

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE ESPUMA RÍGIDA DE
POLIURETANO EM COMPOSTOS POLIMÉRICOS A BASE DE
POLIPROPILENO

Simone Fontana Pereira

São Carlos
2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE ESPUMA RÍGIDA DE
POLIURETANO EM COMPOSTOS POLIMÉRICOS A BASE DE
POLIPROPILENO

Simone Fontana Pereira

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS.

Orientador: Dr. Elias Hage Junior

São Carlos
2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P436ei Pereira, Simone Fontana.
Efeitos da incorporação de resíduos de espuma rígida de poliuretano em compostos poliméricos a base de polipropileno / Simone Fontana Pereira. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
97 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Polipropileno. 2. Poliuretano. 3. Compostos poliméricos. 4. Reciclagem. I. Título.

CDD: 668.4234 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, que sempre esteve e está comigo, me incentivando e me apoiando em todas as fases de minha vida.

Agradeço aos meus pais João e Cecília, a minha irmã Cristiana e ao Rodrigo pelo amor e apoio de sempre.

VITAE DO CANDIDATO

Química pela Universidade Presbiteriana Mackenzie (2008).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE:

SIMONE FONTANA PEREIRA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS PELA UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SÃO CARLOS, EM 07 DE DEZEMBRO DE 2012.

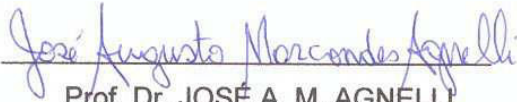
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. ELIAS HAGE JUNIOR

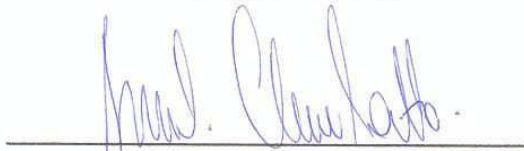
ORIENTADOR

(DEMa/UFSCar)



Prof. Dr. JOSÉ A. M. AGNELLI

(DEMa/UFSCar)



Dr. MARCELO CHINELLATO

(EMM/EESC/USP)

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós Graduação de Ciências e Engenharia de Materiais pela oportunidade de realização do curso de Mestrado.

Ao Prof. Dr. Elias Hage Junior pela orientação e amizade no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos que compartilharam de perto as alegrias e tristezas desta jornada: Celso, Michelle e Daniela.

Ao Mário, Kaique e Henrique pela ajuda durante o desenvolvimento do trabalho.

Às empresas Dow Brasil SA, Styron do Brasil e SunChemical por permitir e apoiar a minha dedicação ao mestrado.

Àqueles que sempre me apoiaram e sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos e que fazem tudo valer a pena: minha família.

RESUMO

Este trabalho enquadra-se na área de Desenvolvimento Tecnológico e teve como principal objetivo avaliar os efeitos da adição de resíduos de espuma rígida de poliuretano em compostos poliméricos a base de polipropileno. Os resultados desta pesquisa certamente contribuirão para encontrar uma solução para o grande volume de rejeitos industriais da espuma rígida de poliuretano que surgem com resíduos de processo durante sua utilização como isolante térmico para refrigeradores e freezers. A análise dos efeitos da adição de rejeitos de espuma rígida de poliuretano (PUR) nos compostos poliméricos de polipropileno foi feita através da avaliação das propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos compostos com e sem a adição do agente compatibilizante variando-se a porcentagem de PUR adicionada - 20%, 30% e 40% - do composto quando comparados ao comportamento do polipropileno puro. Além disso, a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para observar a microestrutura do composto final. A espuma rígida de poliuretano, após a sua moagem, foi incorporada em polipropileno através de mistura em extrusora de dupla rosca e, em seguida os materiais granulados obtidos foram injetados para obtenção dos corpos de prova. Em geral os compostos apresentaram uma boa processabilidade na etapa experimental e uma boa distribuição dos componentes. As propriedades mecânicas mostraram que a incorporação de PUR em copolímeros de PP promoveu uma maior fragilidade nos compostos diminuindo as principais propriedades mecânicas testadas. Entretanto, a adição do agente compatibilizante utilizado, PP-g-MA promoveu uma melhora significativa nessas propriedades melhorando a adesão interfacial entre os materiais e promovendo, por exemplo, um aumento significativo nos valores de HDT promovendo assim um aumento na resistência térmica destes compostos viabilizando a sua utilização em diversas aplicações.

EFFECTS OF INCORPORATING WASTE RIGID POLYURETHANE FOAM IN THE POLYMER COMPOUNDS BASED ON POLYPROPYLENE

ABSTRACT

This research fits in the technological development area and is aimed to evaluate the effects of adding waste of rigid polyurethane foam in the polymeric compounds based on polypropylene. The results of this research will certainly contribute to finding a solution to the large volume of industrial wastes of rigid polyurethane foam that arise from the waste process of handling thermal insulation from the production of refrigerators and freezers. The analysis of the effects of adding scraps of rigid foam in polypropylene copolymer was made by evaluating the physical, mechanical and thermal properties of the compounds when compared to the behavior of neat polypropylene. Moreover, the technique of Scanning Electron Microscopy was used to observe the microstructure of the final compound. The rigid polyurethane foam, after grinding, was incorporated into polypropylene by blending on the twin extruder and then the granulated materials obtained were injected to obtain the samples. In general, the compounds showed good processability in the experimental phase and looked good as can be seen in the SEM micrographs. The mechanical properties showed that the incorporation of PUR in PP copolymers promoted a brittle behavior in the compounds decreasing the main mechanical properties tested. However, the addition of the compatibilizing agent used, PP-g-MA helped in improving these properties. The use of PUR in polypropylene compounds brought advantages in terms of reducing waste disposal and thus has economic and environmental advantages and also viability in applications where high mechanical strength is not required.

PUBLICAÇÕES

- Pereira, F.S; Hage Jr, E. Efeitos da Incorporação de Resíduos de Espuma Rígida de Poliuretano em Compostos Poliméricos a Base de Polipropileno: X Encontro SBPMAT – Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, Gramado – RS, Brasil. Setembro, 2011;

- Pereira, F.S; Hage Jr, E. Efeitos da Incorporação de Resíduos de Espuma Rígida de Poliuretano em Compostos Poliméricos a Base de Polipropileno: 20º CBCIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Joinville – SC, Brasil. Novembro, 2012;

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xvii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	2
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	3
2.1. Compostos Poliméricos.....	3
2.2. Polipropileno.....	4
2.2.1. Características moleculares e microestruturais de Polipropileno.....	5
2.2.2. Polipropileno Homopolímero.....	8
2.2.3. Copolímero Randômico do Polipropileno.....	9
2.2.4. Polipropileno Heterofásico.....	10
2.3. Polipropileno enxertado com anidrido maleíco (PP-g-MA).....	12
2.4. Métodos de preparação de compostos termoplásticos.....	14
2.5. Reciclagem de Polímeros.....	14
2.6. Poliuretanos.....	17
2.7. Espuma rígida de Poliuretano (PUR).....	19
2.8. Reciclagem de PUR.....	24
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
4.1. Desenvolvimento do Trabalho Experimental.....	31
4.2. Materiais Utilizados.....	31
4.2.1. Polipropileno copolímero CP 141.....	31
4.2.2. Polipropileno copolímero CP 241.....	32

4.2.3. Polipropileno Enxertado com Anidrido Maleico.....	33
4.2.4. Espuma rígida de poliuretano.....	33
4.2.5. Delineamento de Experimentos.....	34
4.2.6. Preparação dos Compostos de PP/PUR.....	35
4.3. Caracterização das Matérias-Primas.....	36
4.3.1. Classificação Granulométrica do PUR.....	36
4.3.2. Espectrofotometria na Região do Infravermelho.....	37
4.4. Caracterização dos Compostos Poliméricos.....	37
4.4.1. Análise através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
4.4.2. Ensaios de Tração.....	39
4.4.3. Ensaios de Flexão.....	39
4.4.4. Ensaios sob Impacto.....	39
4.4.5. Temperatura de Deflexão Térmica.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1. Caracterização dos Componentes Puros.....	41
5.1.2. Análise Espectroscópica das Amostras.....	41
5.2. Avaliação Granulométrica do PUR.....	51
5.3. Avaliação da Porosidade dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g- MA.....	53
5.4. Análise da microestrutura dos compostos PPcopolímeros/PUR.....	55
5.4.1. Análise das Amostras observadas por MEV através de EDS (Energy Dispersive X-Ray Scattering).....	55
5.4.2. Análise da microestrutura dos compostos.....	58
5.5. Avaliação das Propriedades Mecânicas sobre Tração das Amostras...	65
5.6. Avaliação das Propriedades Mecânicas dos compostos de PP/PUR/PP-g- MA.....	67
5.6.1. Influência da adição de %PUR no Módulo de Elasticidade Young dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g-MA.....	67
5.6.2. Influência da adição de %PUR na Tensão na Ruptura dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g-MA.....	69
5.6.3. Influência da adição de %PUR na Tensão no escoamento dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g-MA.....	71

5.6.4. Influência da adição de %PUR na Deformação na Ruptura dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g-MA.....	73
5.6.5. Influência da adição de %PUR no Módulo de Flexão dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g-MA.....	76
5.6.6. Influência da adição de %PUR na Resistência a Flexão dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g-MA.....	81
5.6.7. Influência da adição de %PUR na Resistência ao Impacto dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g-MA.....	84
5.7. Influência da adição de %PUR na Temperatura de Deflexão Térmica dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g-MA.....	86
5.8. Resumo das principais observações experimentais.....	88
6. CONCLUSÕES.....	91
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades típicas de PUR.....	21
Tabela 4.1. Propriedades do Polipropileno CP 141.....	31
Tabela 4.2. Propriedades do Polipropileno CP 241.....	32
Tabela 4.3. Características do polipropileno enxertado com Anidrido Maleíco.....	33
Tabela 4.4. Delineamento Experimental das misturas – Composição (%) em massa.....	34
Tabela 4.5. Parâmetros de extrusão dos compostos de PP/PUR.....	35
Tabela 4.6. Parâmetros de injeção dos compostos de PP/PUR.....	35
Tabela 5.1. Correlação das bandas dos espectros de polipropileno e poliuretano.....	42
Tabela 5.2. Densidade dos Compostos.....	54
Tabela 5.3. Valores de porosidade para os compostos de PPIF20 e PPIF45 com diversas composições, não compatibilizadas e compatibilizadas com PP-g-MA.....	54
Tabela 5.4. Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA no Módulo de Young dos compostos poliméricos.....	67
Tabela 5.5. Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA na Tensão de Ruptura dos compostos poliméricos.....	69
Tabela 5.6. Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA na Tensão de Escoamento (MPa).....	71
Tabela 5.7. Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA na Deformação na Ruptura dos compostos poliméricos.....	74
Tabela 5.8. Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA no Módulo de Flexão dos compostos poliméricos.....	76
Tabela 5.9. Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA na Resistência a Flexão dos compostos poliméricos.....	82
Tabela 5.10. Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA na Resistência ao Impacto (J/m).....	84
Tabela 5.11. Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-	

g-MA na Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).....	86
Tabela 5.12. Resumo das principais propriedades avaliadas.....	89
Tabela 5.13. Resumo das principais propriedades avaliadas.....	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema representativo da transformação do monômero em estrutura polimérica do PP.....	4
Figura 2.2. Arranjos configuracionais possíveis para o PP.....	5
Figura 2.3. Esquema simplificado da cadeia macromolecular do PP homopolímero copolímero randômico.....	9
Figura 2.4. Estrutura química do Anidrido Maleíco.....	13
Figura 2.5. Esquema do mecanismo de reação de enxertia de anidrido maleíco em PP.....	13
Figura 2.6. Principais etapas para a produção do plástico moído.....	16
Figura 2.7. Reação básica de formação molecular do poliuretano.....	18
Figura 2.8. Consumo de PU por segmento no Brasil.....	19
Figura 2.9. Principais reações na formação das espumas rígidas.....	22
Figura 2.10. Perfil da expansão de uma espuma PUR.....	23
Figura 3.1. Peças técnicas moldadas pelo processo de injeção, misturas de 0,05; 0,15 e 0,40 g/g de PUR.....	28
Figura 3.2. Espectro parcial de Infravermelho para: a) PUR, b) PP/PUR/PP-g-MA a 60/30/10% em peso, e c)PP/PUR/PP-g-MA a 70/30% em massa.....	29
Figura 3.3. Tensão versus concentração de PUR (g/g).....	30
Figura 4.1. Micrografia do flake de PUR.....	34
Figura 4.2. Ilustração esquemática do perfil de rosca utilizado na extrusão dos compostos.....	35
Figura 4.3. Peneira Vibratória utilizada para a classificação granulométrica....	36
Figura 4.4. Corpo de prova.....	39
Figura 4.5. Corpo de prova.....	39
Figura 4.6. Corpo de prova.....	40
Figura 5.1. Espectros de Infravermelho para o Polipropileno Homopolímero e Poliuretano.....	41
Figura 5.2. Espectro parcial de Infravermelho para o PP-g-MA.....	42
Figura 5.3. Espectro da amostra PPIF20 puro.....	43
Figura 5.4. Espectro da amostra PPIF45 puro.....	44

Figura 5.5. Comparação dos espectros das amostras de PP puro.....	44
Figura 5.6. Comparação dos espectros das amostras de PP puro.....	45
Figura 5.7. Abertura do anel do anidrido formando um ácido dicarboxílico.....	45
Figura 5.8. Formação da ligação amida.....	46
Figura 5.9. Formação da ligação imida.....	46
Figura 5.10. Sobreposição dos espectros das amostras contendo PPIF2020..	47
Figura 5.11. Detalhamento das bandas observadas através da ampliação dos espectros na faixa de 3000 a 3600 cm^{-1} das amostras contendo PPIF2030..	47
Figura 5.12. Detalhamento das bandas observadas através da ampliação dos espectros na faixa de 700 a 1000 cm^{-1} dos espectros das amostras contendo PPIF2040.....	48
Figura 5.13. Espectro da amostra do composto de PPIF4520CC com compatibilizante PP- <i>g</i> -MA.....	49
Figura 5.14. Sobreposição dos espectros das amostras contendo PPIF4530.....	49
Figura 5.15. Aumento da sobreposição dos espectros das amostras contendo PPIF4540.....	50
Figura 5.16. Aumento da sobreposição dos espectros das amostras contendo PPIF45.....	50
Figura 5.17. Aumento do espectro da amostra com PPIF4540CC na região da absorção do grupo carbonila.....	51
Figura 5.18. Classificação granulométrica do PUR.....	52
Figura 5.19. Aspecto geral da espuma rígida de poliuretano em pó (PUR).....	52
Figura 5.20. Porosidade dos Compostos de PPIF20 e PPIF45 com e sem agente compatibilizante PP- <i>g</i> -MA.....	54
Figura 5.21. Vista da superfície do composto PP IF 45 30% PUR S/C com aumento de 200x.....	56
Figura 5.22. Microanálise da região A.....	57
Figura 5.23. Microanálise da região B.....	58
Figura 5.24. Vista das amostras crio-fraturadas do composto de PPIF45 (a) PPIF4520SC e (b) PPIF4520CC em diferentes partes do corpo de prova.....	59
Figura 5.25. Aspecto geral das amostras crio-fraturadas do composto de	

PPIF45 (a) PPIF4530SC e (b) PPIF4530CC em diferentes regiões do corpo de prova.....	60
Figura 5.26. Vista das amostras crio-fraturadas dos compostos de PPIF45 (a) PPIF4540SC e (b) PPIF4540CC em diferentes partes do corpo de prova.....	61
Figura 5.27. Vista das amostras crio-fraturadas do composto de PPIF20 (a) PPIF2020SC e (b) PPIF2020CC em diferentes partes do corpo de prova.....	62
Figura 5.28. Vista das amostras crio-fraturadas do composto de PPIF20 (a) PPIF2030SC e (b) PPIF2030CC em diferentes partes do corpo de prova.....	63
Figura 5.29. Vista geral da superfície das amostras do composto de PPIF20 (a) PPIF2040SC e (b) PPIF2040SC com aumento de 500x em diferentes partes do corpo de prova.....	64
Figura 5.30. Curvas de tensão versus deformação para os compostos a base de PPIF45 com e sem PP-g-MA ensaiados sobre tração.....	65
Figura 5.31. Curvas de tensão versus deformação para os compostos a base de PPIF20 com e sem PP-g-MA ensaiados sobre tração.....	66
Figura 5.31a. Curvas de tensão versus deformação para os compostos a base de PPIF20 com e sem PP-g-MA ensaiados sobre tração.....	66
Figura 5.32. Comportamento do Módulo de Young para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA	68
Figura 5.33. Comportamento do Módulo de Young para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA.....	68
Figura 5.34. Comportamento da Tensão na Ruptura para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA	70
Figura 5.35. Comportamento da Tensão na Ruptura para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA.....	71
Figura 5.36. Comportamento da tensão no escoamento para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA..	72
Figura 5.37. Comportamento da tensão no escoamento para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA..	73

Figura 5.38. Comportamento da deformação na ruptura sob tração para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA	75
Figura 5.39. Comportamento da deformação na ruptura sob tração para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA	75
Figura 5.40. Aspecto geral da superfície das amostras dos compostos de (a) PPIF4520 SC e (b) PPIF4520CC	77
Figura 5.41. Vista geral da superfície das amostras dos compostos de (c) PPIF4530SC e (d) PPIF4530CC.....	78
Figura 5.42. Vista geral da superfície das amostras dos compostos de (e) PPIF4540SC e (f) PPIF4540CC.....	78
Figura 5.43. Vista geral da superfície das amostras dos compostos de (g) PPIF2020SC e (h) PPIF2020CC	79
Figura 5.44. Vista geral da superfície das amostras dos compostos de (i) PPIF2030SC e (j) PPIF2030CC.....	79
Figura 5.45. Vista geral da superfície das amostras dos compostos de (i) PPIF2040SC e (l) PPIF2040CC.....	80
Figura 5.46. Comportamento do módulo de flexão para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PU com e sem PP-g-MA.....	80
Figura 5.47. Comportamento do módulo de flexão para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PU com e sem PP-g-MA.....	81
Figura 5.48. Comportamento da resistência a flexão para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PU com e sem PP-g-MA.....	83
Figura 5.49. Comportamento da resistência a flexão para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PU com e sem PP-g-MA.....	83
Figura 5.50. Comportamento da resistência ao impacto para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA.....	85
Figura 5.51. Comportamento da resistência ao impacto para o copolímero	

PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA.....	86
Figura 5.52. Comportamento da temperatura de deflexão térmica (HDT) para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA.....	87
Figura 5.53. Comportamento da temperatura de deflexão térmica (HDT) para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA.....	88

1. INTRODUÇÃO [1- 4]

Os materiais poliméricos possuem numerosas vantagens em relação aos materiais tradicionais de origem cerâmica ou metálica, tais como facilidades de fabricação, baixa densidade e processamento com menor consumo de energia podendo ser rígidos ou flexíveis. Como consequência, os materiais poliméricos são muito utilizados em grande volume como embalagens descartáveis. Devido a estas características, nossa sociedade e em particular as indústrias deparam-se com um grande problema que é a destinação dos descartes deste material de forma ecologicamente correta.

O lixo plástico ocupa grande espaço devido à sua elevada razão volume/peso, por isso uma das alternativas empregadas para diminuir o problema do lixo plástico é a reciclagem. O desenvolvimento de compostos poliméricos pode ser uma alternativa para a reciclagem de resíduos poliméricos com vantagens econômicas. Segundo Revjakin e colaboradores [4], os termoplásticos apresentam uma maior facilidade para serem reciclados, pois podem ser reaproveitados em processos de reciclagem mecânica já convencionais.

O poliuretano, aplicado na forma de espuma isolante térmica, pode ser citado como um exemplo de termofixo atualmente com grande aplicação na indústria de refrigeração e estofados. Com o passar dos anos houve a necessidade de melhorar a condutividade térmica dos isolantes térmicos a qual impulsionou a aplicação da espuma rígida de poliuretano (PUR) como agente isolante nos refrigeradores. Atualmente, a indústria de refrigeração tem gerado grandes volumes de rejeitos de espuma rígida de poliuretanos em função do controle de qualidade, controle de processo e resíduos industriais. Um procedimento bastante utilizado para a destinação dos resíduos em questão é a deposição em aterro industrial. Entretanto, existem diversas possibilidades para reciclagem de resíduos de espuma de poliuretano podendo incluir tratamentos químicos, energéticos e mecânicos, como carga. A incorporação de resíduos de poliuretano em termoplásticos tem despertado interesse nos últimos anos como uma alternativa de reciclagem à termofixos devido à sua

leveza (baixa densidade) e com viabilidade econômica podendo ser utilizado em diversos mercados como automotivo, calçados, estofados, entre outros.

