. Increasing the proportion of polyurethane composites resulted in increased HDT, reduced tensile and flexural strengths and ductility, not influencing the impact strength and modulus of elasticity. The increase of compatibilizer concentration has improved HDT and mechanical properties, but reduced ductility. The interaction between the increase of polypropylene proportion and compatibilizer reduces HDT, but improved tensile strength, ductility and stiffness. No change in toughness was observed. The compatibilizer improved the interfacial adhesion between PP and PU.

Key words: Reuse; Rigid polyurethane foam; Polypropylene.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheiro de Materiais, Centro Universitário da FEI, SP, Brasil; luiz_melo2006@hotmail.com

³ Profa. Dra., Depto. de Engenharia de Materiais, Centro Universitário da FEI, SP, Brasil; amcsouza@fei.edu.br

1 INTRODUÇÃO

Os poliuretanos são obtidos a partir da reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioli, além da presença de outros reagentes. Por conta da natureza química e da funcionalidade dos seus reagentes, é possível a obtenção de poliuretanos com diferentes propriedades divididos em classes de acordo com a característica adquirida. Esta vasta flexibilidade permite que esses materiais estejam presentes em vários segmentos da indústria. A espuma rígida de poliuretano é a segunda mais consumida das classes dos poliuretanos. É um material termofixo que depois de moldada não pode mais fluir como um líquido, devido a presença de ligações cruzadas. Por essa razão há dificuldade de reciclá-la por processos convencionais aplicáveis diretamente aos termoplásticos. Como característica principal, a espuma rígida de poliuretano apresenta um bom isolamento térmico, por isso é muito usada em portas e gabinetes de refrigeradores e freezers.⁽¹⁾

O destino do rejeito de espuma rígida de poliuretano gerado em uma empresa de refrigeradores na maior parte das vezes são os aterros industriais, porém representa custo à empresa e forte impacto ambiental. A incineração, uma maneira de transformar rejeitos em energia, é outro método que tem sido usado como destino do rejeito de PU.⁽²⁾

Outras alternativas de destinação dos rejeitos de espuma rígida de poliuretano estão sendo estudadas. São alternativas de reaproveitamento do material, causando menos impactos ao meio ambiente. Resíduo do material pode ser reutilizado com adição de isocianato e prensagem à alta temperatura, podendo ser usados como assoalhos ou forro. Outra forma é a reciclagem química conhecida como glicose primária, que transforma produtos reciclados de PU em novas matérias-primas.⁽¹⁾ O uso dos resíduos de poliuretano como carga adicionada ao concreto na construção civil também foi estudado, obtendo materiais de baixo peso e boas propriedades isolantes, porém a resistência a compressão variou com a concentração de PU adicionado ao concreto.^(3,4) Luckmann⁽⁵⁾ estudou a incorporação de resíduo de espuma rígida de poliuretano em matriz termoplástica de poliestireno (PS), poliestireno de alto impacto (HIPS) e copolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno (ABS). A incorporação da espuma rígida de poliuretano nas matrizes termoplásticas (HIPS, ABS e PS) diminuiu a tensão máxima e manteve da deformação máxima.

Devido às suas boas propriedades e seu baixo custo, o polipropileno (PP) apresenta-se como um dos termoplásticos mais importantes do mercado atual. Portanto, a mistura de PP com resíduos de espuma de PU também pode ser uma alternativa de reaproveitamento da espuma. O PP é um polímero apolar predominantemente hidrofóbico e a espuma de PU tem natureza hidrofílica apresentando em sua estrutura grupos polares. Neste caso, para melhorar a interação entre os dois materiais é necessário a adição de um agente compatibilizante. O polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA) é frequentemente usado como compatibilizante em blendas de PP com outros polímeros e/ou outras cargas de reforço.^(6,7)

O objetivo deste trabalho foi verificar a possibilidade de reaproveitamento da espuma rígida de poliuretano de refrigeradores, incorporando-a em matriz de polipropileno, utilizando o PP graftizado com anidrido maleico como agente compatibilizante.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Placas de espuma rígida de PU foram doadas pela empresa Metalfrio Solutions S/A. Esse material foi proveniente de resíduo gerado na linha de produção da empresa, a partir de refrigeradores que apresentaram defeito e não puderam ser reaproveitados. As placas de PU foram moídas em um moinho de facas e posteriormente peneirado em peneira de malha 0,25 mm para garantir uniformidade no tamanho das partículas.