1.1 Objetivos

Apresentar uma opção para a reciclagem mecânica de resíduos de espuma de rígida de poliuretano através de mistura e preparação de compostos com copolímeros de polipropileno (PP) com diferentes índices de fluidez em extrusora dupla rosca. Determinar as propriedades mecânicas, térmicas e caracterizar a microestrutura do composto PP/PUR.

Com este estudo foi possível comparar características de interesse como densidade, porosidade, resistência ao impacto, resistência à tração, morfologia e assim avaliar a viabilidade industrial da mistura de polipropileno com resíduos de espuma rígida de poliuretano. Para estudar a compatibilidade do sistema polipropileno/espuma rígida de poliuretano (PP/PUR) foi utilizado um compatibilizante a base de poliolefinas funcionalizadas.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Compostos Poliméricos [3]

Os materiais poliméricos vêm sendo requisitados cada vez mais pela nossa sociedade tecnológica em centenas de aplicações. Algumas destas aplicações incluem embalagens, tubulações, pneus, revestimentos de fios e cabos, engrenagens e outros componentes mecânicos de máquinas, painéis, carcaças, coberturas estruturais, pára-choques de carro, substratos e placas de circuito impressos eletrônicos.

Em todas estas aplicações, os polímeros sejam como homopolímeros ou copolímeros ou então formulados com aditivos especiais ou na forma de blendas poliméricas (misturas poliméricas) e ainda como compostos poliméricos, vêm sendo crescentemente empregados em substituição aos materiais tradicionais ou são escolhidos exclusivamente pelas suas propriedades singulares. Em algumas destas aplicações, as propriedades mecânicas do polímero são de suma importância e estão aliadas às vantagens como sua leveza, baixo custo de transformação e facilidade de conformação em formas complexas. Em outros casos, a escolha do polímero se deve essencialmente às características especiais tais como o excelente isolamento térmico e elétrico ou resistência à corrosão.

Como a tendência da utilização dos materiais tradicionais é reduzir cada vez mais o peso, os materiais mais leves e de menor custo que possuem uma relação custo/benefício tornaram-se cada vez mais importantes e procurados, como os materiais poliméricos e seus compostos.

Devido a estes fatores, a plena caracterização desses novos materiais se torna crucial, assim como a importância de se obter o domínio das condições de processamento dos mesmos.

Um dos materiais mais utilizados nos diversos ramos de indústria como a mecânica, metalúrgica, naval, aeronáutica, aeroespacial, automotiva e entre outras, sem dúvida é o termoplástico polipropileno, modificado na forma de compostos poliméricos, que será apresentado mais adiante.

2.2. Polipropileno [3,6]

O polipropileno (PP) é uma resina termoplástica poliolefínica obtida essencialmente com configuração molecular isotática, com microestrutura semicristalina, obtida através da polimerização do propeno com o uso de catalisadores estereoespecíficos. O PP se destaca pela sua estrutura estereorregular, sendo o primeiro polímero sintético estereorregular a ganhar importância industrial.



Figura 2.1: Esquema representativo da transformação do monômero em estrutura polimérica do PP.

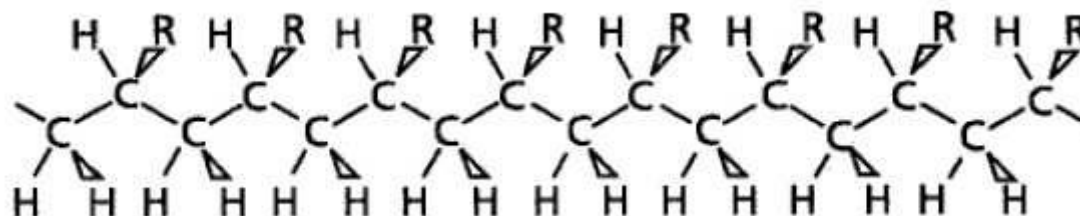
O polipropileno é uma das resinas termoplásticas poliolefínicas que mais tem crescido em termos de importância comercial mundialmente. Apresenta características de boa processabilidade, baixa densidade, elevada resistência química e não é higroscópico. Apresenta um bom balanço de propriedades físicas quando comparado com outros termoplásticos, além de apresentar relativamente baixo custo por fazer parte dos termoplásticos *commodities*. Pode ser utilizado na forma de compostos termoplásticos com a incorporação de cargas/reforços e/ou modificado com elastômeros. Outra possibilidade é a enxertia com grupos funcionais, como o anidrido maleíco, tornando o polipropileno funcionalizado. No início da década de 1950, Ziegler desenvolveu com sucesso um catalisador complexo para a polimerização do monômero eteno. Natta aplicou este catalisador para o monômero propeno, a 20 psi e 60°C, obtendo um polímero cristalino (60% a 70% de cristalinidade) com alta

massa molar. A produção do polipropileno em escala comercial teve início quatro anos após a descoberta de Natta, utilizando catalisadores esteroseletivos que controlam a configuração polimérica.

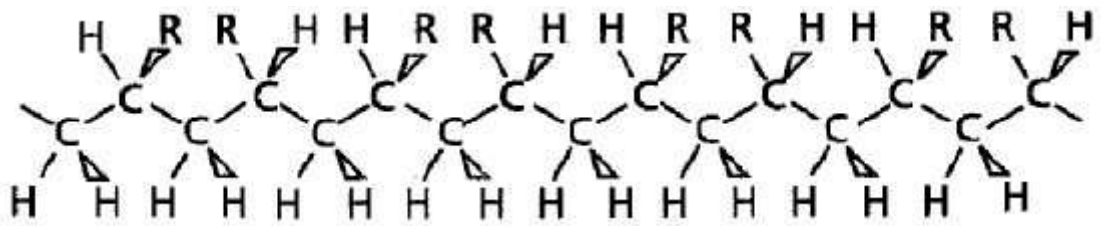
2.2.1. Características moleculares e microestruturais do Polipropileno [6-8]

Dependendo do iniciador utilizado e do processo de polimerização, o polipropileno pode apresentar diferentes configurações estereoespecíficas: isotática, atática e sindiotática como pode ser visto na figura 2.2.

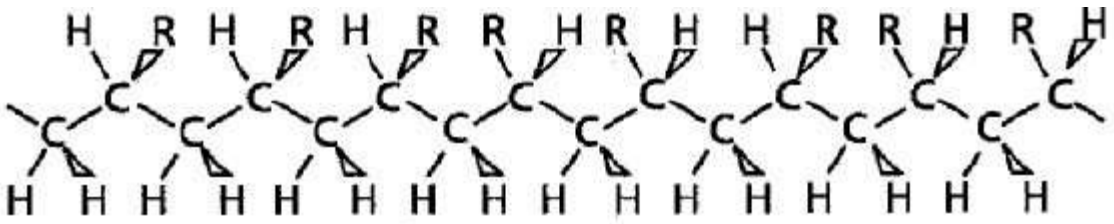
- a) Isotático: quando os grupos substituintes aparecem sob o mesmo lado da cadeia principal com conformação zig-zag planar. Entretanto, devido ao impedimento estérico dos grupos metila, o polipropileno isotático assume a conformação helicoidal e simetria ternária, ou seja, três unidades monoméricas são necessárias para completar uma volta da hélice.
- b) Sindiotático: quando os grupos substituintes estão localizados sobre lados alternados da cadeia principal
- c) Atático: quando os grupos substituintes estão posicionados aleatoriamente em relação à cadeia principal.



a)



b)



c)

Figura 2.2. Arranjos configuracionais possíveis para o PP [7]

Um segundo grau de ordem estrutural se deve às interações espaciais das macromoléculas, sindiotáticas ou isotáticas, ou de diferentes segmentos da mesma molécula dobrados sobre si mesmos, podendo criar uma ordem tridimensional e então um retículo cristalino real. O polipropileno isotático é um material polimórfico que pode apresentar diferentes formas cristalinas, tais como: monoclinica (α), hexagonal (β) e triclínica (γ). A ocorrência destas formas é dependente de vários fatores, entre eles: o tratamento térmico a que são submetidas às amostras, a massa molar e o grau de isotaticidade.

No polipropileno semicristalino as moléculas se dobram repetidamente sobre elas mesmas formando lamelas, cujo tamanho, geralmente entre 10 e 50nm, é função das condições de cristalização. A formação de agregados cristalinos com maiores graus de ordem dá origem aos chamados esferulitos.

Quatro tipos de esferulitos diferentes podem ser encontrados em polipropilenos. Esta classificação é feita segundo as diferentes propriedades óticas destes esferulitos quando observados sob luz polarizada. Os esferulitos I e II apresentam a formação de uma estrutura cruz de malta bem definida e

podem ser diferenciados por birrefringência, que para o primeiro caso é positiva e para o segundo é levemente negativa. Os esferulitos que apresentam birrefringência negativa são os do tipo III. A birrefringência dos esferulitos do tipo IV é mais intensa em seu valor negativo. A forma cristalina (α) é encontrada nos esferulitos chamados de tipo I e II. A forma (β) é encontrada nos tipos III e IV.

A taxa de resfriamento imposta ao polipropileno isotático afeta o número e tamanho de seus esferulitos, assim sendo, em resfriamento lento é formada uma pequena quantidade de núcleos, resultando em uma pequena quantidade de grandes esferulitos. Por outro lado, em resfriamento rápido é formada uma grande quantidade de núcleos resultando em muitos esferulitos de tamanho reduzido.

A presença dos grupos metila na estrutura molecular do polipropileno confere um certo enrijecimento da cadeia, limitando o movimento destas e, por isso, a cristalização raramente excede 65-75%, mesmo quando o material possui isotaticidade de 95-97%. Assim sendo o polipropileno isotático é um material que apresenta cristalinidade enquanto que o polipropileno atático é praticamente amorfo.

O grande interesse comercial no polipropileno isotático foi tão significativo que já em 1957 se iniciou sua produção industrial, apenas três anos após a sua descoberta em laboratório. A excelente combinação de propriedades térmicas e mecânicas do polipropileno permitiu uma grande variedade de aplicações em moldagem por injeção e por produção de fibras e filmes. Essa versatilidade, combinada com o baixo custo, encorajou rápida expansão desse material nas décadas seguintes, a ponto de tornar-se hoje um dos termoplásticos mais importantes comercialmente, encorajando o desenvolvimento de novas aplicações.

2.2.2 Polipropileno Homopolímero

O PP homopolímero isotático é um dos mais importantes termoplásticos da atualidade, sendo utilizado extensivamente em aplicações como fibras e reforços para carpete, não-tecidos, embalagens, equipamentos médicos, peças de automóveis, filmes, garrafas e vasilhames. Apesar disso é uma poliolefina com característica apolar, com propriedades físico-químicas inferiores, como é o caso da adesão a outros materiais, como vidro e metal, a outros polímeros em blendas.

O PP homopolímero é produzido a partir da polimerização unicamente de propeno, não havendo a participação de comonômeros. Seu grau de cristalinidade é determinado principalmente pela taticidade ou estereorregularidade da cadeia. O nível de taticidade refere-se à consistência das metilas terem sempre a mesma configuração em relação à cadeia principal, ou seja, PP isotático, ou terem configuração alternada, no caso PP sindiotático, sendo que o nível de taticidade pode variar consideravelmente em cada tipo de PP. A cristalização tanto de cadeias de PP sindiotático como de PP isotático resulta em alto grau de cristalinidade, podendo variar de 40% a 70%. Para que se tenha alto teor de cristalinidade é necessário que o polímero tenha alto teor de taticidade, o que implica em longas seqüências estereorregulares ininterruptas ao longo da cadeia. Quando a taticidade é reduzida, a cristalinidade diminuiu, tendo-se então um caso extremo de um PP não cristalino ou PP atático ou amorfo.

As propriedades do PP homopolímero são basicamente influenciadas pela taticidade, massa molar e distribuição de massa molar. A aditivação também pode influenciar, assim como o processo de transformação do material. A taxa de fluidez é inversamente proporcional à massa molar do PP sendo suas propriedades dependentes desta. Logo, é comum avaliar-se o efeito da taxa de fluidez (IF) sobre outras propriedades como o módulo elástico e resistência ao impacto. As principais aplicações do PP homopolímero são para moldagem por injeção, sopro, fibras, filmes e extrusão em geral.

2.2.3 Copolímero Aleatório propeno-eteno

Durante a polimerização de propeno podem ser incorporados comonômeros de maneira aleatória, usualmente buteno e/ou eteno, a fim de torná-lo um copolímero ou terpolímero randômico. PP randômico em geral contém até 6% em massa de comonômero inserido aleatoriamente na cadeia polimérica, o que reduz a sua cristalinidade e temperatura de fusão pela introdução de irregularidades, ou seja, defeitos na cadeia. A figura 2.3 mostra de forma esquemática a diferença na composição entre o homopolímero e o copolímero randômico de polipropileno, com inserção aleatória de etileno (C2) na cadeia do copolímero.

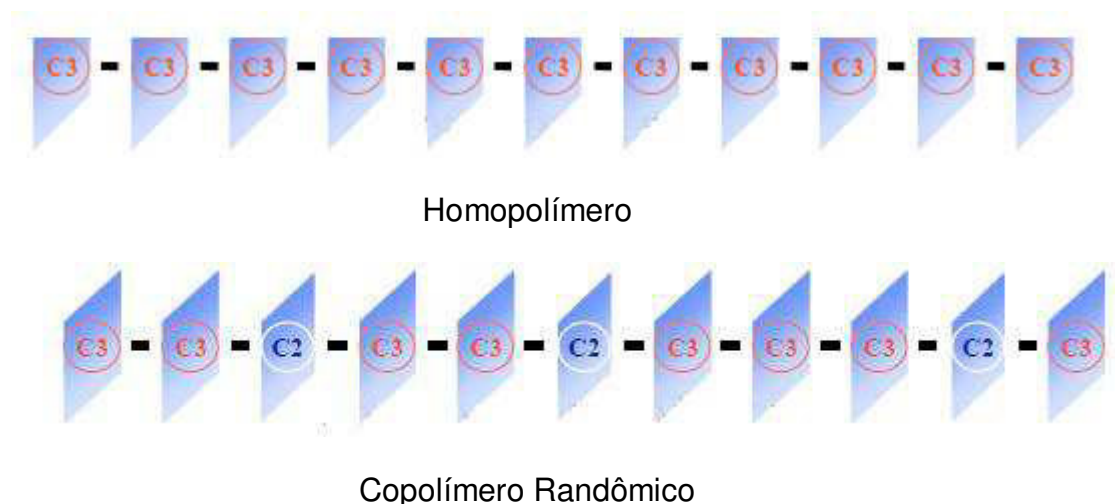


Figura 2.3. – Esquema simplificado da cadeia macromolecular do PP homopolímero copolímero randômico (C3= mero de propeno; C2= mero de eteno).

Os segmentos de cadeia que contém eteno passam a ser defeito na cadeia, prejudicando a sua estereorregularidade, desfazendo a conformação helicoidal e impelindo estes segmentos para fora do cristalino o que causa uma grande redução na cristalinidade e na temperatura de fusão (T_m) do polipropileno. Quando o comonômero é o 1-buteno pode não haver mudança da conformação helicoidal, mas é gerada uma imperfeição na cadeia, o que diminui a cristalinidade e temperatura de fusão do polímero.

Os fatores que controlam as propriedades do PP copolímero randômico são os mesmos do PP homopolímero (taticidade, massa molar e distribuição de massa molar), além do teor do comonômero. A presença do comonômero torna o polipropileno menos cristalino e, portanto, menor é seu módulo de flexão e maior é a sua resistência de impacto. A principal razão para o uso de comonômeros é diminuir a cristalinidade do polímero e melhorar as propriedades óticas. A segunda razão é baixar a temperatura de fusão, o que é bastante útil para melhorar a soldabilidade de filmes. As principais aplicações do PP copolímero randômico são para injeção e sopro com transparência e filmes.

2.2.4 Polipropileno Heterofásico [5,9]

O copolímero heterofásico de polipropileno apresenta uma fase borrachosa dispersa numa matriz de PP. O polipropileno, como homopolímero, é produzido em uma primeira fase, seguido da copolimerização com eteno na qual é formada a fração de borracha de etileno-propileno ou (EPR) dispersa na matriz do PP homopolímero. A principal razão para o desenvolvimento do PP copolímero heterofásico foi para se obter melhor resistência ao impacto em baixas temperaturas ou em temperatura sub-ambiente. A introdução de um componente elastomérico, caracterizado por baixíssimo módulo de flexão, aumenta a resistência ao impacto da matriz de PP homopolímero e reduz a rigidez, dureza e resistência à tração.

Existem vários mecanismos propostos para explicar a maior resistência ao impacto do PP heterofásico. Bucknall e Smith [9] apresentaram a teoria das múltiplas fissuras, que enfatizava a regra da deformação da matriz polimérica e da absorção de energia. Eles perceberam que a aparência esbranquiçada após submeter o polímero à tensão era devido ao aparecimento de várias fissuras próximo à interface matriz-elastômero. A função das partículas de elastômero seria controlar a propagação da fratura na matriz, iniciando um grande número de fissuras que absorveriam a energia da fratura. As partículas também teriam a função de terminar estas fissuras antes que estas tivessem uma proporção

suficientemente grande para provocar a falha total nas peças. As principais características do EPR que influenciam o desempenho do PP heterofásico são:

- Quantidade de EPR: a resistência ao impacto aumenta com o aumento do teor de fase elastomérica. PPs comerciais geralmente não ultrapassam o teor de 20% de EPR, já que há diminuição de rigidez com o aumento do teor de EPR.

- Tamanho médio das partículas: o tamanho considerado “ideal” para o EPR seria de $0,4\mu\text{m}$.

- Massa molar do EPR: controla o tamanho das partículas na matriz, que influencia diretamente a resistência ao impacto do PP heterofásico.

- Tg do elastômero e adesão do EPR na matriz: EPR com altos teores de propileno apresenta Tg alta, o que limita a resistência ao impacto a baixas temperaturas. EPR com altos teores de etileno apresenta Tg baixa, mas diminui a afinidade com a matriz.

As principais aplicações do PP copolímero heterofásico são em processos de injeção quando se deseja elevada resistência ao impacto e a transparência não é primordial.

Com as diversas vantagens apresentadas pelo o polipropileno, o mesmo vem sendo usado na indústria doméstica na fabricação de copos plásticos, pratos, brinquedos entre outros. Na indústria automotiva, este material vem ganhando campo em substituição aos materiais metálicos que são mais caros, mais pesados e que possuem a dificuldade de serem processados sob formatos complexos. Em contrapartida, o polipropileno pode ser moldado no formato final por injeção de modo rápido e eficiente. O polipropileno está presente nos pára-choques dos veículos, processados na maioria dos casos por moldagem a vácuo em painéis de veículos que podem ser moldados por injeção, carcaças, defletores do sistema de ar-condicionado que são moldados também por injeção e outras diversas aplicações.

Outras vantagens que favorecem a utilização de polipropileno ao invés de materiais metálicos incluem:

- 1 - leveza do veículo;
- 2- alta resistência para pequenos choques;
- 3- boa proteção para passageiros, e
- 4- melhor vedação de ruído no veículo.

Pelos motivos apresentados, acredita-se que o polipropileno é, e continuará sendo, um material bastante apreciado pela indústria brasileira e mundial e mais aplicações continuarão a ser identificadas para este valioso material polimérico.

2.3. Polipropileno enxertado com anidrido maleíco (PP-g-MA) [1,8]

O PP é um termoplástico apolar, sendo que esta falta de sítios polares o torna limitado em algumas aplicações. Assim, a modificação do PP através de sua funcionalização, como uma enxertia, oferece meios eficientes para introduzir propriedades desejáveis a esta resina sem afetar significativamente a natureza de sua cadeia principal. A funcionalização do PP é obtida através de extrusão reativa, pela incorporação de monômeros funcionais, tais como o anidrido maleíco (MA), que confere propriedades únicas ao PP. Estes grupos funcionais polares promoverão uma maior interação entre a matriz polimérica à base de PP e a carga/reforço utilizado.

O PP tem sido modificado comercialmente via extrusão reativa desde 1960. Os primeiros trabalhos envolveram degradação controlada da alta massa molar na distribuição de massa molar. Isto foi feito porque o PP produzido com o catalisador Ziegler-Natta levou a uma distribuição de massa molar muito larga, aonde espécies de alta massa molar causaram problemas em seu processamento convencional. Assim, logo após a tecnologia de degradação controlada via peróxido ter sido desenvolvida, reações de funcionalização do PP com extrusoras foram exploradas. O primeiro trabalho envolveu a enxertia de anidrido maleíco no PP para melhorar as propriedades de adesão. A figura 2.4 mostra o esquema molecular do anidrido maleíco.

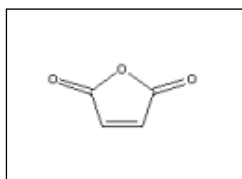


Figura 2.4. – Estrutura química do Anidrido Maleíco

O anidrido maleíco é derivado de ácidos carboxílicos através da eliminação de água. São apresentados na forma sólida, tem massa molar igual a 98,06 g/mol, ponto de fusão de 52,8°C e de evaporação de 202°C. O esquema do mecanismo de reação de enxertia de anidrido maleíco em PP pode ser visto na figura 2.5.

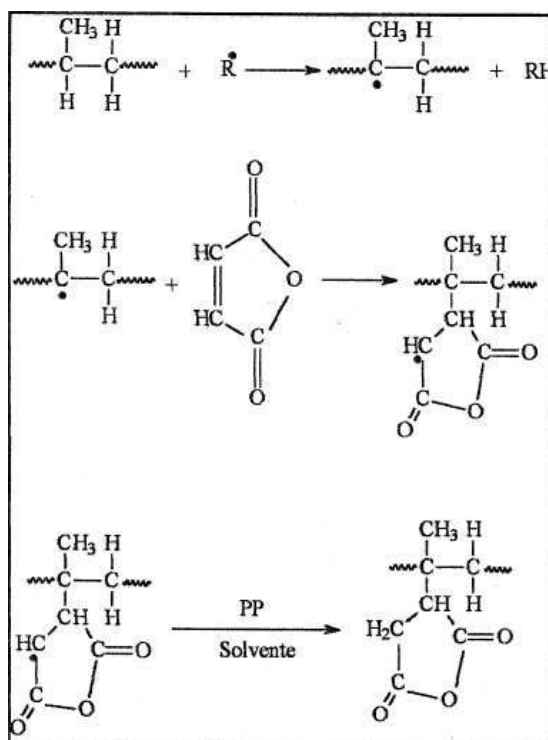


Figura 2.5: Esquema do mecanismo de reação de enxertia de anidrido maleíco em PP [7]

O uso de um PP enxertado com anidrido maleíco (PP-*g*-MA) misturado à resina de polipropileno em baixas concentrações, pode promover uma mudança significativa de sua polaridade, aumentando assim a sua interação

interfacial com reforços em compostos termoplásticos. O anidrido maleíco (MA) altera as propriedades físicas e reológicas da matriz, como a viscosidade, contribuindo também para uma melhor dispersão e adesão do reforço na matriz.

2.4 Métodos de Preparação de Compostos Termoplásticos [10]

Os métodos de fabricação são geralmente determinados a partir das propriedades reológicas do polímero e a primeira consideração é se o material é termoplástico ou se é termofixo. Outras considerações importantes incluem a temperatura de amolecimento, a estabilidade, o tamanho e a forma do produto final. Um dos processos mais importantes para transformar os granulados e pellets de plásticos em produtos é a moldagem por extrusão:

- **Conformação por extrusão:** A extrusão é um dos métodos mais importantes utilizados no processamento de termoplásticos. No processo de extrusão, a resina termoplástica é introduzida num cilindro aquecido e o material plástico amolecido é forçado por um veio roscado ou parafuso rotativo a entrar através de uma abertura numa matriz obtendo-se formas contínuas. Depois de sair da matriz, a peça extrudada deve ser arrefecida abaixo da temperatura de transição vítrea, de modo a assegurar a estabilidade dimensional. O arrefecimento é geralmente feito com jato de ar ou com um sistema de arrefecimento de água

2.5. Reciclagem de Polímeros [11]

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

Nos anos 70, começou a ficar evidente que as 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 aparecem como lixo no meio ambiente.

Um dos métodos mais empregados para diminuir o problema do 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.

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 artigos de baixo valor agregado.

Devido às suas características, os termoplásticos apresentam uma maior facilidade para a reciclagem, pois se pode reaproveitá-los nos processos de reciclagem mecânica convencional. A reciclagem mecânica consiste na conversão dos descartes plásticos pós-industriais ou pós-consumo em grânulos que podem ser reutilizados na produção de outros produtos, como sacos de lixo, solados, pisos, conduítes, mangueiras, componentes de automóveis, fibras, embalagens não-alimentícias e muitos outros.

Essa reciclagem possibilita a obtenção de produtos compostos por um único tipo de plástico, ou produtos a partir de misturas de diferentes plásticos em determinadas proporções.

As etapas básicas desta forma de reciclagem mecânica são:

- Sistema de coleta dos descartes (coleta seletiva, coleta municipal, catadores);
- Separação e triagem dos diferentes tipos de plásticos;
- Limpeza para retirada de sujeiras e restos de conteúdos;
- Revalorização (produção do plástico granulado).

Na figura 2.6 pode ser observado o fluxograma das principais etapas para a produção do plástico granulado.

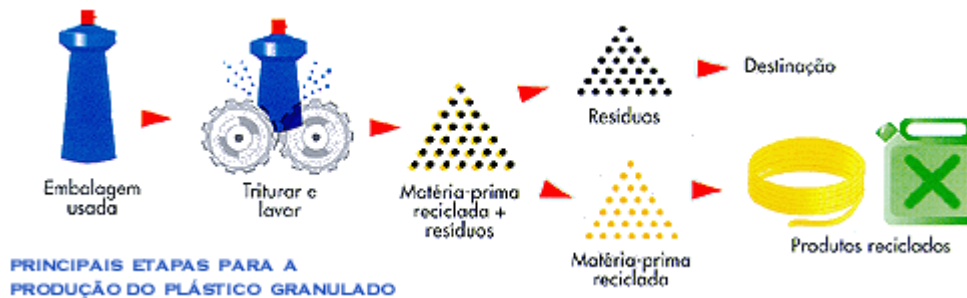


Figura 2.6: Principais etapas para a produção do plástico moído [11]

Separação: Separação em uma esteira dos diferentes tipos de plásticos, de acordo com a identificação ou com o aspecto visual. Nesta etapa são separados também rótulos de materiais diferentes, tampas de garrafas e produtos compostos por mais de um tipo de plástico, embalagens metalizadas, grampos, etc. Outro fator determinante da qualidade é a fonte do material a ser separado, sendo que aquele oriundo da coleta seletiva é mais limpo em relação ao material proveniente dos lixões ou aterros.

Moagem: Depois de separados os diferentes tipos de plásticos, estes são moídos e fragmentados em pequenas partes.

Lavagem: Depois de triturado, o plástico passa por uma etapa de lavagem com água para a retirada dos contaminantes. É necessário que a água de lavagem receba um tratamento para a sua reutilização ou emissão como efluente.

Aglutinação: Além de completar a secagem, o material é compactado, reduzindo-se assim o volume que será enviado à extrusora. O atrito dos fragmentos contra a parede do equipamento rotativo provoca elevação da temperatura, levando à formação de uma massa plástica. O aglutinador também é utilizado para incorporação de aditivos - como cargas, pigmentos e lubrificantes.

Extrusão: Na extrusora o material se funde e torna a massa plástica homogênea.

Na saída da extrusora, encontra-se o cabeçote, onde o material é resfriado com água. Em seguida, o material é picotado em um granulador e transformado em grânulos plásticos.

2.6. Poliuretanos [12-16]

Dentre os inúmeros termofixos existentes encontram-se alguns tipos de poliuretanos (PU) na forma de espuma rígida, semi-rígidos ou flexíveis. Segundo Vilar [12], eles foram desenvolvidos por Otto Bayer em 1907, sendo produzidos pela reação de poliadição de um isocianato com poliálcool e em presença de agentes de cura e de expansão, catalisadores, surfactantes e cargas. As ligações cruzadas dos poliuretanos se formam pela reação dos grupos isocianatos residuais com grupos ureia ou uretano.

Os poliuretanos são produzidos pela reação de poliadição de um isocianato (di ou polifuncional) com um poliálcool e outros reagentes como: agentes de cura ou extensores de cadeia, contendo dois ou mais grupos reativos; catalisadores; agentes de expansão; surfactantes; cargas; agentes antienvelhecimento, corantes e pigmentos, retardantes de chama, desmoldantes, etc. Os isocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos. Os compostos hidroxilados podem variar quanto ao peso molecular, natureza química e funcionalidade. Os polióis podem ser poliéteres, poliésteres, ou possuir estrutura hidrocarbônica. A natureza química bem como a funcionalidade dos reagentes deve ser escolhida de acordo com as propriedades finais desejadas. Na figura 2.7 pode ser vista a representação esquemática da reação básica de formação molecular do poliuretano.

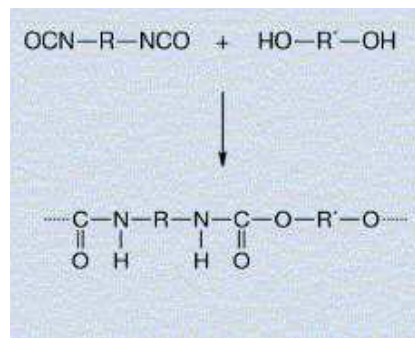


Figura 2.7 – Reação básica de formação molecular do poliuretano [14]

Esta flexibilidade possibilita a obtenção de materiais com diferentes propriedades físicas e químicas, e faz com que os poliuretanos ocupem posição importante no mercado mundial de polímeros sintéticos de alto desempenho.

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 popularizam nas indústrias automotivas 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, divisórias, etc.

Além destes, há os poliuretanos sólidos usados como elastômeros, tintas e revestimentos, adesivos e ligantes, fibras, selantes, impermeabilizantes e encapsulamento elétrico, etc.

Uma das variáveis que tem ajudado a impulsionar o crescimento do mercado é a substituição de outros materiais pelo PU, como por exemplo, seu elevado nível de utilização nos automóveis, refrigeradores, adesivos, e construção. Na figura 2.8 mostrada a seguir é possível verificar o consumo aproximado por segmento no Brasil.

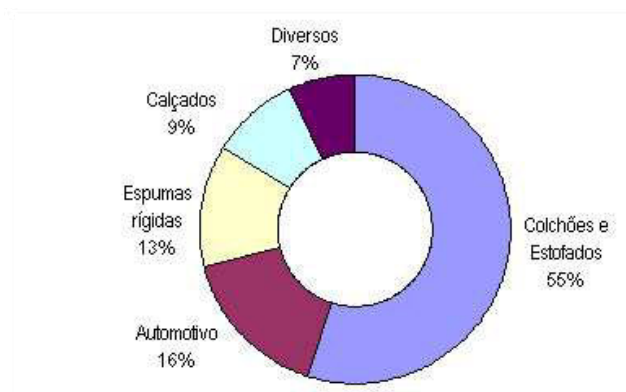


Figura 2.8 - Consumo de PU por segmento no Brasil, 2008 [12]

No mercado brasileiro, das 255 mil toneladas de poliuretano consumidas em 2008, 54% foram destinadas para a fabricação de espumas flexíveis. As espumas rígidas ocupam a segunda posição com 19% do mercado, utilizando o material em refrigeradores, freezers, câmaras, painéis, telhas e autopeças.

2.7. Espuma rígida de poliuretano (PUR) [12]

As espumas rígidas de poliuretanos são formadas por um processo simultâneo de polimerização e expansão.

As espumas rígidas são freqüentemente formuladas em sistemas constituídos de dois componentes. Um dos componentes é o isocianato geralmente MDI polimérico, o outro é constituído de um ou mais polióis e demais aditivos, como: surfactantes, retardantes de chama, catalisadores e reticuladores de cadeia, como glicerina ou trietanolamina. Os catalisadores e surfactantes desempenham papel importante no processo de espumação. Se a velocidade da reação é suficientemente rápida, a massa polimérica em crescimento adquire uma estrutura reticulada que aprisiona o agente de expansão nas células fechadas. Os polieterpolissiloxanos são os surfactantes mais usados em espumas rígidas, promovendo a formação de uma estrutura de células fechadas, uniformes e sem vazios.

As espumas rígidas de PU possuem estrutura rígida altamente reticulada, com células fechadas, responsável pelas suas propriedades

mecânicas. Além disso, a condutividade térmica do gás retido nestas células fechadas é o fator preponderante nas propriedades isolantes da espuma. O mecanismo de formação das espumas rígidas de PU envolve diferentes reações químicas, que ocorrem desde as etapas de nucleação até o crescimento final da espuma.

Após a mistura dos reagentes num agitador mecânico ocorre a nucleação. Minúsculas bolhas de ar retido na mistura reagente são responsáveis pela nucleação. O número e tamanho de núcleos de ar retidos na mistura reagente são determinados pela energia mecânica fornecida no processo de mistura e pelo surfactante e determina o número e tamanho das células da espuma. A tensão superficial do surfactante aumenta o volume de núcleos de ar misturado aos reagentes e diminui a tendência do gás difundir das bolhas menores para as maiores. Isto resulta em espumas melhores e mais uniformes. A nucleação é seguida pelo crescimento das bolhas tanto pela difusão do gás carbônico formado, quanto pela difusão dos agentes de expansão auxiliares volatilizados pelo calor despreendido na reação. Neste estágio, a estabilização por surfactantes é importante uma vez que a formação de estrutura polimérica reticulada ainda não está completa.

Na etapa de expansão, além do dióxido de carbono produzido durante a reação de polimerização são utilizados outros agentes de expansão. O mais comum é o triclorofluormetano que diminui a condutividade térmica do PUR, pois ficam retidos nas células sendo este um fator preponderante nas propriedades isolantes da espuma. Devido ao efeito negativo do triclorofluormetano na camada de ozônio, o mesmo foi substituído por clorofluorcarbonos hidrogenados (HCFC) ou pelos pentanos, menos danosos ao meio ambiente.

Apresentando uma estrutura altamente reticulada, o que contribui para a rigidez da espuma, tem alto ponto de amolecimento e boa resistência química. As propriedades térmicas, resistência mecânica e leveza das estruturas sanduíche das espumas rígidas de poliuretano, as torna adequadas a diferentes aplicações. Os sistemas de espumas rígidas de poliuretano são

utilizados na fabricação de painéis divisórios, pisos e telhas; no isolamento térmico de refrigeradores, contêineres, frigoríficos, caminhões, vagões, tanques, aquecedores, oleodutos, tubulações, materiais para embalagens; partes de mobílias; estruturas flutuantes a prova de furos para barcos e equipamentos de flutuação; e componentes de carros, ônibus, trens, aviões, etc. As excelentes propriedades de isolamento térmico das espumas rígidas de poliuretano, quando comparadas com outros materiais são devidas à baixa condutividade térmica do gás retido dentro das suas células. A tabela 2.1 traz as principais propriedades das espumas rígidas de poliuretano.

Tabela 2.1 - Propriedades típicas de PUR [12]

Propriedade	Unidade	Valor	Métodos
Condutividade Térmica	W/mK	0,018-0,023	ISO 8302 - EN 12667 ASTM 177 DIN 52616
Densidade	Kg/m ³	> 30 L < 80	ISO 845 EN 1602 ASTM D1622 - DIN 53400
Coefficiente de expansão térmica linear	Mm/m	4,9-7,3	-
Inflamabilidade	-	B2	DIN 3902 - NBR 15366-2

A espuma de PUR apresenta propriedades bem definidas. Podem-se obter espumas com resistência e estruturas celulares diversificadas, apenas variando as matérias primas e/ou parâmetros de processo.

Duas reações principais se passam ao longo da preparação das PURs como pode ser visto na figura 2.9: a primeira denominada de reação de

gelificação ocorre entre o poliálcool polifuncional com o isocianato formando a ligação uretano. A segunda reação do isocianato com a água dá origem a grupos uréia e gás carbônico que expande a espuma. As reações 3 e 4 representam a reação do isocianato com os átomos de hidrogênio ativos dos grupos uretano e uréia. Estas reações ocorrem durante a pós-cura da espuma e são muito lentas. Formam as ligações cruzadas e contribuem para o aumento da dureza.

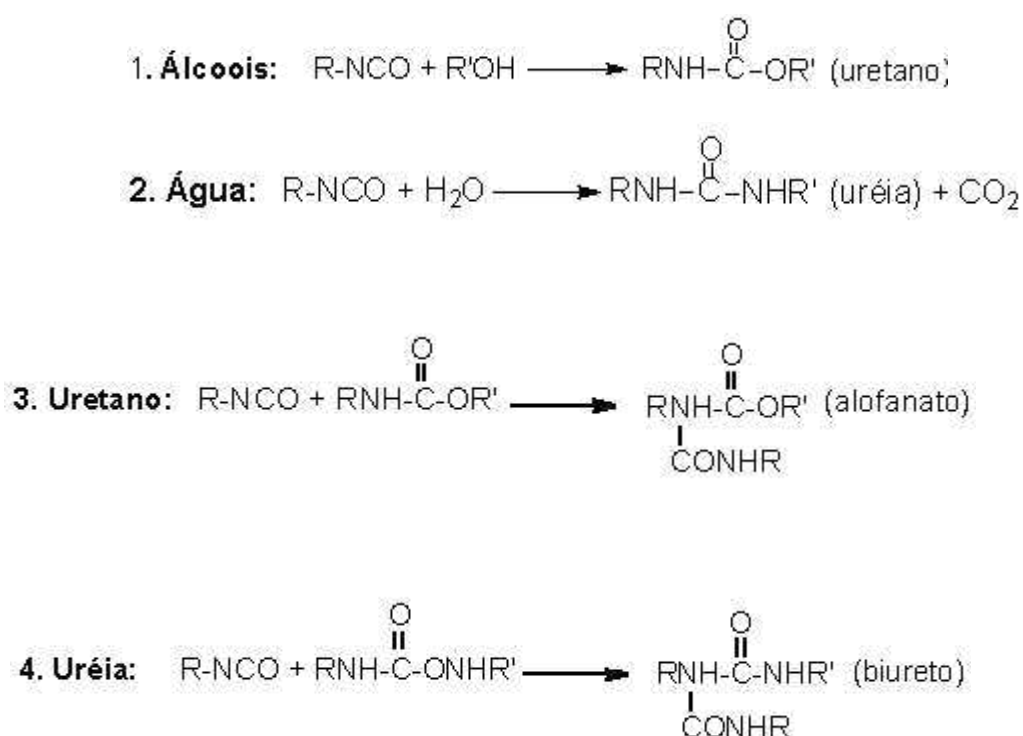


Figura 2.9 - Principais reações na formação das espumas rígidas [12]

O perfil da expansão das espumas pode ser monitorado pela medida do seu tamanho (que aumenta cerca de 30 vezes), temperatura e viscosidade durante seu crescimento como pode ser visto na figura 2.10. Quando a estrutura polimérica torna-se suficientemente reticulada no ponto de gel, a espuma rígida consegue suportar seu próprio peso. A linha vertical representa o ponto de gel, o qual pode ser tomado como o tempo em que os primeiros tirantes poliméricos formados são expelidos da espuma. Neste momento, o

crescimento da espuma está quase completo, enquanto a temperatura atingiu somente 50 a 70% do seu máximo. A expansão posterior da espuma é impulsionada pela pressão maior do que a atmosférica, dos gases dentro das células fechadas. Na expansão livre, o crescimento cessa quando a espuma adquire resistência suficiente à pressão interna dos gases, e na espuma moldada, quando o molde está cheio.