O polipropileno homopolímero foi adquirido da empresa Quattor, com o nome comercial HP550K. O agente compatibilizante utilizado foi um polipropileno grafitizado com anidrido maleico (PP-g-Ma). Este material foi adquirido da empresa Chemtura com o nome comercial Polybond 3200.

2.2 Métodos

Foi usado um planejamento estatístico tipo 2^2 para preparação do compósito PP/PU/PP-g-Ma. As variáveis investigadas foram definidas como duas variáveis de composição, R1 fração relativa entre PU e PP (0,18 e 0,45) e R2 fração relativa de PP-g-Ma na mistura PP e PU (0 e 0,031). A Tabela 1 apresenta o planejamento fatorial de 2^2 , com as variáveis codificadas e decodificadas referentes aos dois fatores (R1 e R2) adotados na pesquisa.

Tabela 1. Composição das formulações conforme planejamento fatorial. Variáveis independentes R1 (%PU/%PP) e R2 (%PP-g-Ma/ (%PU+%PP)) e interação R1*R2

Formulação	Variáveis codificadas		Interação codificada	Variáveis decodificadas				
	R1	R2	R1*R2	R1	R2	PU (g)	PP (g)	PP-g-Ma (g)
1	-1,00	-1,00	1,00	0,18	0	150	850	0
2	1,00	-1,00	-1,00	0,43	0	300	700	0
3	-1,00	1,00	-1,00	0,18	0,031	150	820	3
4	1,00	1,00	1,00	0,45	0,031	300	670	3

As curvas de superfície de resposta foram obtidas a partir dos polinômios ortogonais, ajustando as propriedades mecânicas e térmicas em função das variáveis investigadas. Os níveis de significância, p (teste *t-student*) para cada um dos coeficientes e dos modelos polinomiais ajustados foram estimados, através dos testes de hipótese *t-student* e de Fisher, respectivamente. O grau de explicação de cada modelo polinomial foi avaliado, através do coeficiente de correlação múltiplo (R²). Para tratamentos dos dados experimentais, utilizou-se o programa comercial Statistics 7.1.

As 4 formulações apresentadas na Tabela 1 foram obtidas utilizando-se uma extrusora de rosca dupla Haake, modelo Rheomix PTW 16, acoplada ao reômetro de torque, modelo Polylab 900. Antes do processamento, o PU foi seco em estufa com ar circulante a 100°C por 2 horas. Os corpos de prova utilizados para caracterização mecânica e morfológica foram obtidos por injeção. Ensaios de tração foram realizados com velocidade do travessão de 5 mm/min, utilizando-se uma máquina

universal de ensaios Instron, de acordo com a norma ASTM D-638. Ensaios de flexão em três pontos também foram realizados no mesmo equipamento de acordo a norma ASTM D790. Ensaios de resistência ao impacto Charpy foram realizados utilizando-se corpos de prova com entalhe em V de 2mm de acordo com a norma ASTM D256-D (pendulo de 2,19 kg). Ensaios de HDT foram realizados no equipamento CEAST HDT/ Vicat seguindo a norma ASTM 648. As análises morfológicas das blendas foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, utilizando o equipamento CamScan CS3200LV. Foram analisados corpos-de-prova fraturados provenientes de ensaios de impacto que foram recobertos com ouro antes da observação.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os polinômios ajustados em função das duas variáveis R1 e R2 para cada propriedade analisada neste trabalho. As Figuras de 1 a 4 apresentam as curvas de superfície de resposta obtidas a partir do polinômio ortogonal ajustado para a resistência à tração (MPa), deformação na ruptura (%), resistência à flexão a 5% de deformação (MPa) e HDT, respectivamente. O polinômio ajustado contém somente os coeficientes significantes ($p < 0,05$) das duas variáveis estudadas e sua possível interação. As Equações 1, 2 e 3 representam os polinômios da resistência a tração (RT, MPa), deformação na ruptura (ϵ_{rup} , %) e módulo de elasticidade aparente à 0,3% de deformação (E, MPa) respectivamente, avaliada através do ensaio de tração. A Equação 4 mostra o polinômio da tenacidade (Tenacidade, J/m), avaliada através do ensaio de impacto Charpy. A Equação 5 apresenta o polinômio resistência à flexão 0,5% def. (σ_{flex}), avaliada através do ensaio de resistência à flexão. Já a Equação 6 mostra o polinômio da HDT (HDT, °C), avaliada através do ensaio de HDT. Note que o valor entre parênteses é o erro padrão de cada coeficiente e R2 é o coeficiente de correlação múltiplo ajustado para os coeficientes significantes. O nível de significância do modelo ajustado, p, foi avaliado pelo teste de Fisher (F).