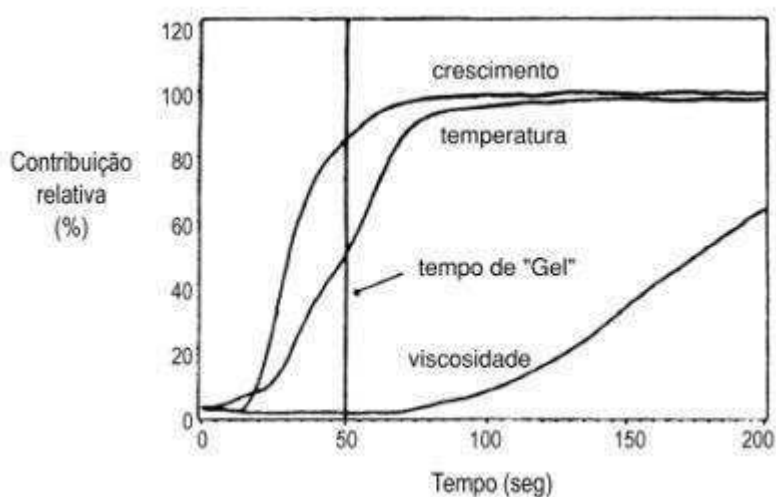


Figura 2.10 - Perfil da expansão de uma espuma PUR [12]

Um endurecimento significativo ocorre ainda, como mostrado pela curva da viscosidade, a qual só pára de aumentar cerca de seis minutos depois. O crescimento da viscosidade devido à polimerização é acompanhado por um aumento simultâneo da temperatura, devido às reações exotérmicas e no centro da espuma atinge cerca de 190°C. O resultado é um baixo perfil de viscosidade que permite a espuma escoar. Após o molde ter sido preenchido, o polímero necessita de um tempo de pós-cura (que depende da reatividade do sistema) antes da desmoldagem. Pode ocorrer chamuscamento no centro se a temperatura da espuma se mantiver elevada por um longo período. Os estágios do crescimento da espuma são acompanhados por medidas como: tempo de creme, que é quando a mistura começa a espumar; tempo de gel, quando um fio de polímero pode ser retirado da mistura, e a espuma resiste à penetração de uma espátula; tempo de crescimento, que é o máximo de

crescimento da espuma; e tempo de pega (tack free), quando a espuma não gruda ao ser tocada.

2.8. Reciclagem de PUR [1,4,17]

Existem diferentes possibilidades para reciclagem dos resíduos de PUR, incluindo tratamentos químicos ou mecânicos. Na reciclagem mecânica é possível preparar misturas com materiais termoplásticos e espumas rígida de poliuretano. Revjakin et al. estudaram a mistura de PUR em resinas termoplásticas de baixa densidade como o poli(cloreto de vinila) (PVC), polipropileno (PP) e poliuretano termoplástico (TPU) obtendo alta dispersão dos componentes na mistura e mudanças nas propriedades mecânicas para as condições estudadas. Misturas de PP com PU também foram estudadas por processo químico onde os polióis produzidos pela glicólise do PU podem ser incorporados ao poliuretano durante o processo de polimerização sem perdas nas propriedades físicas das espumas. Outro método possível de reciclagem da espuma rígida de poliuretano consiste em moer o material e moldá-lo em condições elevadas de pressão e temperatura mais conhecidas como moldagem por compressão. As espumas também podem ser reaproveitadas na forma de placas para isolamento térmico e acústico de residências, estufas, salas silenciosas, laje, forro, piso, reservatório de água quente, banheiras, câmaras frigoríficas e ainda como enchimento de elementos arquitetônicos de concreto. Além disso, as placas podem ser utilizadas para esculpir modelos, protótipos, estátuas, objetos decorativos pela sua boa facilidade de corte.

A espuma moída também é um excelente material para a limpeza de óleos derramados em acidentes. O pó de poliuretano é espalhado no local do vazamento e depois que o mesmo absorve o óleo pode ser recolhido por meios mecânicos, dependendo do tipo de óleo, parte do mesmo pode ser recuperado e o pó com o óleo pode ser utilizado como combustível.

A espuma de poliuretano dos freezers e refrigeradores também podem ser reaproveitadas como combustível em usinas de geração de energia ou em fornos siderúrgicas. A utilização como combustível é altamente recomendada

nos resíduos de espuma de poliuretano que não podem mais ser reciclados por já terem sofrido processo de reciclagem ou por estar contaminado com outros materiais.

3. REVISÃO DA LITERATURA

A crescente utilização de materiais termoplásticos e termofixos para aplicações industriais e de consumo tem criado sérios problemas de seu descarte nas últimas décadas [18].

Nos últimos anos, a reciclagem de materiais poliméricos ganhou mais atenção e há uma grande necessidade de encontrar novas alternativas para reprocessamento destes rejeitos poliméricos. Segundo Revjakin e colaboradores [4], a utilização de materiais contendo polímeros reticulados como a espuma rígida de poliuretano é especialmente difícil. Há diferentes possibilidades para a reciclagem de espuma rígida de poliuretano, incluindo reciclagem química e tratamentos mecânicos, entretanto deve ser mencionado que a utilização de tais materiais como termoplásticos tradicionais é praticamente impossível por causa do alto custo e da complexa tecnologia de processamento envolvida.

Frisch [19] descreveu diferentes processos de reciclagem de poliuretano como pirólise, hidrólise, glicólise, recuperação com alcanolaminas, processos petroquímicos, moldagem por compressão e termoformagem. Todos os métodos de reciclagem são acompanhados pela degradação do material, o nível de degradação depende do método utilizado [18, 19].

Becker e colaboradores [20] estudaram uma alternativa para a reciclagem de espuma rígida de poliuretano e polipropileno através da preparação da mistura física destes componentes através de extrusão por rosca única. Estudaram também a influência da adição do polipropileno enxertado com anidrido maleíco como compatibilizante.

Bom [21] estudou a reologia e o processo de injeção do poliestireno de alto impacto (PSAI) puro e de misturas com espuma rígida de poliuretano. As concentrações foram de 0,05; 0,15 e 0,38 g/g de PUR. Como a viscosidade da mistura aumentou com o aumento da concentração de resíduos de PUR, foi necessário aumentar a pressão de injeção da máquina para conseguir moldar o produto sem defeitos. Foi observada uma forte mudança da coloração, ficando

a peça mais escura com o aumento da adição de PUR como pode ser observado na figura 3.1. Quanto às propriedades mecânicas, a variação do módulo de elasticidade foi aproximadamente linear em função da concentração de PUR. O material apresentou uma boa rigidez indicando, portanto, que a reciclagem de resíduos de poliuretano através da incorporação mecânica no polímero termoplástico PSAI é tecnicamente viável.

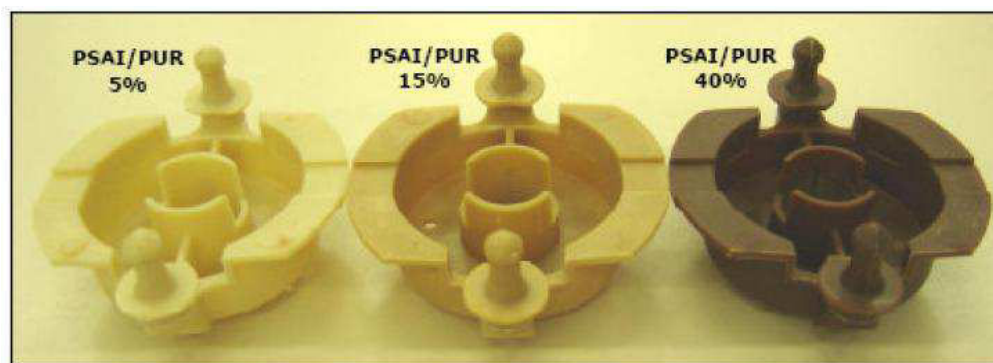


Figura 3.1: Peças técnicas moldadas pelo processo de injeção, misturas de 0,05; 0,15 e 0,40 g/g de PUR com PSAI

Zhang e colaboradores [18] estudaram a regeneração do poliuretano através de decomposição termoquímica parcial do resíduo de poliuretano com Dietanolamina (DEA) e através deste processo estudaram as propriedades mecânicas e a estabilidade térmica da mistura com polipropileno. Foi verificado que a presença do PU regenerado melhorou a elongação do PP, verificando-se que o melhor efeito é atingindo com a adição de 1% de poliuretano regenerado.

Revjakin et al. [4] estudou composições de espuma rígida de poliuretano com resinas termoplásticas de baixa densidade tais como poli(cloreto de vinila) (PVC) e polipropileno (PP) com o objetivo de estudar as melhores condições de processamento. Investigações sobre a morfologia mostraram uma alta dispersão das partículas em ambos os sistemas compostos de PVC, PP e espuma rígida de poliuretano e observaram que a adição de PUR a uma matriz termoplástica provocou o isolamento do PU em uma fase independente.

Outro estudo importante indicou que a reciclagem de resíduos de espuma rígida de poliuretano é viável em misturas com polipropileno e que, devido à baixa densidade do PUR, pequenas quantidades de utilização já indicam uma vantagem, havendo diminuição do rejeito industrial. Neste trabalho, Becker e colaboradores [20,22] concluíram que uso de PP-g-MA promoveu a adesão interfacial entre as fases devido à formação de um copolímero formado na interface sendo comprovado pela formação de uma ligação imídica, com banda característica em 1764 cm^{-1} apresentando uma alta redução na elongação na ruptura em relação às propriedades mecânicas conforme observado na figura 3.2 [1].

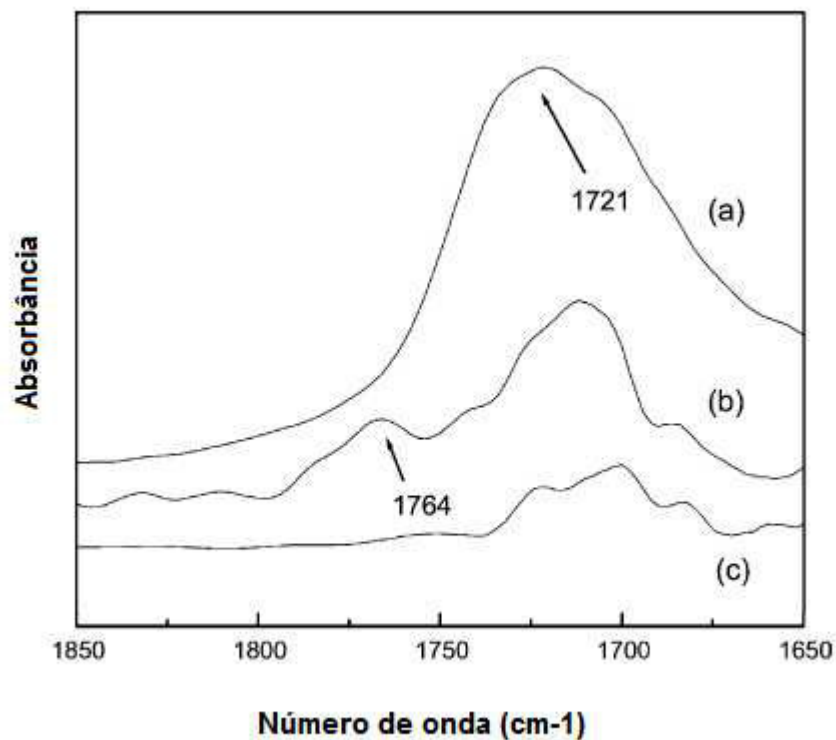


Figura 3.2: Espectro parcial de Infravermelho para: a) PUR, b) PP/PUR/PP-g-MA a 60/30/10% em peso, e c) PP/PUR/PP-g-MA a 70/30% em massa.

Luckmann[14] estudou o efeito das misturas de resíduos de espuma rígida de PUR incorporado nas resinas termoplásticas ABS, PSAl e PS.

Observou-se que para blenda PSAI/PUR, a adição de PUR tornou a mistura mais fraca devido à diminuição das tensões máxima e de ruptura conforme figura 3.3.

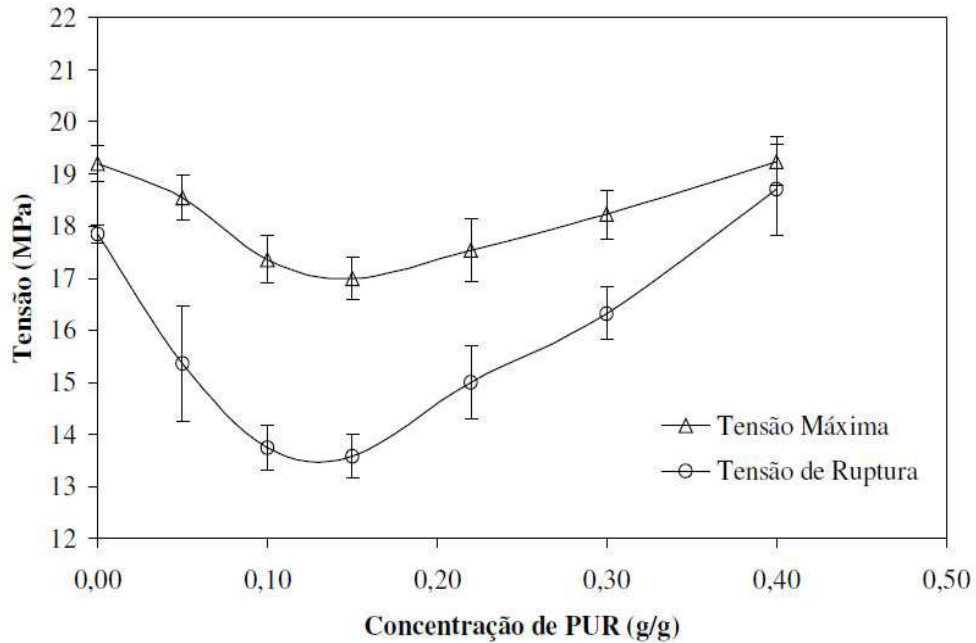


Figura 3.3: Curvas de tensão versus concentração de PUR (g/g)

Devido à grande exigência das montadoras, estudos completos devem ser realizados para comprovar as propriedades e reais benefícios da mistura PP/PUR para esta indústria. Sendo assim, este estudo será focado na preparação dos compostos de copolímeros de PP com PUR utilizando o agente de compatibilização PP-*g*-MA.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Desenvolvimento do Trabalho Experimental

O desenvolvimento da parte experimental divide-se em: caracterização das matérias-primas, preparação dos compostos poliméricos através de extrusão em rosca dupla, moldagem dos corpos de prova por injeção e caracterização física, mecânica e térmica dos compostos poliméricos, além da sua microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura.

4.2 Materiais Utilizados

Para a realização deste trabalho foram empregadas as seguintes matérias primas:

4.2.1 Polipropileno copolímero CP 141 [25]

Foi utilizado o Polipropileno CP 141 – copolímero heterofásico de propeno e eteno - fornecido pela empresa Braskem com as seguintes características indicadas na tabela 4.1. A partir daqui será referido como PPIF45.

Tabela 4.1: Propriedades do Polipropileno CP 141 (PPIF45)

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade (23°C)	D-792	g/cm ³	0.900
Índice de Fluidez (230°C/2.16 kg)	D-1238L	g/10 min	45
Módulo de Flexão	D-790	MPa	1.24
Resistência a Tração no Escoamento	D-638	%	26
Alongamento no Escoamento	D-638	Escala R	6
Dureza Rockwell	D-785-A	J/m	85
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	56
Resistência ao Impacto IZOD a -20°C	D-256-A	°C	30
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820 kPa	D-648	°C	57
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455 kPa	D-648	°C	110
Temperatura de Amolecimento Vicat - 1kg	D-1525	°C	149

O PPIF45 é um copolímero heterofásico de propeno e eteno com alto índice de fluidez, especialmente desenhado para proporcionar elevada produtividade (ciclo rápido). Produto atóxico apresenta ótima processabilidade,

ótimo balanço rigidez/impacto e boa resistência ao impacto em baixas temperaturas.

4.2.2 Polipropileno copolímero CP 241 [26]

Foi utilizado o Polipropileno CP 241 – copolímero heterofásico de propeno e eteno - fornecido pela empresa Braskem com as seguintes características indicadas na tabela 4.2. A partir daqui será referido como PPIF20.

Tabela 4.2. Propriedades do Polipropileno CP 241 (PPIF20)

Propriedades	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade (23°C)	D-792	g/cm ³	0,900
Índice de Fluides (230°C/2,16 kg)	D-1238L	g/10 min	20
Módulo de Flexão	D-790	MPa	1,02
Resistência a Tração no Escoamento	D-638	%	22
Alongamento no Escoamento	D-638	Escala R	10
Dureza Rockwell	D-785-A	J/m	68
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	91
Resistência ao Impacto IZOD a -20°C	D-256-A	°C	38
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820 kPa	D-648	°C	53
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455 kPa	D-648	°C	85
Temperatura de Amolecimento Vicat - 1kg	D-1525	°C	145

O PPIF20 é um copolímero heterofásico de propeno e eteno, de alto índice de fluidez, com reologia especial, aditivado para uso geral. Indicado para injeção de peças com boa resistência ao impacto. Produto atóxico apresenta excelente processabilidade e produtividade, bom balanço rigidez/impacto.

A principal diferença entre ambos os copolímeros é o Índice de Fluides cuja propriedade afeta diretamente a viscosidade dos materiais e conseqüentemente a interação destes copolímeros com a espuma rígida de poliuretano.

4.2.3 Polipropileno Enxertado com Anidrido Maleíco [27]

Como agente compatibilizante, foi empregado o Polybond(TM) 3200 - Polipropileno enxertado com Anidrido Maleíco denotado como PP-*g*-MA - fornecido pela empresa Chemtura com as seguintes características conforme tabela 4.3:

Tabela 4.3: Características do polipropileno enxertado com Anidrido Maleíco

Propriedades	
Aparência	grânulos
Índice de Fluidéz	115g/10min (ASTM D-1238)
Densidade (-23°C)	0.91g/cm ³ (ASTM D-792)
Ponto de Fusão	157°C
Nível de Anidrido Maleíco	1,0% massa

4.2.4 Espuma rígida de poliuretano (PUR)

Foi utilizado espuma rígida de poliuretano empregado no isolamento térmico de refrigeradores fornecido pela empresa Essencis Soluções Ambientais sem purificação prévia. A quantidade de espuma rígida de poliuretano em pó utilizada foi previamente separado e pesado de acordo com o delineamento de experimento.

Como o material foi fornecido sem informação de tamanho de partícula conhecido, foi feita uma análise granulométrica para se avaliar a dimensão da partícula bem como análise de Microscopia Eletrônica de Varredura para se observar o comportamento microscópico do pó conforme figura 4.1.

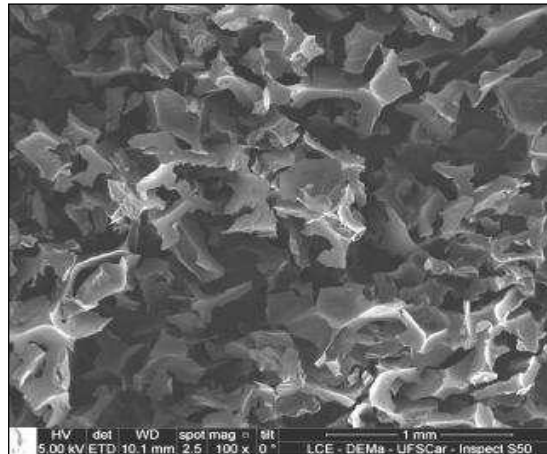


Figura 4.1: Micrografia do flake de PUR, aumento de 100x

4.2.5. Delineamento de Experimentos

Com base na revisão bibliográfica foi definido o delineamento de experimento. A tabela 4.4 abaixo apresenta as composições dos polímeros nos compostos.

Tabela 4.4: Delineamento Experimental das misturas – Composição (%) em massa.