A princípio, as variáveis R1 e R2 deveriam assumir somente dois valores de +1 e -1. No entanto, R1 apresenta uma pequena variação, assumindo valores de 0,92 e 1,08 ao invés de +1. Apesar disto, a matriz de correlação entre as variáveis R1 e R2 e a interação R1*R2 não mostrou nenhuma correlação significativa entre elas e, portanto, a análise não foi comprometida. Em outras palavras, significa que as variáveis R1 e R2 são independentes.

Tabela 2. Polinômios ortogonais ajustados com os coeficientes significantes para cada propriedade analisada neste trabalho

$RT(Mpa) = 24,22(\pm 0,065) - 2,59(\pm 0,065)*R1 + 2,80(\pm 0,065)*R2 + 0,31(\pm 0,065)*R1*R2$	(R2=99%)	Eq. 1
$\epsilon_{rup}(\%) = 11,47(\pm 0,36) - 4,77(\pm 0,36)*R1 - 2,61(\pm 0,36)*R2 + 1,64(\pm 0,36)*R1*R2$	(R2=86%)	Eq. 2
$E(MPa) = 1751,33(\pm 48,51) + 110,71(\pm 48,51)*R2$	(R2=16%)	Eq. 3
$Tenacidade (J/m) = 13,21(\pm 0,091) + 0,22(\pm 0,091)*R2$	(R2= 69%)	Eq. 4
$\sigma_{flex}(Mpa) = 43,90(\pm 0,15) - 2,92(\pm 0,15)*R1 + 4,17(\pm 0,15)*R2 + 2,08(\pm 0,15)*R1*R2$	(R2= 99%)	Eq.5
$HDT(^{\circ}C) = 64,29(\pm 0,4) + 2,96(\pm 0,4)*R1 + 3,52(\pm 0,4)*R2 - 1,21(\pm 0,4)*R1*R2$	(R2= 93%)	Eq.6

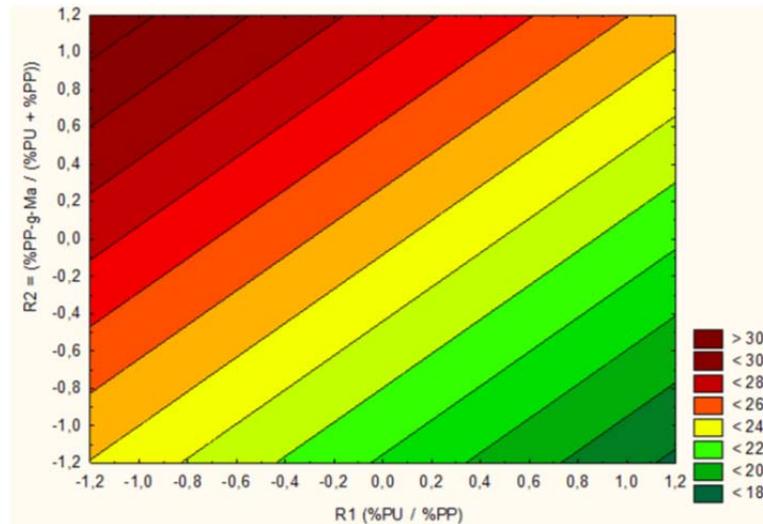


Figura 1. Curvas de superfície de resposta obtidas a partir do polinômio ortogonal ajustado da resistência à tração (MPa) em função das duas variáveis R1 e R2. Fonte: Statistica® - StatSoft.