DOE Delineamento de Experimento	PP utilizado	Índice de Fluidez	% PUR	% PP-g-MA	Sigla utilizada em Resultados e Discussões
1	CP 141	45	0	0	PPIF45
2	CP 141	45	20	0	PPIF4520SC
3	CP 141	45	30	0	PPIF4530SC
4	CP 141	45	40	0	PPIF4540SC
5	CP 141	45	18	2	PPIF4520CC
6	CP 141	45	28	2	PPIF4530CC
7	CP 141	45	38	2	PPIF4540CC
8	CP 241	20	0	0	PPIF20
9	CP 241	20	20	0	PPIF2020SC
10	CP 241	20	30	0	PPIF2030SC
11	CP 241	20	40	0	PPIF2040SC
12	CP 241	20	18	2	PPIF2020CC
13	CP 241	20	28	2	PPIF2030CC
14	CP 241	20	38	2	PPIF2040CC

S/C: sem compatibilizante
C/C: com compatibilizante

4.2.6. Preparação dos Compostos de PP/PUR

As misturas de PP com PUR e PP-*g*-MA foram feitas manualmente tamboreadas antes da extrusão dos compostos. As misturas foram extrudadas em extrusora dupla rosca corrotante, L/D=24, marca B&P Process Equipment and System. Todas as amostras, após extrudadas, foram granuladas. Estes materiais foram injetados na Injetora ARBURG 270v para obtenção dos corpos de prova. Na figura 4.2 pode-se observar a ilustração do perfil de rosca utilizado na extrusão dos compostos e na tabela 4.5 os parâmetros de extrusão.

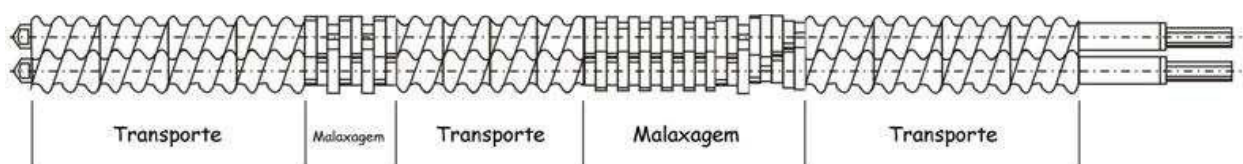


Figura 4.2 – Ilustração esquemática do perfil de rosca utilizado na extrusão dos compostos

Tabela 4.5: Parâmetros de extrusão dos compostos de PP/PUR

Temperatura de Alimentação: 185°C / Zona 2 : 195°C / Zona 3 : 195°C / Zona 4 : 190°C / Zona 5 : 190°C
Velocidade (RPM) : 120
Torque (%) : 80
Vazão (kg/h) : 1,5
Temperatura da massa: 185°C

Os parâmetros do processo de injeção são apresentados na tabela 4.6:

Tabela 4.6: Parâmetros de injeção dos compostos de PP/PUR

Temperatura de Alimentação: 180°C / Zona 2 : 185°C / Zona 3 : 190°C / Zona 4 : 190°C / Zona 5 : 195°C.
Vazão (cm ³ /s) : 20
Pressão de Injeção (bar): 450 – 650
Pressão de empacotamento (bar) 350 – 550
Tempo de empacotamento (seg) : 10
Velocidade de Injeção (m/min) : 12
Tempo de resfriamento (seg) : 26
Temperatura do molde (°C) : 40

* variação de acordo com a viscosidade do composto.

** variação pelo % de PUR no composto.

As metodologias utilizadas para a caracterização das matérias-primas e compostos consideraram as propriedades microscópicas dos materiais. Dessa forma foram utilizadas técnicas de Espectroscopia de Infravermelho, Densidade, Granulometria, Microscopia Eletrônica de Varredura e avaliação das propriedades mecânicas.

4.3 Caracterização das Matérias-Primas

Para a caracterização das matérias-primas foram empregadas as técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho e de Granulometria.

4.3.1 Classificação Granulométrica do PUR

Com o objetivo de apresentar a classificação granulométrica do PUR foi utilizado uma peneira vibratória.

Foram pesados 20g de PUR e adicionado na peneira vibratória. Após agitação por 10 minutos foi verificada a quantidade de PUR em cada uma das peneiras conforme figura 4.3 abaixo:



Figura 4.3: Peneira Vibratória utilizada para a classificação granulométrica

4.3.2 Espectrofotometria na Região do Infravermelho

As amostras foram maceradas em nitrogênio líquido para diminuição do tamanho de partícula. Após maceração, as amostras foram secas em estufa de circulação de ar forçado a 80°C por 24h. As amostras secas foram incorporadas em pastilhas de KBr em proporção aproximada de 1% em massa, podendo haver variação de acordo com o tamanho de partícula obtido pela maceração da amostra. As pequenas variações no tamanho de caminho óptico podem acarretar em leves diferenças nos espectros obtidos (em termos de intensidade) que, para uma análise qualitativa e comparativa, são desprezíveis.

Os ensaios foram realizados em um espectrofotômetro 640-IR da Varian, na faixa de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com aquisição de 32 varreduras em resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram suportadas em pastilhas de brometo de potássio.

4.4. Caracterização dos Compostos Poliméricos

Para a caracterização dos compostos foram empregadas as técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho (já descrita no item 4.3), Porosidade, Microscopia Eletrônica de Varredura, HDT e Propriedades Mecânicas.

Para a técnica de porosidade, foi feita a avaliação da Densidade dos compostos onde foram cortados de 5 a 6 pedaços do corpo de prova (aproximadamente 1,0g), pesado e o peso anotado como PS. Em seguida, o picnômetro foi enchido com álcool etílico anidro, colocado o termômetro e as paredes do picnômetro secas com papel absorvente. Após estabilização da temperatura em 23°C e colocação da tampa lateral do picnômetro, pesou-se e anotou-se o novo valor como PC. Foi retirado o picnômetro da balança e colocado as amostras pesando e anotando como PAS. Todo o procedimento foi repetido para os demais corpos de prova e os cálculos feitos conforme fórmula a seguir.

$$D = (PS / PS + PC - PAS) \times 0,79041$$

PS: massa da amostra

PC: massa do picnômetro + álcool

PAS: massa do picnômetro + álcool + amostra

0,79041g/cm³ : densidade do etanol a 23°C

4.4.1. Análise através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para análise da dispersão das partículas na matriz polimérica e avaliação da interface partícula-matriz, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura em equipamento Modelo MEV Inspect . Nestes ensaios foram analisadas as características morfológicas dos compostos, principalmente a região da interface partícula-matriz para relação com os ensaios mecânicos realizados.

Por possuir uma elevada resolução aliada a uma adequada profundidade de campo, esta técnica permitiu a produção de imagens de grande relevo geométrico da superfície das amostras.

As amostras analisadas foram obtidas dos corpos de prova de tração, para cada formulação foram realizadas duas análises, sendo a primeira originada de uma fratura criogênica em um corpo de prova íntegro e a segunda de uma fratura criogênica da região de deformação de um corpo de prova tensionado a 60% da deformação de ruptura registrada no ensaio da respectiva amostra.

A preparação dos corpos de prova se deu através da imersão dos mesmos em nitrogênio líquido por duas horas e posterior crio-fratura mecânica. Na seqüência, as superfícies de fratura foram recobertas com tinta condutora e fixadas em porta-amostra para início da análise.

4.4.2. Ensaio de Tração

O ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D638 nos corpos-de-prova moldados por injeção.

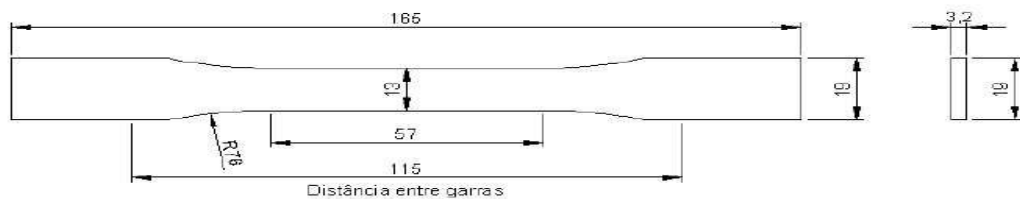


Figura 4.4: Corpo de prova (dimensões em mm) [28]

4.4.3. Ensaio de Flexão

O ensaio de flexão em 3 pontos foi realizado conforme a norma ASTM D790 e os corpos de prova preparados de acordo com a norma: span $L/d=(16 \pm 1)$, largura(mm): 12,7, comprimento(mm):127.

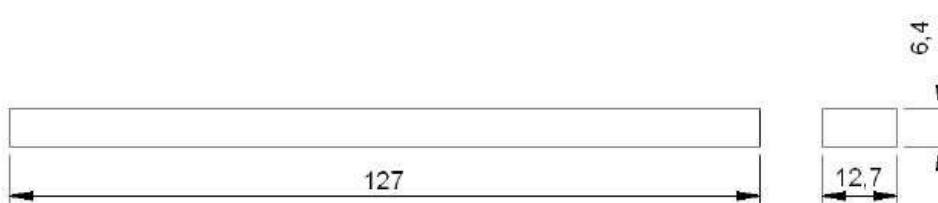


Figura 4.5: Corpo de prova (dimensões em mm). Fonte: ASTM D 790 [29]

4.4.4. Ensaio sob Impacto

O ensaio foi realizado segundo a ASTM D256 que se refere aos corpos de prova providos de entalhe com o objetivo de verificar se a adição da espuma rígida de poliuretano modificava a resistência ao impacto do polímero.

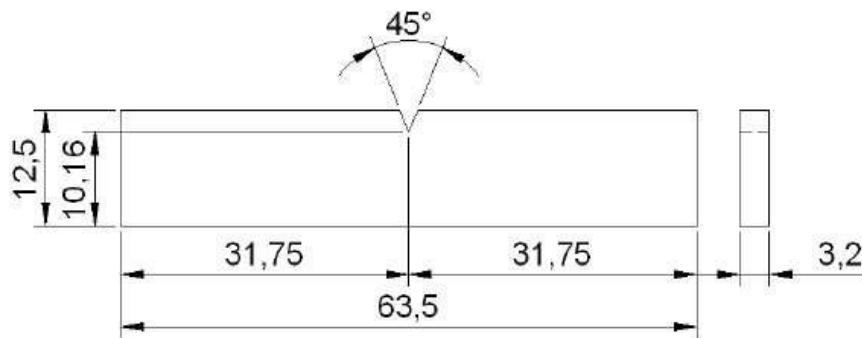


Figura 4.6: Corpo de prova provido de entalhe (dimensões de mm) [30]

4.4.5 Temperatura de Deflexão Térmica

A determinação da temperatura de deflexão térmica foi realizada em um equipamento HDT/Vicat CEAST modelo 6921, conforme norma ASTM D-648-4. A amostra, com dimensões padronizadas foi aquecida a uma taxa de $120 \pm 10^\circ\text{C/h}$ e submetida a uma tensão de $455 \text{ kPa} \pm 2,5\%$. A temperatura em que ocorre a deflexão de $0,25 \pm 0,01 \text{ mm}$ da amostra é denominada de temperatura de deflexão sob carga.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização dos compostos e de seus componentes puros.

5.1. Caracterização dos Componentes Puros

Os componentes puros que foram utilizados na preparação dos compostos foram caracterizados através de Espectroscopia de Infravermelho

5.1.2. Análise Espectroscópica das Amostras

Com o objetivo de identificar os grupos funcionais dos polímeros utilizados foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Conforme figura 5.1, os espectros possuem bandas características dos grupos funcionais presentes, no caso do polipropileno e poliuretano, pode-se observar a banda característica para o PP homopolímero em 1350 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} e a banda característica do PU utilizado para a fabricação de espuma em aproximadamente 3400 cm^{-1} . O PP apresenta bandas correspondentes as ligações C-H e $-\text{HC}-\text{CH}_3$ e o PU apresenta as bandas N-H, C=O, C-O e C-H conforme figura 5.1.

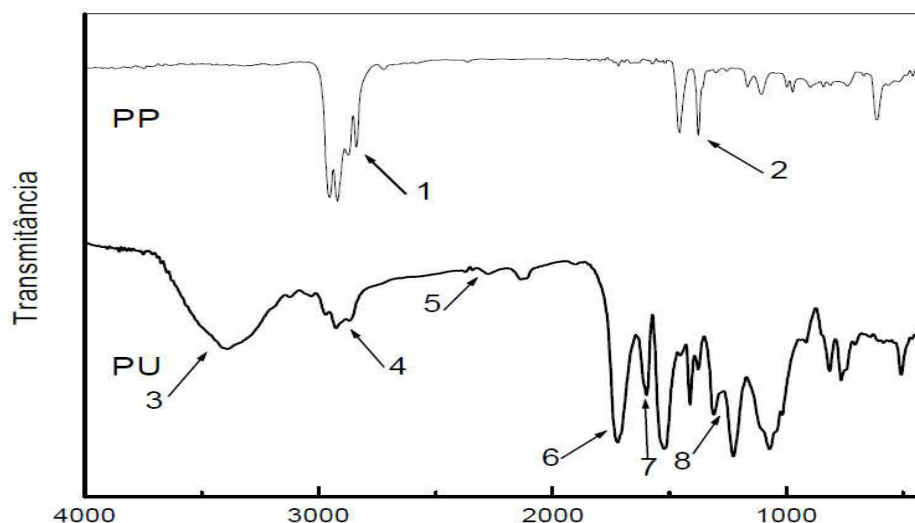


Figura 5.1: Espectros de Infravermelho para o Polipropileno Homopolímero e Poliuretano [1]

Tabela 5.1: Correlação das bandas dos espectros de polipropileno e poliuretano

	número de onda (cm-1)	bandas
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

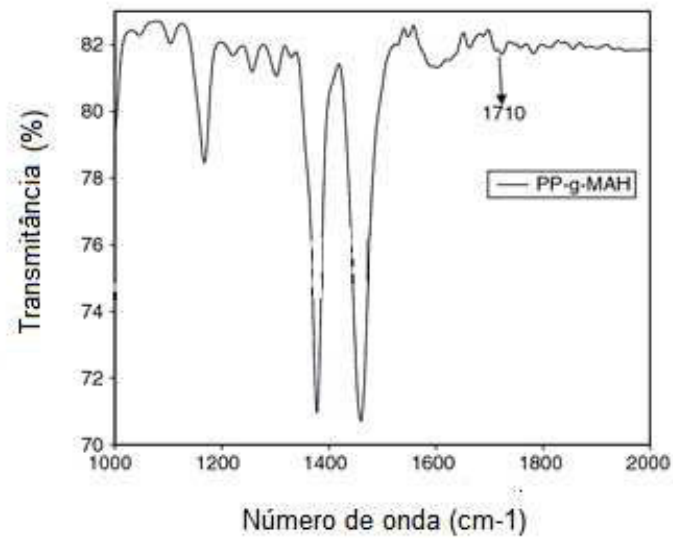


Figura 5.2: Espectro parcial de Infravermelho para o PP-*g*-MA

Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 5.3 a 5.17, sendo disponíveis os espectros individuais e a sobreposição dos espectros de amostras afins.

Nos espectros relativos aos diferentes copolímeros de PP (Figura 5.3 e 5.4), temos a presença de algumas bandas adicionais devido à presença de grupos funcionais gerados pela copolimerização com eteno. Algumas bandas aparecem replicadas (como um duplete ou triplete) ou com maior ou menor intensidade devido a efeitos de acoplamento de vibração.