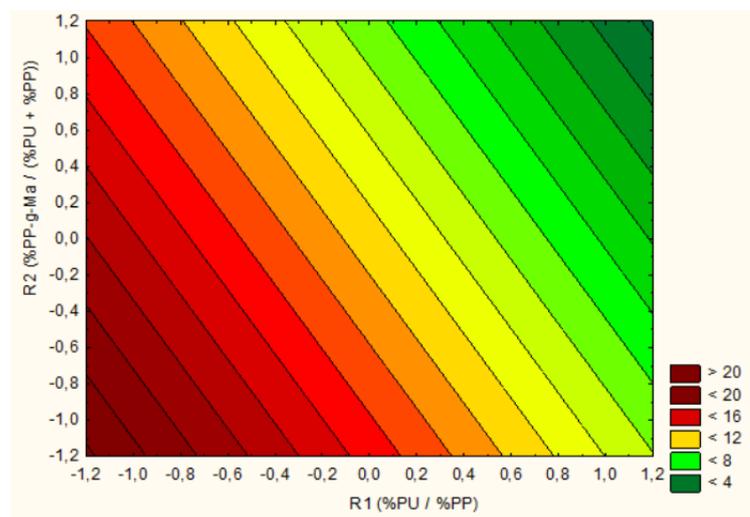


Figura 2. Curvas de superfície de resposta obtidas a partir do polinômio ortogonal ajustado da deformação na ruptura (%) em função das duas variáveis R1 e R2. Fonte: Statistica® - StatSoft.

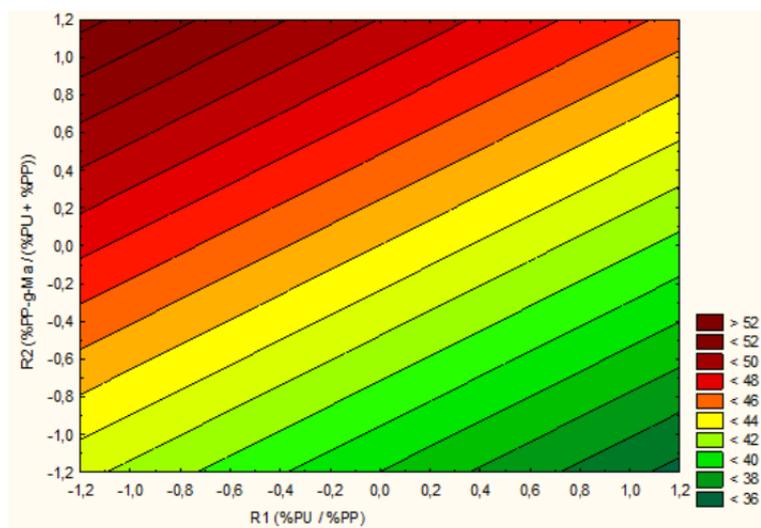


Figura 3. Curvas de superfície de resposta obtidas a partir do polinômio ortogonal ajustado da resistência à flexão a 5% de deformação (MPa) em função das duas variáveis R1 e R2. Fonte: Statistica® - StatSoft.

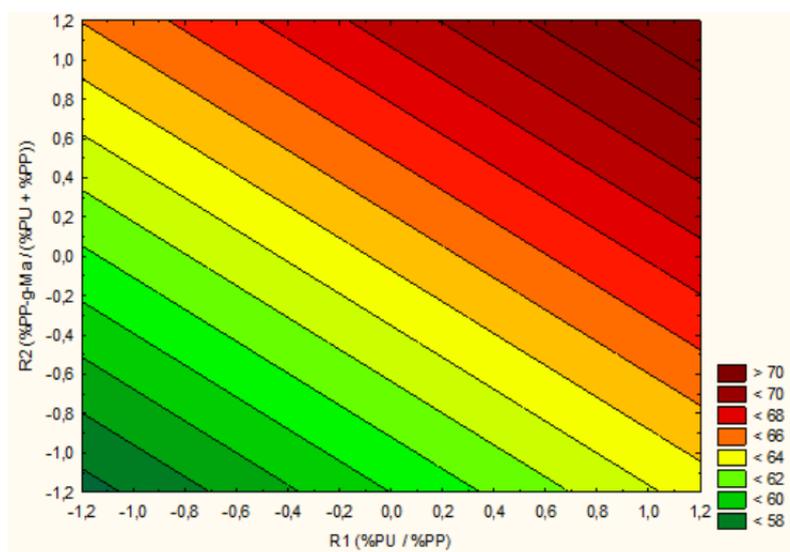


Figura 4. Curvas de superfície de resposta obtidas a partir do polinômio ortogonal ajustado da temperatura HDT em função das duas variáveis R1 e R2. Fonte: Statistica® - StatSoft.