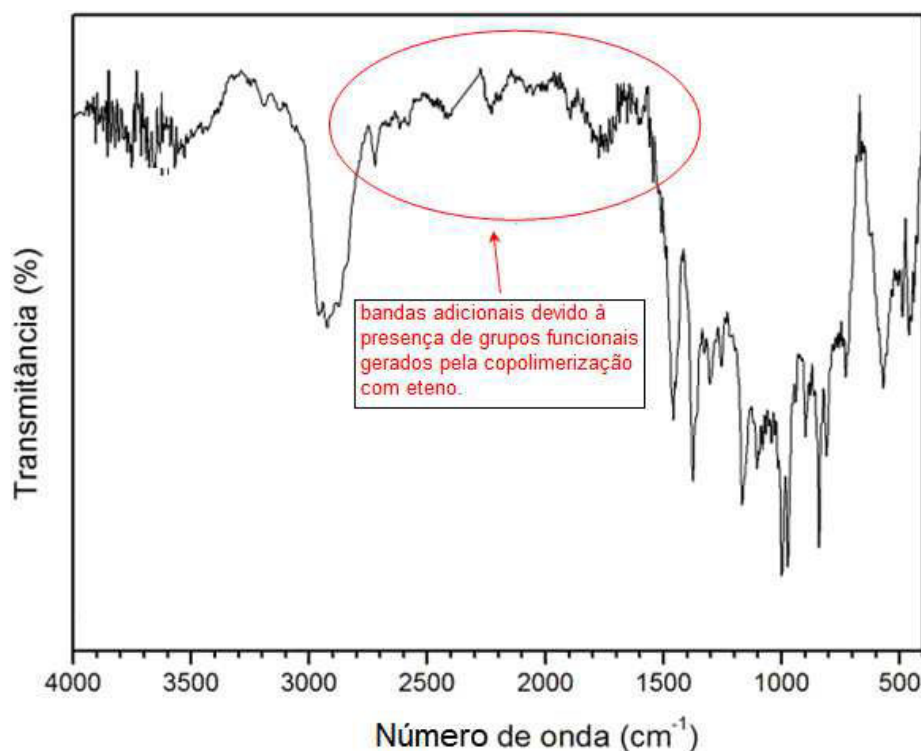


Figura 5.3: Espectro da amostra PPIF20 puro

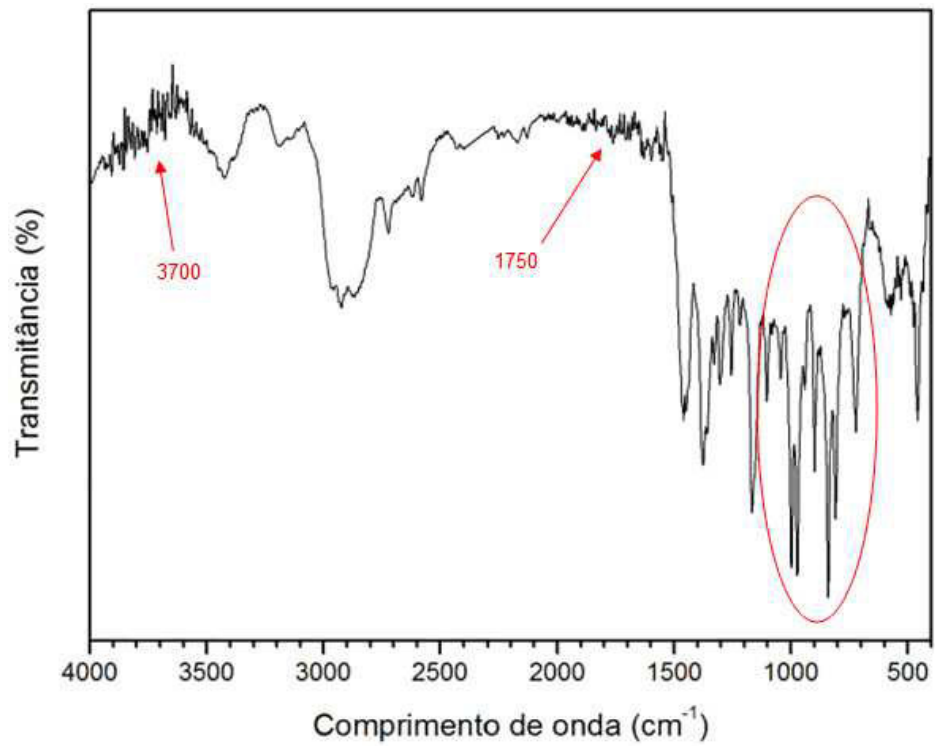


Figura 5.4: Espectro da amostra PPIF45 puro

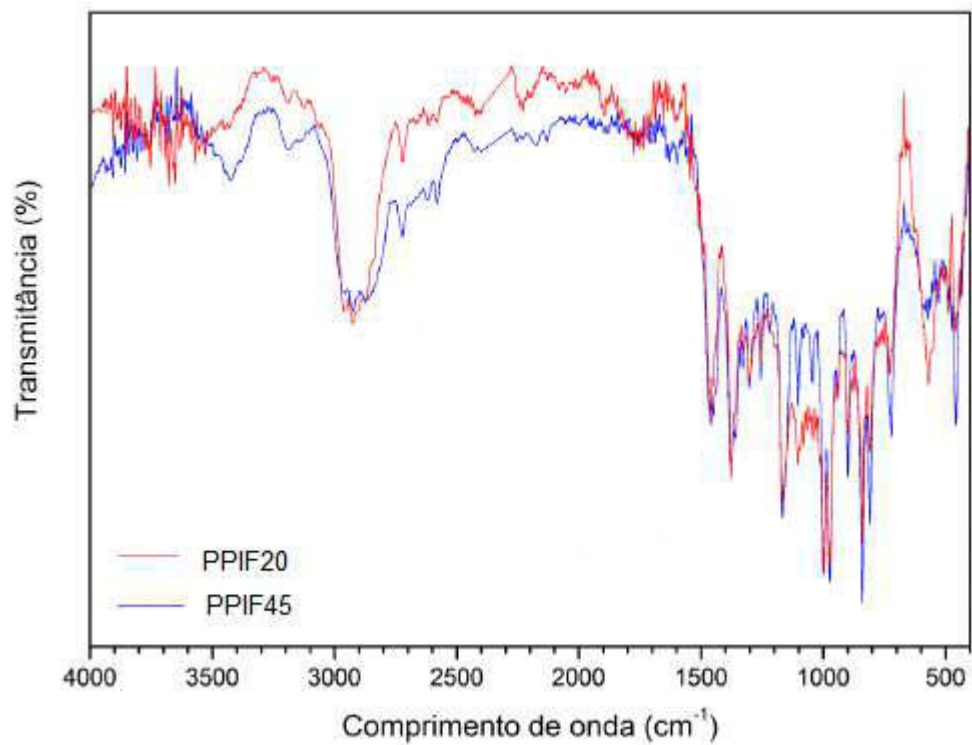


Figura 5.5: Comparação dos espectros das amostras de PP puro

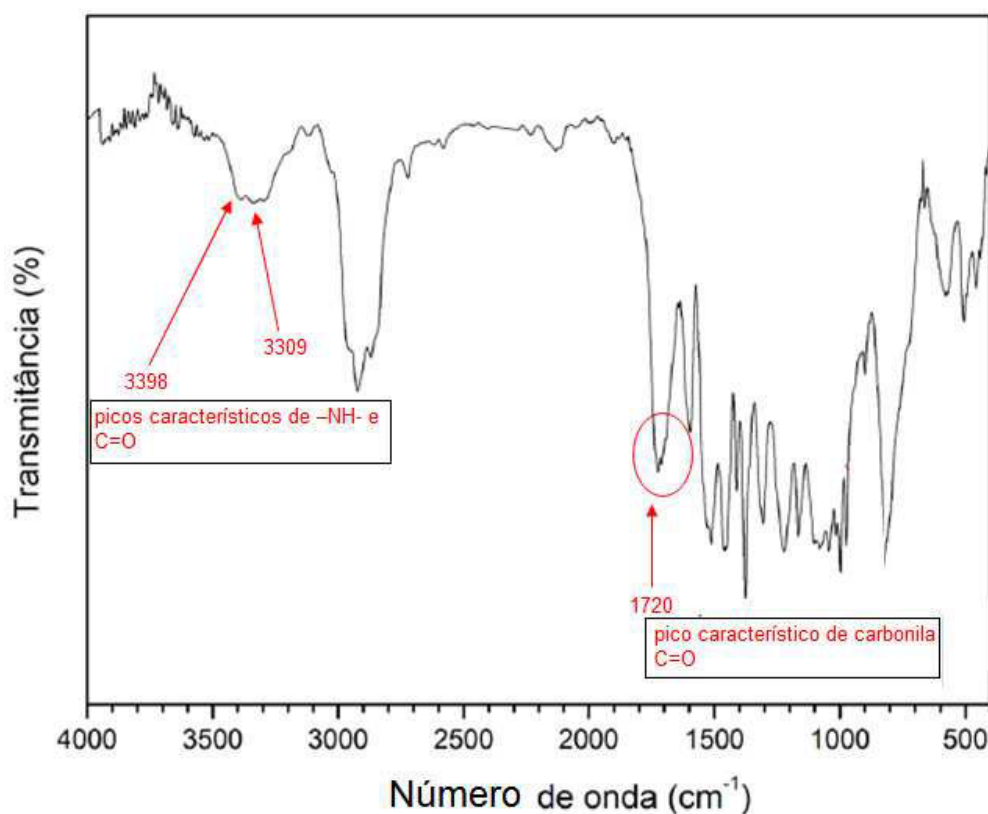


Figura 5.6: Espectro do composto de PPIF2020CC

No espectro da amostra compatibilizada, figura 5.6, a presença da banda de carbonila em 1720 cm⁻¹ indica que o anel do grupo anidrido do compatibilizante se abre formando um ácido dicarboxílico, conforme demonstrado na Figura 5.7, abaixo. A reação proposta é para o grupo anidrido e os finais de cada poliuretana (PUR).

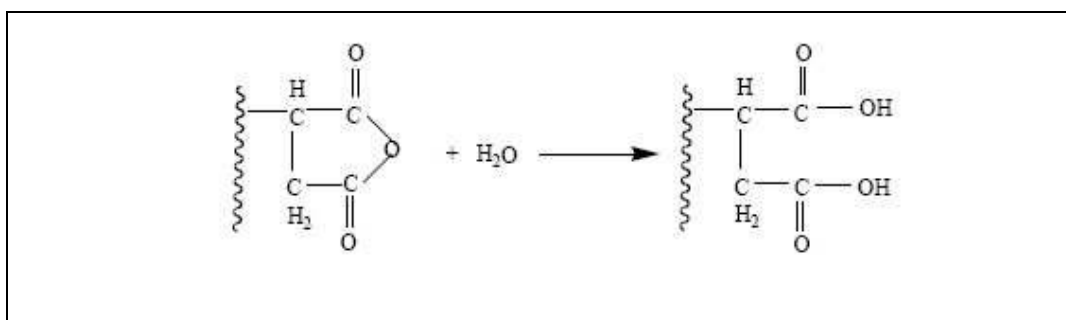


Figura 5.7: Abertura do anel do anidrido formando um ácido dicarboxílico

Espera-se que a reação de compatibilização forme uma estrutura amida, conforme apresentado na Figura 5.8, abaixo:

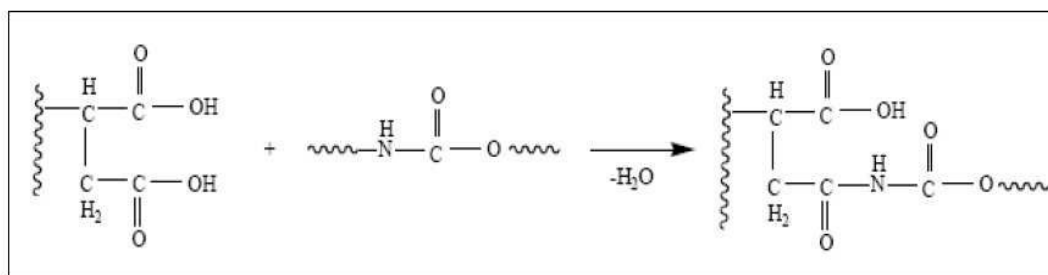


Figura 5.8: formação da ligação amida

Entretanto, ainda é possível que esta reação forme o grupo imida entre o N-H e o grupo carboxílico C=O(OH) conforme discutido por Becker et al.(2002).

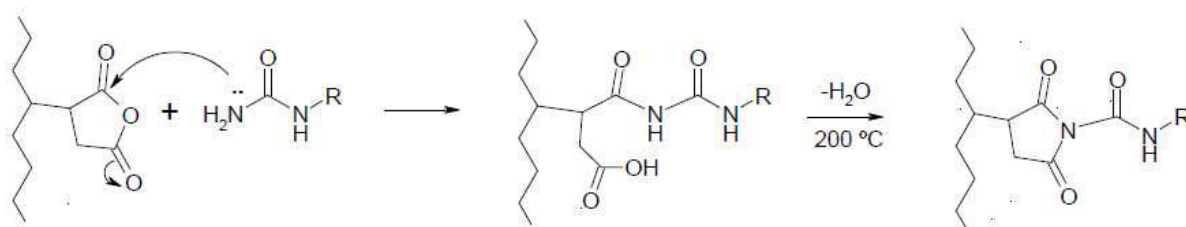


Figura 5.9: Formação da ligação imida [1]

No espectro relativo aos compostos onde se utilizou o PPIF20, figura 5.6, é possível observar o surgimento de bandas em 3398 e 3309 cm^{-1} , relativas às ligações intra e/ou intermolecular entre os grupos -NH- e C=O . A modificação do perfil da banda de carbonila, em 1720 cm^{-1} , indica a diminuição do acoplamento das vibrações dos grupos carbonila do ácido dicarboxílico, uma vez que uma das carbonilas formou o grupamento amida -C-C(O)-N(H)- , assim como a modificação do perfil das bandas 900 , 892 e 840 cm^{-1} mostram o deslocamento vibratório devido ao novo grupamento -CO-NH- da amida formada na reação entre o ácido dicarboxílico e a uretana. O desaparecimento das bandas 721 , 707 e 692 indica a diminuição da deformação angular fora do plano de grupos N-H, que diminui com a formação do produto de compatibilização.

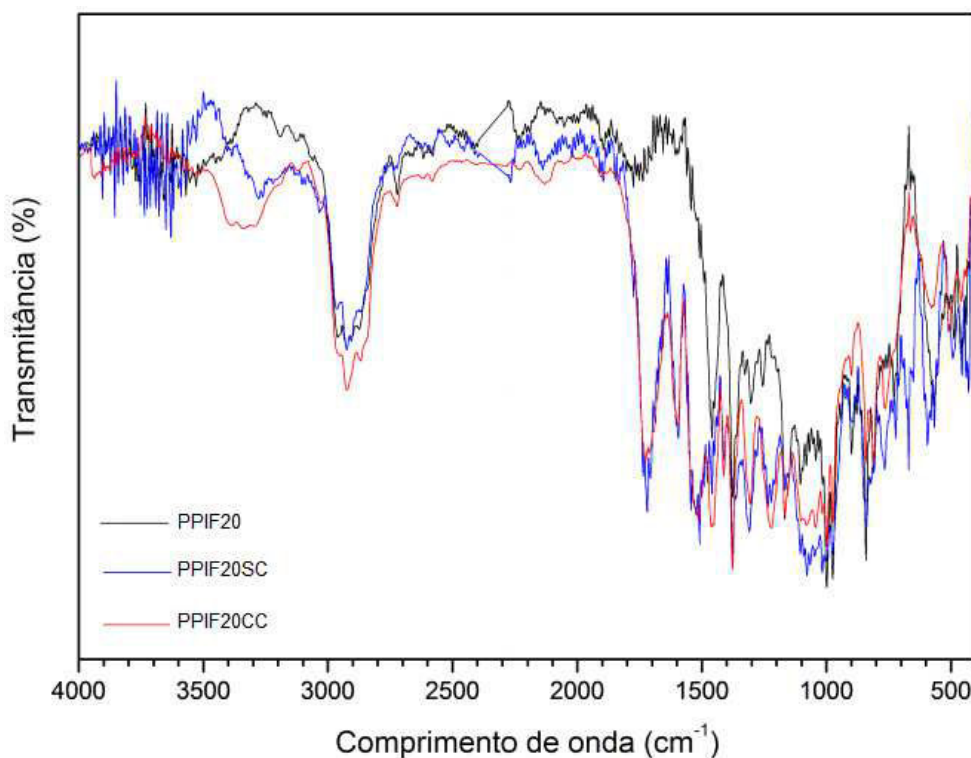


Figura 5.10: Sobreposição dos espectros das amostras contendo PPIF2020

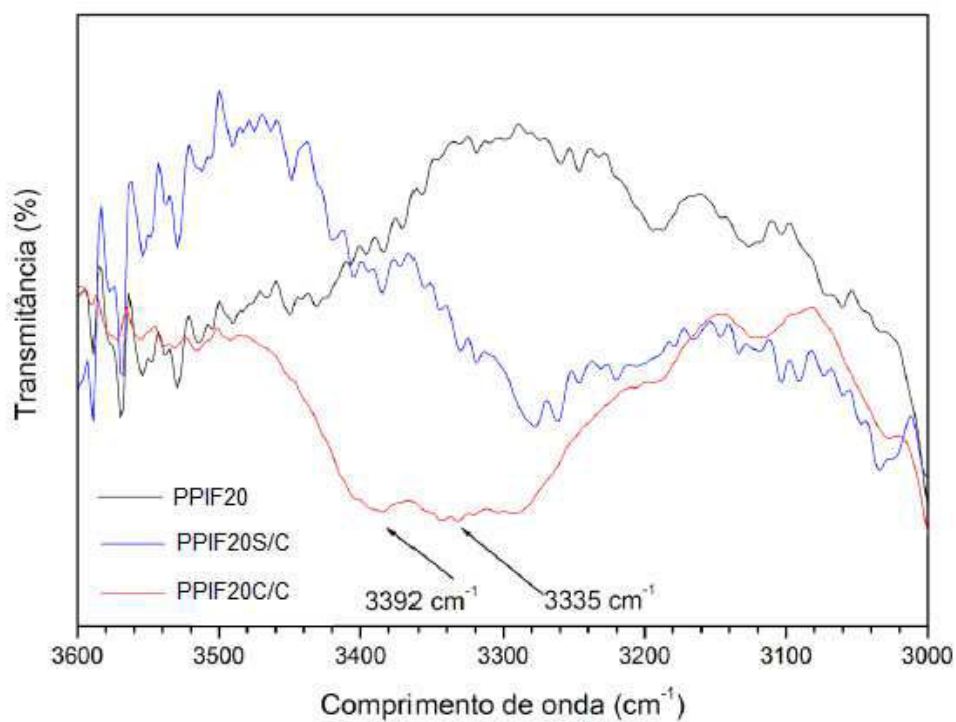


Figura 5.11: Detalhamento das bandas observadas através da ampliação dos espectros na faixa de 3000 a 3600 cm^{-1} das amostras contendo PPIF2030

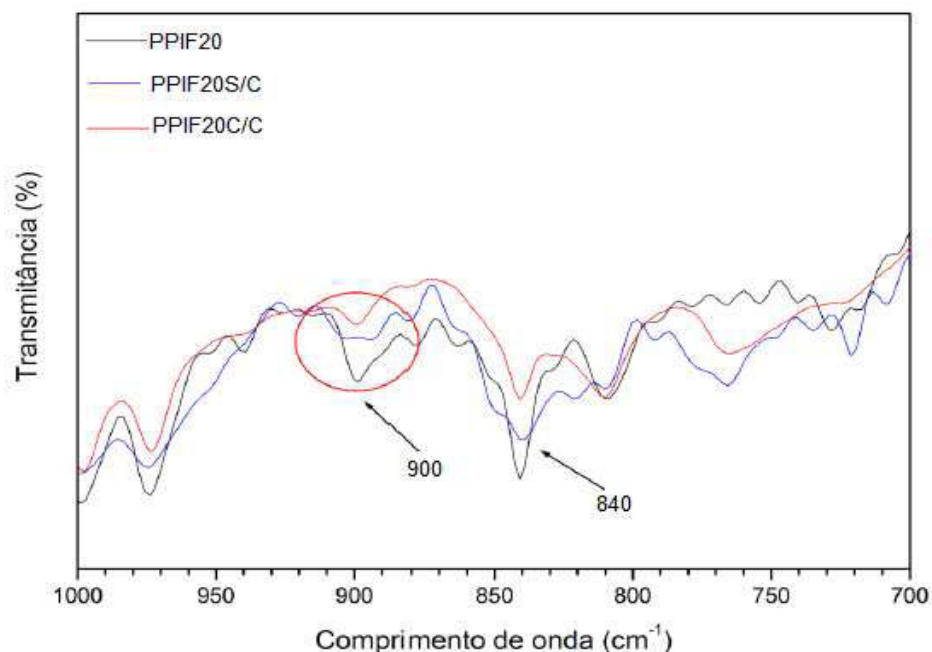


Figura 5.12: Detalhamento das bandas observadas através da ampliação dos espectros na faixa de 700 a 1000 cm^{-1} dos espectros das amostras contendo PPIF2040

No caso dos compostos com o copolímero de IF 45, observou-se apenas o surgimento de bandas em 3398, 3305 cm^{-1} , relativas às ligações intra e/ou intermolecular de grupos $-\text{NH}-$, e 620 e 607 cm^{-1} relativas ao grupo $-\text{CO}-\text{NH}-$ da amida, levemente deslocada para menores comprimentos de onda devido à proximidade da outra carbonila do diácido carboxílico.

Outras bandas de amida não localizadas provavelmente estão sobrepostas a outras bandas de vibração de ligações com nitrogênio, uma vez que a amostra é complexa neste sentido (já existem ligações deste tipo antes da compatibilização).

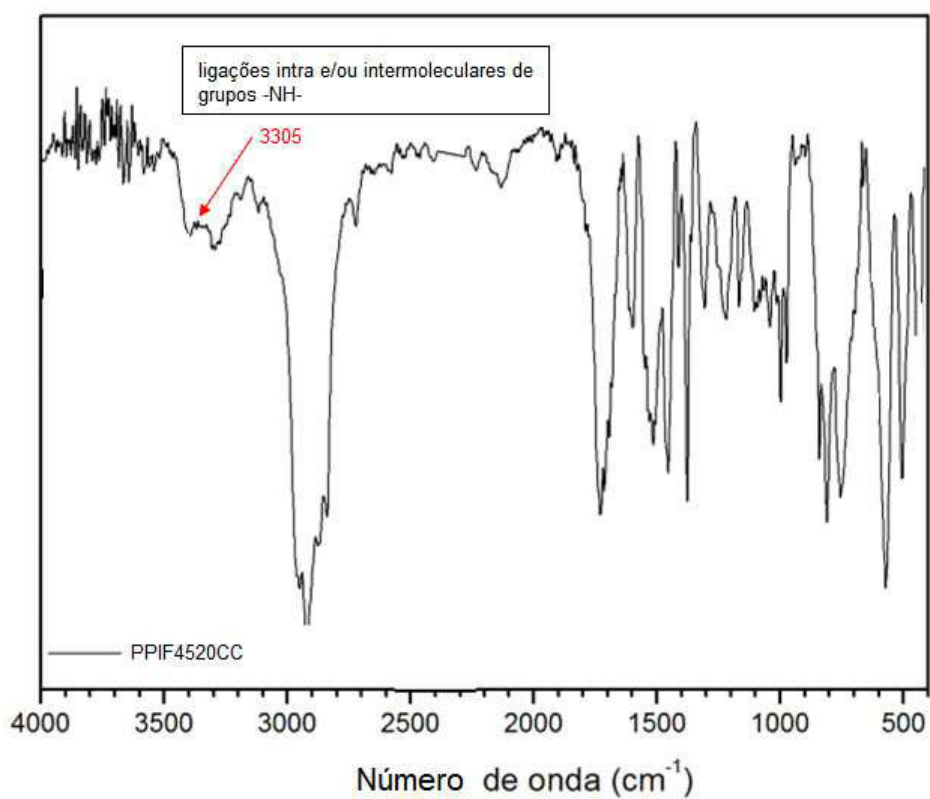


Figura 5.13: Espectro da amostra do composto de PPIF4520CC com compatibilizante PP-*g*-MA