Foi possível verificar através dos polinômios ortogonais de resistência à tração e flexão, HDT e deformação na ruptura que o aumento da proporção de PU nos compósitos provocou o aumento da HDT, entretanto acabou reduzindo as resistências aos esforços de tração e flexão e ductilidade. Já a resistência ao impacto e o módulo de elasticidade aparente não foram influenciados pela adição de poliuretano no compósito. Quando a concentração relativa do agente compatibilizante aumentou de 0 (-1) para 0,031 (+1), aumentou a HDT e as propriedades mecânicas (tração, flexão, impacto) dos compósitos. Porém, o aumento da concentração relativa do agente compatibilizante nos compósitos reduziu a ductilidade. A interação entre o aumento da proporção de PP e do compatibilizante é antagônica em relação à HDT dos compósitos, mas verificou-se que há uma sinergia entre esses dois componentes com relação à resistência a tração, ductilidade e rigidez. Contudo, a tenacidade do compósito não foi beneficiada por essa interação.

As Figuras 5 e 6 apresentam microfotografias das superfícies de fratura obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos compósitos estudados.

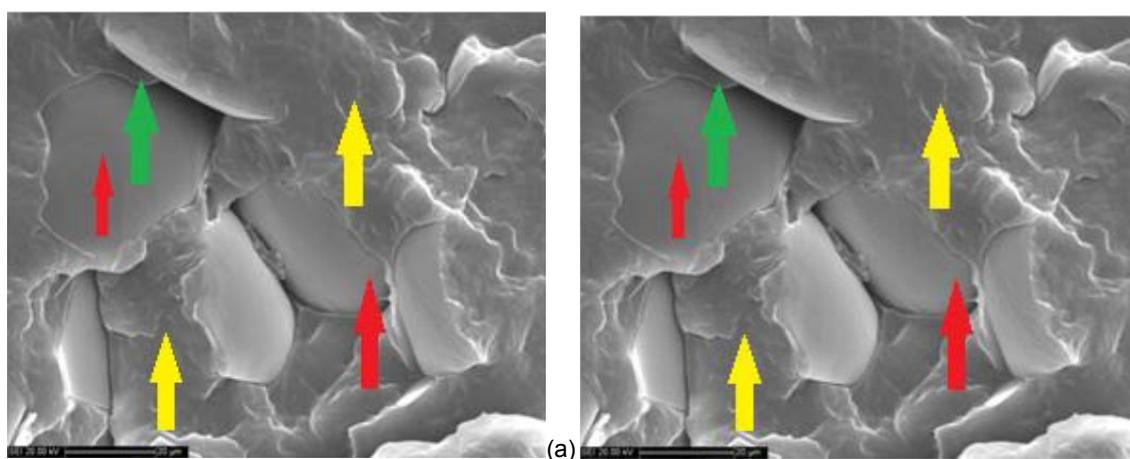


Figura 5. Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em impacto da (a) amostra 15%PU com adição de compatibilizante; e (b) amostra 15%PU sem adição de compatibilizante, ambos com aumento de 1000x. Setas em amarelo indicam escoamento por banda de cisalhamento, setas em vermelho fase de PU, setas em verde interface PP/PU. Fonte: MEV CamScan CS 3200LV.

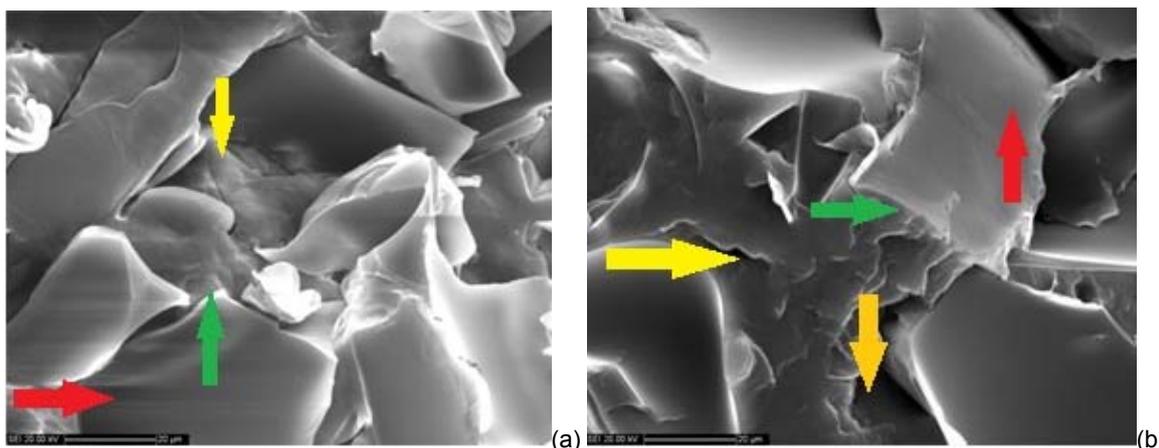


Figura 6. Fotomicrografia de MEV, morfologia da fratura em impacto da (a) amostra 30%PU com adição de compatibilizante; e (b) amostra 30%PU sem adição de compatibilizante, ambos com aumento de 1.000x. Setas em amarelo indicam escoamento por banda de cisalhamento, setas em vermelho fase de PU, setas em verde interface PP/PU. Fonte: MEV CamScan CS 3200LV.

Pode-se observar que a adição do compatibilizante melhorou a adesão interfacial entre PP e PU, evidenciando uma melhor molhabilidade da matriz de PP nas partículas de PU. Foi possível observar também a boa homogeneidade da mistura entre os dois componentes.

4 CONCLUSÕES

O processo para obtenção de compósito de polipropileno com poliuretano foi possível. Conseguiu-se processar o compósito em concentração relativa de até 30% de PU. O aumento da concentração de PU no compósito aumentou a HDT do compósito. Por outro lado, reduziu a resistência à tração e flexão e ductilidade. A adição de agente compatibilizante no compósito melhorou a interação entre os dois componentes e aumentou as propriedades mecânicas (tração, flexão, impacto), reduzindo a ductilidade. De uma forma geral, o reaproveitamento de PU como carga em uma matriz de polipropileno é viável, desde que seja aplicado a um projeto de acordo com suas características.

REFERÊNCIAS

- 1 VILAR, W. D.; Química e Tecnologia dos Poliuretanos, Vilar Consultoria Técnica Ltda, 3^a edição, 2004. (VILLAR, 2004).
- 2 BELLUSCI, V. B; Análise de viabilidade econômica da reutilização dos rejeitos de espuma rígida de poliuretano na cadeia produtiva da indústria de refrigeração, 2010. Dissertação (Graduação em Engenharia de Produção e Sistemas). Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.
- 3 CARVALHO, C. A. Reutilização de Poliuretano na Construção Civil. Monografia (Graduação em engenharia ambiental), Univille, Joinville, 2004.
- 4 SILQUEIRA, L. V. M.; STRAMARI, M. R.; FOLQUERAS, M. V. Adição de Poliuretano Expandido para a Confecção de Blocos de Concreto Leve. Congresso em Ciências de Materiais SULMAT, Joinville, 2004.
- 5 LUCKMANN, L. Reciclagem de resíduos de espuma rígida de poliuretano através da incorporação de polímeros termoplásticos, ABS, PSAl, e PS. 2005. Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia de materiais). UDESC – Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.

- 6 GARCIA-LOPEZ D.; PICAZO ,O.; MERINO, J.C.; PASTOR, J.M. PASTOR *European Polymer Journal* 39, 945–950, 2003
- 7 PAPADOPOULOU.C.P.; KALFOGLOU. N. K.: Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/PP blends: their mechanical, thermal and morphology characterization”, *Polymer* Vol. 41, p. 2543-2555, 2000.