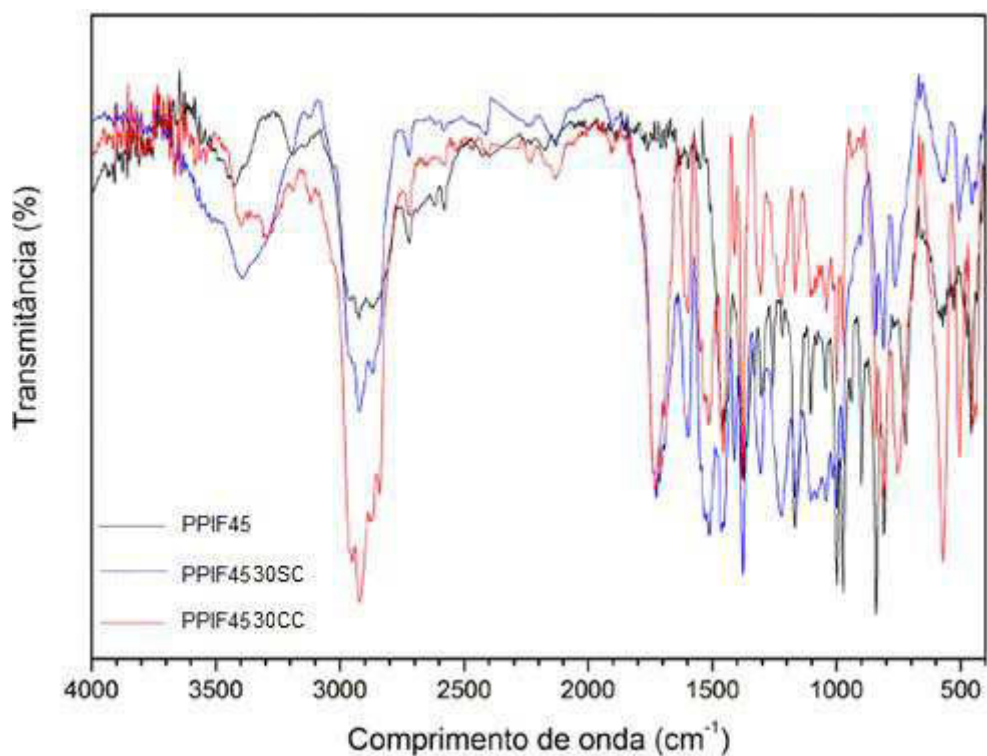


Figura 5.14: Sobreposição dos espectros das amostras contendo PPIF4530

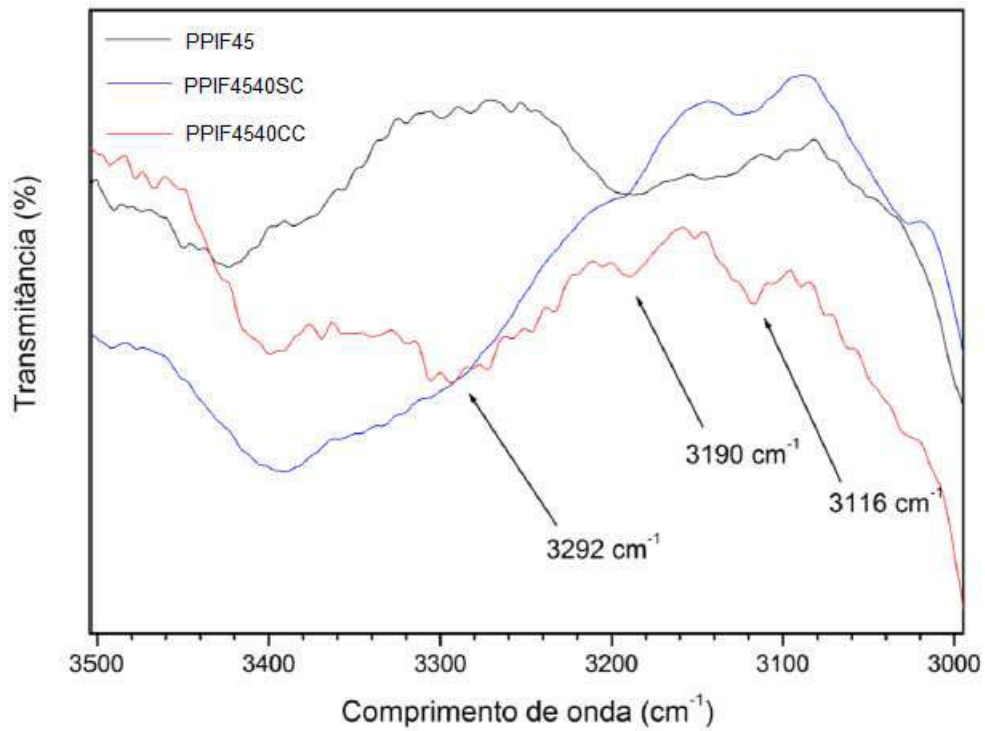


Figura 5.15: Aumento da sobreposição dos espectros das amostras contendo PPIF4540

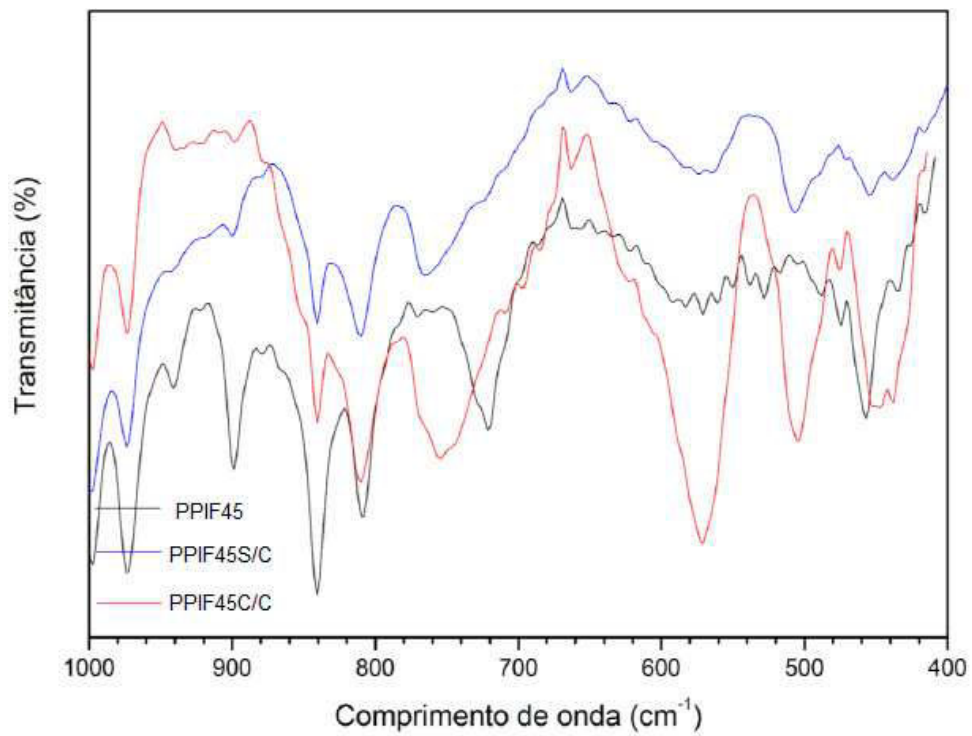


Figura 5.16: Aumento da sobreposição dos espectros das amostras contendo PPIF45

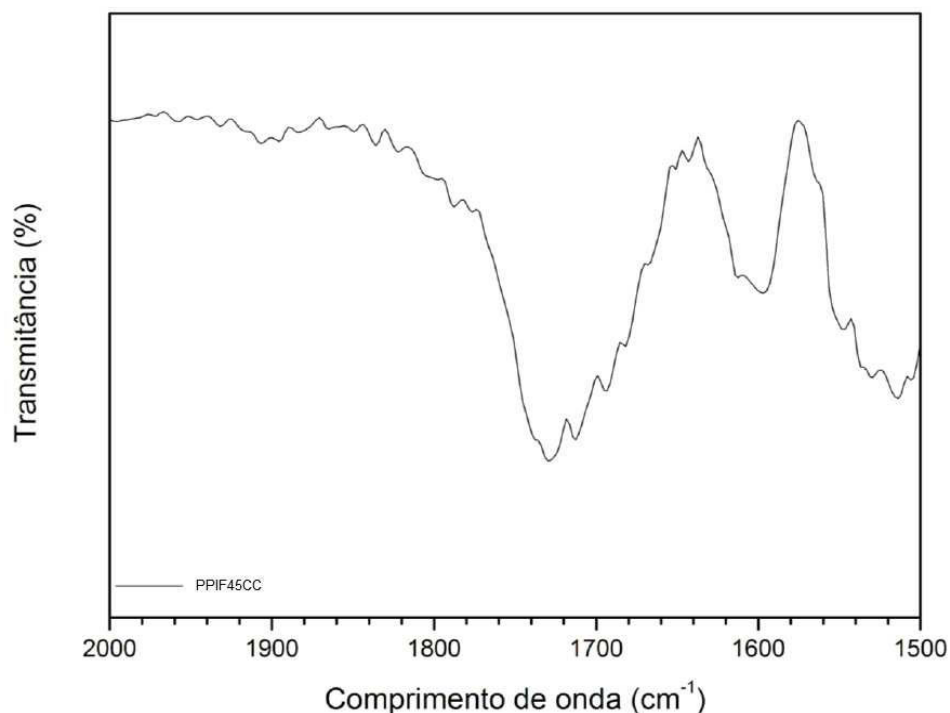


Figura 5.17: Aumento do espectro da amostra com PPIF450CC na região da absorção do grupo carbonila

5.2. Avaliação Granulométrica do PUR

Com o objetivo de se estimar a dimensão do tamanho da partícula, foi realizado do teste de granulometria utilizando uma peneira vibratória.

A peneira vibratória utilizada possuía peneiras com diferentes diâmetros de abertura:

1,19 mm – 16 mesh

1,00 mm – 18 mesh

0,30 mm – 50 mesh

0,21 mm – 70 mesh

Dessa forma pode-se observar que mais de 90% do PUR está com tamanho de partícula aproximado entre 0,3 e 1mm de 0,30mm. Seriam necessárias outras peneiras com diâmetros entre este intervalo para checar com maior precisão a granulometria do PUR.

Na figura 5.18 é possível visualizar as micrografias de PUR onde é

possível se ter uma dimensão do tamanho da partícula

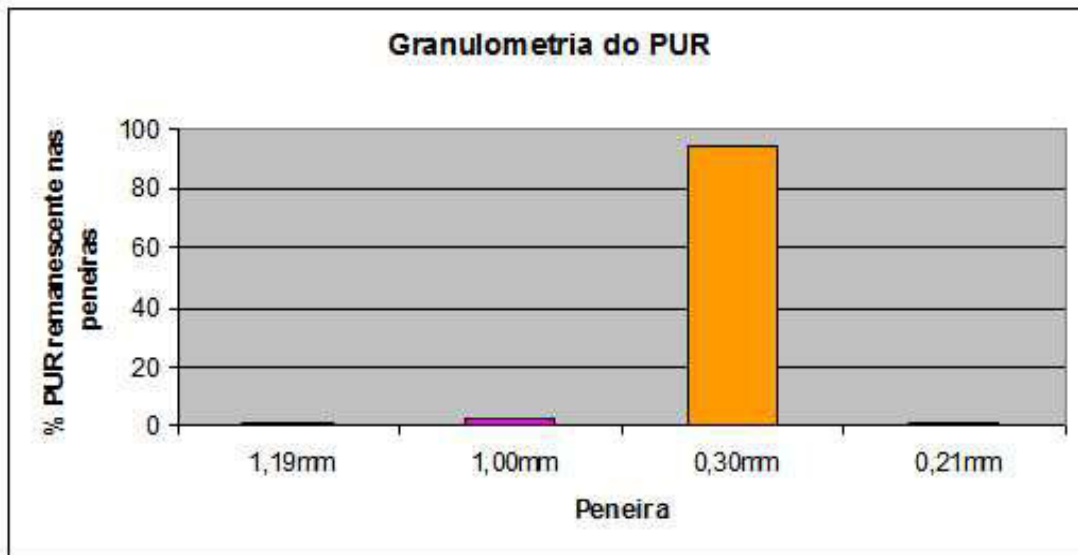
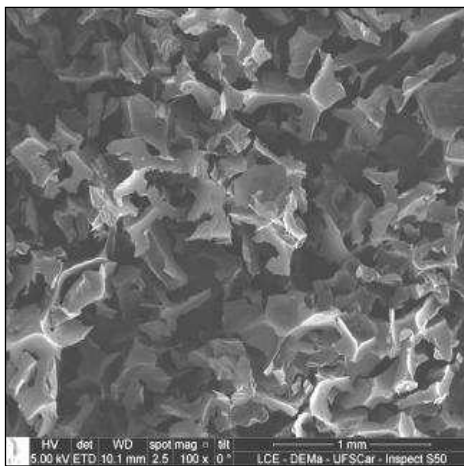
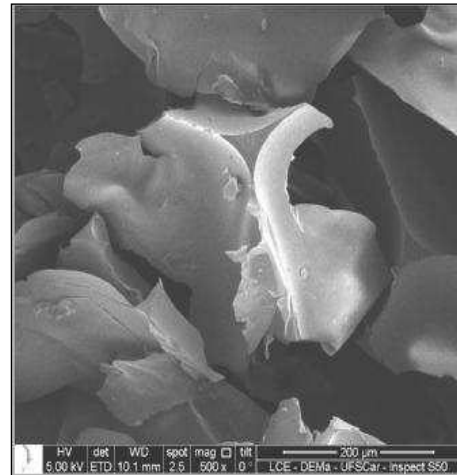


Figura 5.18: Classificação granulométrica do PUR



(a)



(b)

Figura 5.19. Aspecto geral da espuma rígida de poliuretano em pó (PUR) com diferentes aumentos: a) 100x; b) 500x.

5.3. Avaliação da Porosidade dos compostos de PP copolímeros/PUR/PP-g-MA

Com o objetivo de verificar a existência ou não de vazios nos compostos foi feita a avaliação da porosidade dos mesmos conforme abaixo:

$$\phi_v = 1 - \rho_{cr} \left[\frac{W_{PUR}}{\rho_{PU}} + \frac{W_{PP}}{\rho_{PP}} + \frac{W_{PP-MA}}{\rho_{PP-MA}} \right]$$

Onde:

M_{PUR} = massa de PU

M_{PP} = massa de PP

$M_{PP-g-MA}$ = massa de PP-g-MA

M_{Total} = massa do composto

ρ_{PU} = densidade do PU não espumado

ρ_{PP} = densidade do PP

$\rho_{PP-g-MA}$ = densidade do PP-g-MA

ρ_{ar} = densidade dos compostos medida experimentalmente

ϕ_v = fração de vazios em volume

$\rho_{PP CP141} = 0,9 \text{ g/cm}^3$

$\rho_{PP CP241} = 0,9 \text{ g/cm}^3$

$\rho_{PP PU} = 1,2 \text{ g/cm}^3$

$\rho_{PP-g-MA CP141} = 0,9 \text{ g/cm}^3$

Os resultados de densidade dos compostos foram obtidos conforme resultados da tabela 5.2:

Tabela 5.2: Densidade dos Compostos

Compostos PP IF 45	Densidade (g/cm ³)	Compostos PP IF20	Densidade (g/cm ³)
20% S/C	0,9380	20% S/C	0,9445
20% C/C	0,9320	20% C/C	0,9405
30% S/C	0,9720	30% S/C	0,9655
30% C/C	0,9505	30% C/C	0,9475
40% S/C	0,9880	40% S/C	0,9605
40% C/C	0,9900	40% C/C	0,9905

A partir dos dados de densidade, foi calculada a porosidade dos compostos e os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.3:

Tabela 5.3: Valores de porosidade para os compostos de PPIF20 e PPIF45 com diversas composições, não compatibilizadas e compatibilizadas com PP-g-MA.

Compostos PP IF 20	Valores de Porosidade	Compostos PP IF 45	Valores de Porosidade
20% S/C	0,003	20% S/C	0,010
20% C/C	0,002	20% C/C	0,011
30% S/C	0,008	30% S/C	0,001
30% C/C	0,021	30% C/C	0,018
40% S/C	0,040	40% S/C	0,012
40% C/C	0,004	40% C/C	0,005

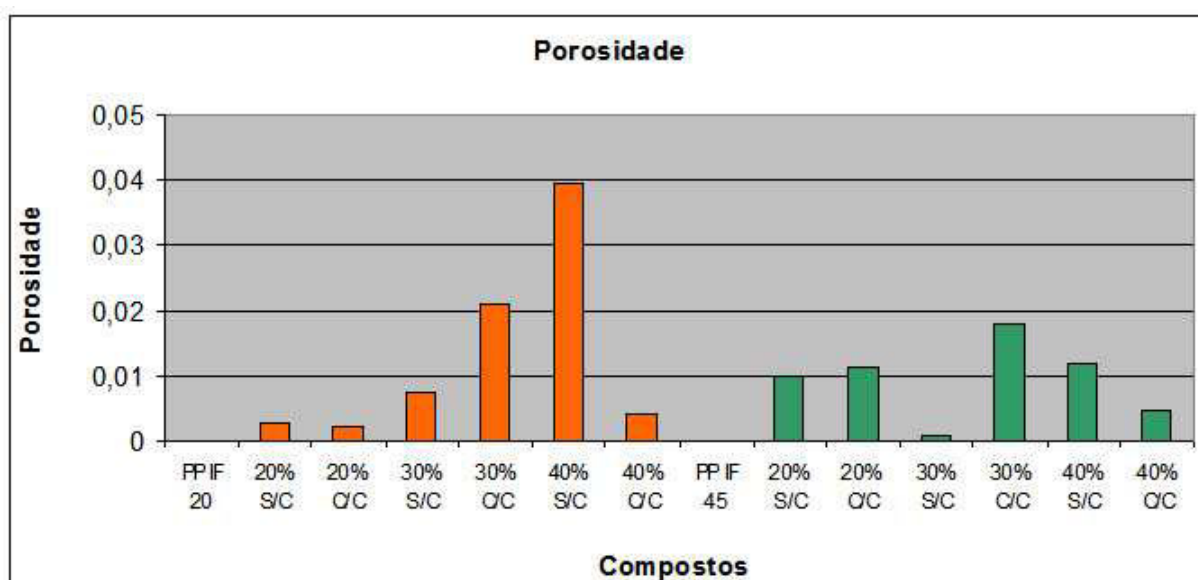


Figura 5.20: Porosidade dos Compostos de PPIF20 e PPIF45 com e sem

agente compatibilizante PP-*g*-MA

Dessa forma foi possível verificar que existe a presença de poros nos compostos com ou sem compatibilizante. Esta porosidade pode ser encontrada em maior ou menor grau e, dessa forma, a presença destes poros irá influenciar diretamente nas propriedades mecânicas dos compostos e na viabilidade da utilização do composto em seu mercado de aplicação.

Para o PPIF20, os compostos com 30% e 40% de PUR apresentaram maior porosidade que os demais compostos independentemente da utilização do agente compatibilizante. Essa diferença é bem significativa quando comparada com os compostos de PPIF45 que apresentaram baixíssimos resultados de porosidade quando comparados ao PPIF20. Este resultado, entretanto, já era esperado devido à reologia do PPIF45; como este copolímero possui uma viscosidade mais baixa que o PPIF20, ele incorpora mais facilmente a carga rígida independente da utilização ou não do PP-*g*-MA, logo se espera de fato uma menor porosidade para os compostos preparados a partir do PPIF45.

5.4. Análise da microestrutura dos compostos PPcopolímeros/PUR

5.4.1. Análise das amostras observadas por MEV através de EDS (Energy Dispersive X-Ray Scattering)

Conforme foi observado nas micrografias de superfície dos corpos de prova dos compostos, podem-se visualizar duas áreas bem distintas uma da outra na imagem, que identificamos como A e B conforme figura abaixo:

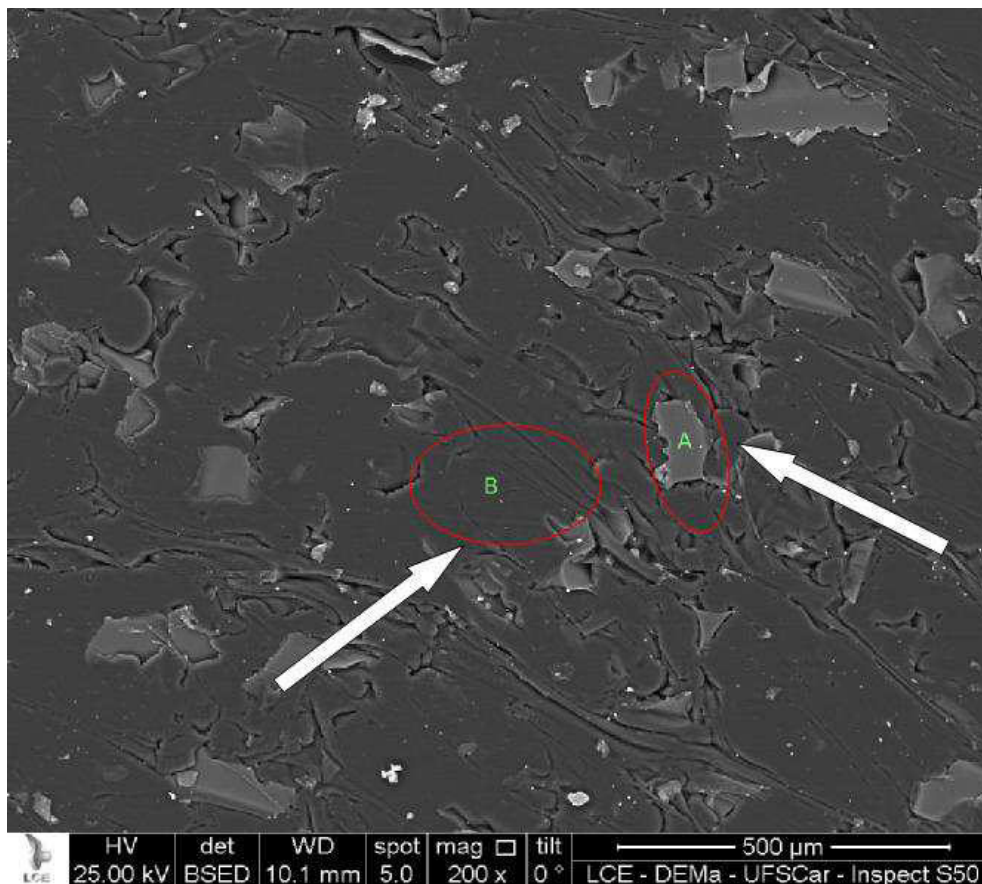


Figura 5.21 – Vista da superfície do composto PPIF4530SC com aumento de 200x.

Com o objetivo de se identificar os elementos correspondentes a essas áreas, foi realizada a microanálise através de EDS ou EDX (Energy Dispersive X-Ray Scattering). Os resultados obtidos indicam que para A observa-se os elementos de carbono, oxigênio e nitrogênio em maiores concentrações em massa (%wt) e atômica (at%) respectivamente. Este último parâmetro representa melhor a composição da região analisada. Por exemplo, na figura a seguir o espectro mostra picos do elemento cloro, porém sua porcentagem atômica (at%) é quase nula na tabela abaixo do espectrograma, indicando sua inexistência na amostra a não ser como contaminação. Dessa forma, pode-se afirmar que a área identificada como área A corresponde ao componente PUR. Para a área B observa-se grande concentração do elemento carbono identificando assim a área B como essencialmente a matriz polimérica de PP.

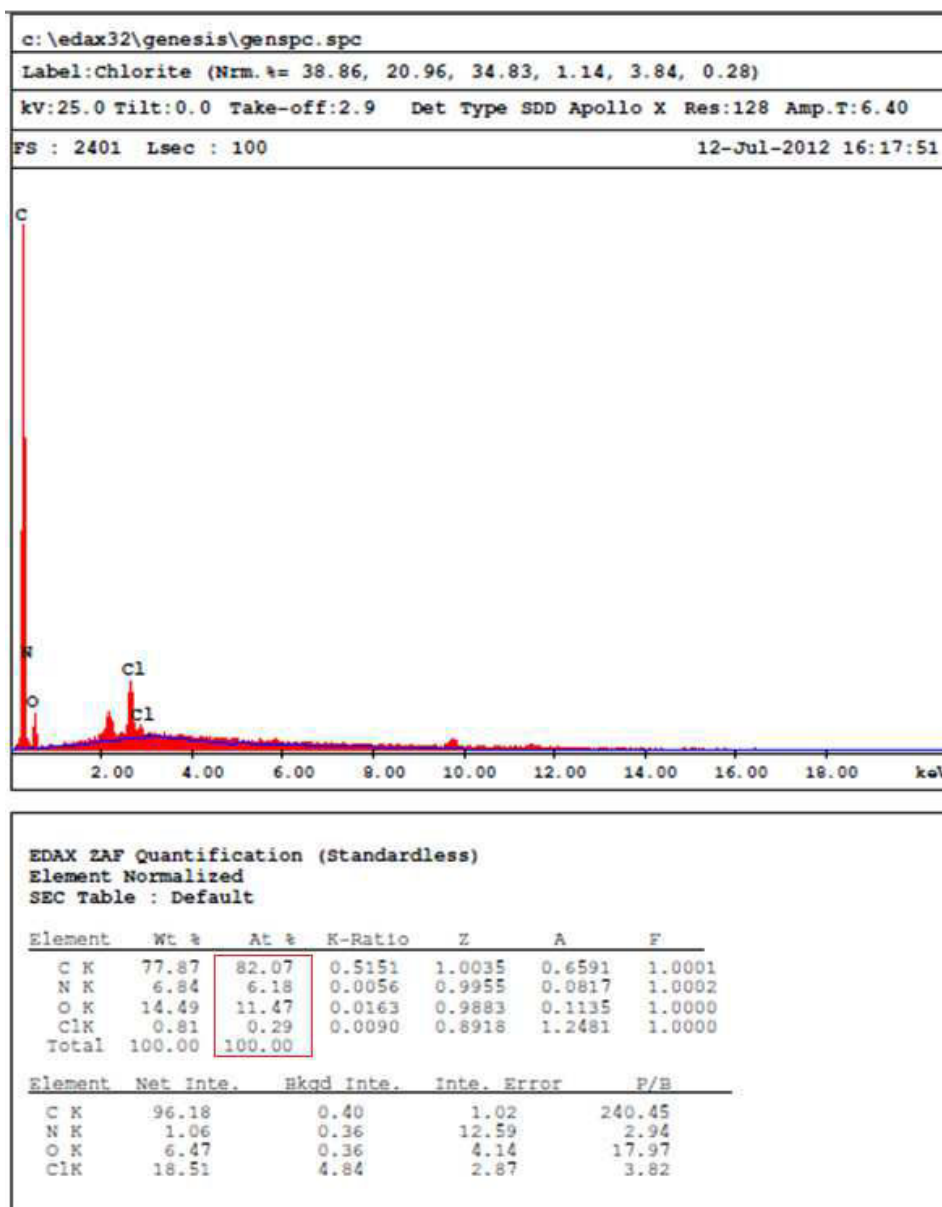


Figura 5.22 – Microanálise da região A observada na figura 5.21.

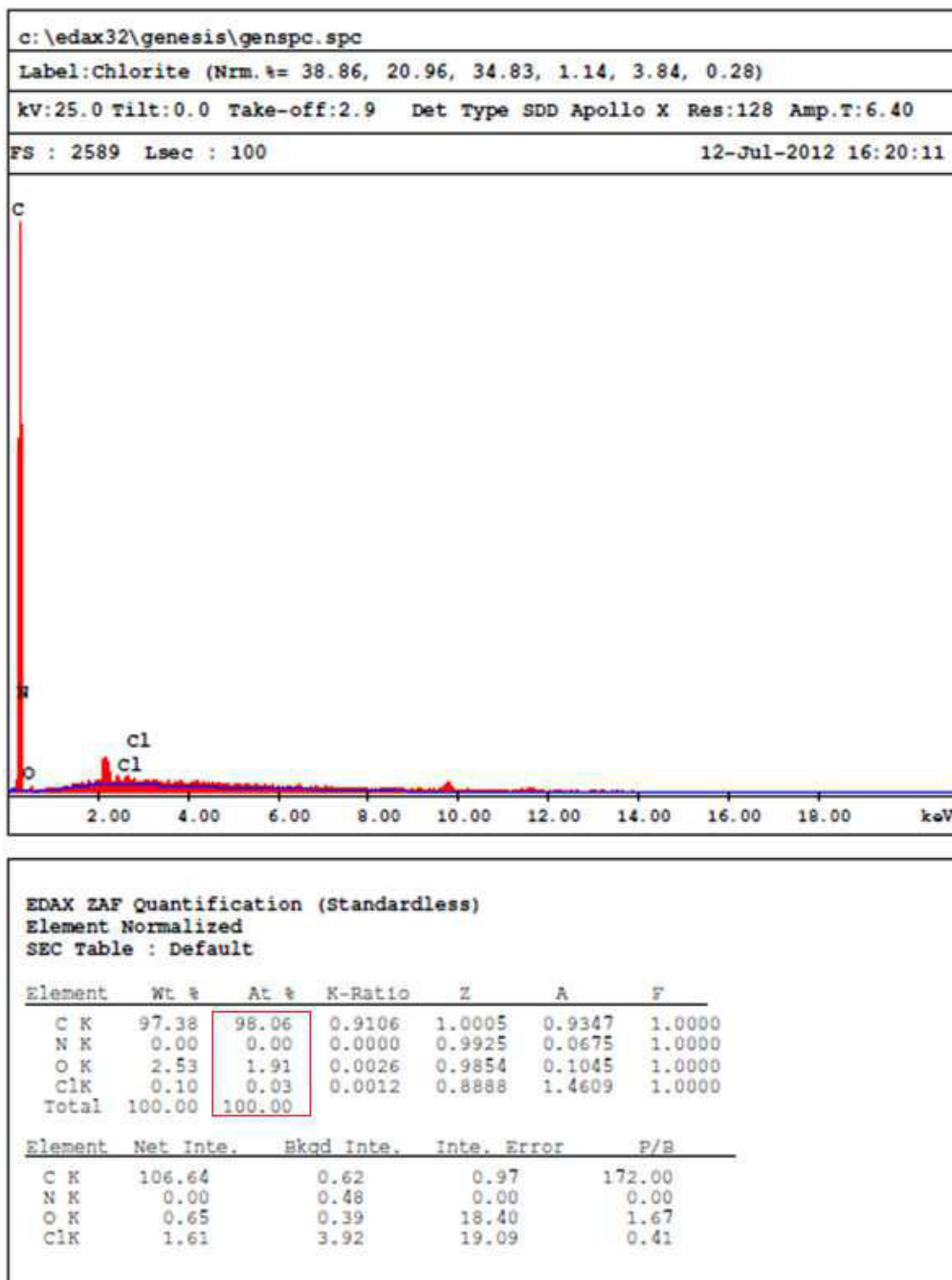


Figura 5.23 – Microanálise da região B observada na figura 5.21.

Foram observados comportamentos semelhantes para as áreas A e B para as demais amostras dos compostos.

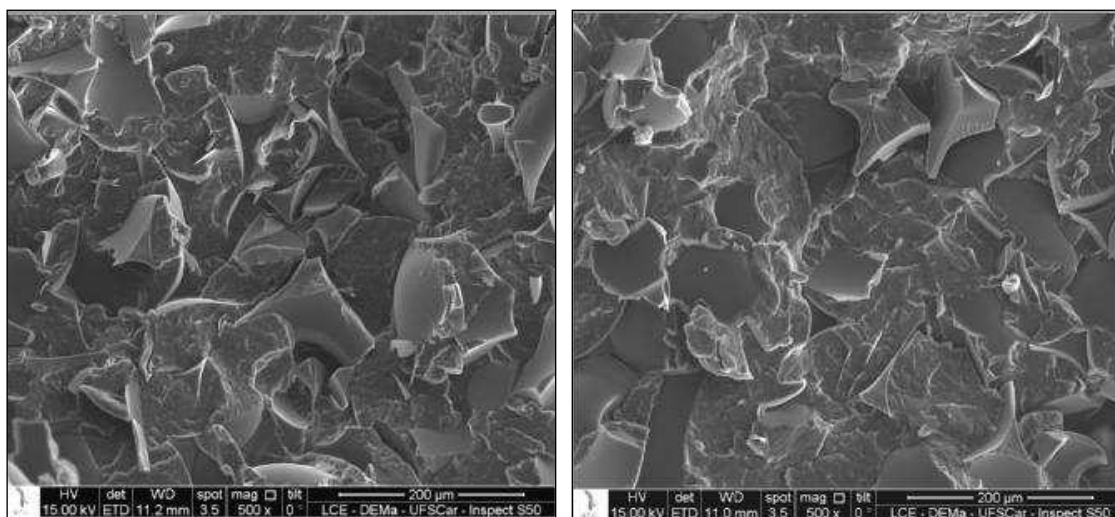
5.4.2. Análise da microestrutura dos Compostos PP/PUR

As amostras de compostos foram observadas por MEV, sendo que

foram analisadas imagens obtidas a partir de corpos de prova injetados crio-fraturados e corpos de prova injetados crio-fraturados após serem submetidos a 60% do valor de tensão na ruptura, para que fosse possível analisar também a região interfacial sob deformação de cada amostra.

As superfícies crio-fraturadas foram analisadas em vários aumentos e através de diferentes regiões, visando avaliação da interface PUR-matriz-PP, dispersão das partículas do PUR, comportamento da interface sob tensão, entre outros.

Na figura 5.24 foi possível verificar a microestrutura das amostras crio-fraturadas a base de PPIF45, a saber, PPIF4520SC e PPIF4520CC.



(a)

(b)

Figura 5.24 – Vista das amostras crio-fraturadas do composto de PPIF45/PUR (a) PPIF4520SC e (b) PPIF4520CC em diferentes partes do corpo de prova sob aumento de 500x.

Para os compostos de PPIF4520SC observou-se a presença de vazios. A presença destes contribui para a porosidade do composto como se pode verificar através dos resultados de porosidade apresentados na tabela 4.10. Na figura 5.24 da micrografia de superfície mostrada acima, embora se tenha observado que a superfície não esteja completamente lisa, a mesma apresentou uma boa uniformidade o que indica que há uma boa interação entre

os componentes, ou seja, uma boa molhabilidade da superfície das partículas de PUR pela resina.

Já para os compostos compatibilizados, ainda que tenha sido possível verificar a presença de vazios, esses vazios apareceram de forma mais distribuída na amostra se comparada com as amostras sem compatibilizante. Esse comportamento se deve a presença do compatibilizante, pois o PP-g-MA aumentou a molhabilidade entre os componentes e promoveu uma maior interação entre eles diminuindo assim os vazios presentes. Entretanto, apesar disso, o valor medido de porosidade se apresentou similar ao valor do composto sem o compatibilizante.

Sobre o aspecto da superfície, observa-se a presença de pequenas partículas de PUR o que representa um material não muito homogêneo, entretanto bem distribuído e sem a presença de vazios.

Na figura 5.25 foi possível verificar a vista geral das amostras crio-fraturadas sob aumento de 500x para os compostos a base de PPIF45, a saber, PPIF4530SC e PPIF4530CC.

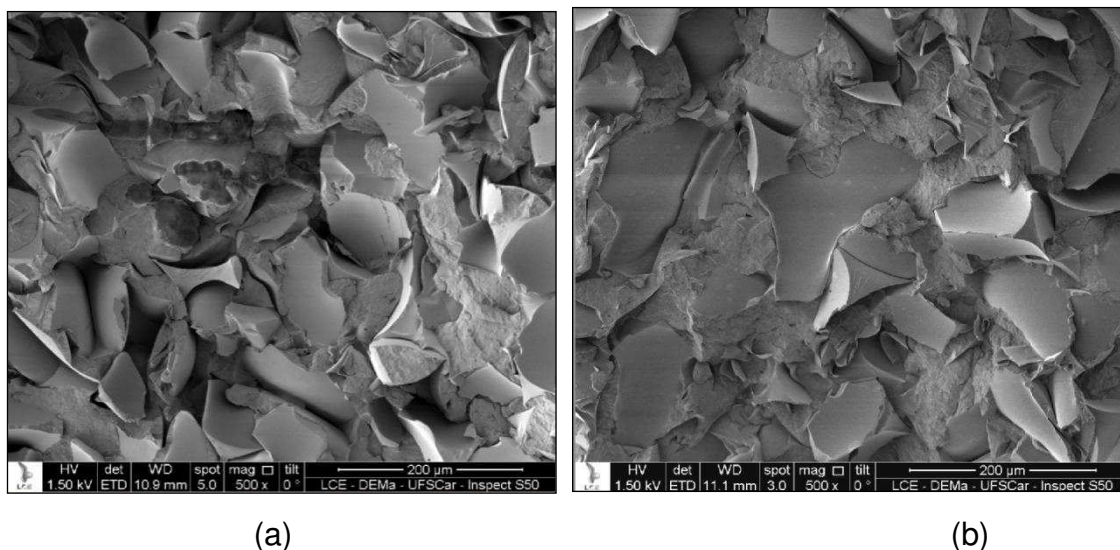


Figura 5.25 – Aspecto geral das amostras crio-fraturadas do composto de PPIF45/PUR (a) PPIF4530SC e (b) PPIF4530CC em diferentes regiões do corpo de prova sob aumento de 500x

Para todas as micrografias se pode observar, em geral, uma boa dispersão das partículas do PUR na matriz polimérica de PP. A matriz, que apresenta um aspecto superficial mais rugoso, e as partículas de PUR, com superfície mais lisa estão bem distribuídos e se observa homogeneidade na mistura.

Para o PPIF4530SC, embora tenha sido observado uma boa dispersão e homogeneidade do composto, quando houve a adição do agente compatibilizante (PP-g-MA) se observou uma maior distribuição das partículas e homogeneidade entre os componentes. Houve uma maior molhabilidade nos compostos compatibilizados do que nos compostos não compatibilizados.

Na figura 5.26 foi possível verificar a vista geral da superfície das amostras sob aumento de 500x para os compostos a base de PPIF45, a saber, PPIF4540SC e PPIF4540CC.

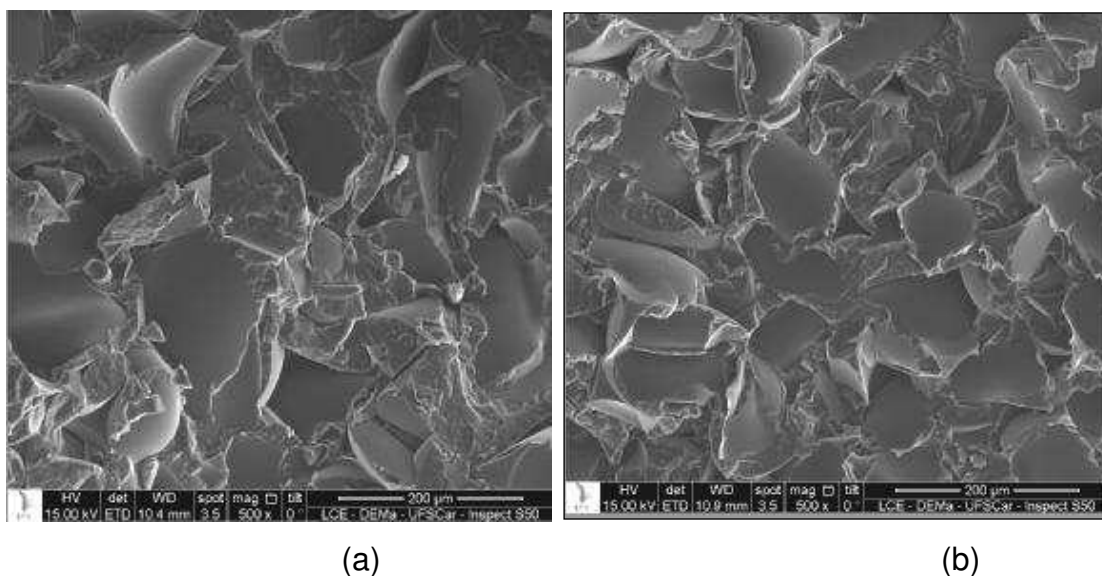


Figura 5.26 – Vista das amostras crio-fraturadas dos compostos de PPIF45/PUR (a) PPIF4540SC e (b) PPIF4540CC em diferentes partes do corpo de prova sob aumento de 500x.

Na figura 5.26(a) embora tenha sido possível observar a presença de poucos vazios no composto, a presença destes vazios é quantificada através da porosidade no material.

Já para os compostos com microestruturas apresentadas na figura 5.26 (b) observa-se uma presença ainda menor de vazios quando comparado à parte (a), ou seja, a presença de poucos vazios é resultado de uma menor porosidade do composto, resultado que já era esperado de acordo com os valores obtidos através da porosidade medida. Dessa forma, pode-se observar que o compatibilizante ajudou a promover uma maior molhabilidade entre os componentes aumentando a adesividade entre eles e diminuindo a formação de vazios.

Na figura 5.27 foi possível verificar a vista geral das amostras crio-fraturadas sob aumento de 500x para os compostos a base de PPIF20, a saber, PPIF2020SC e PPIF2020CC.

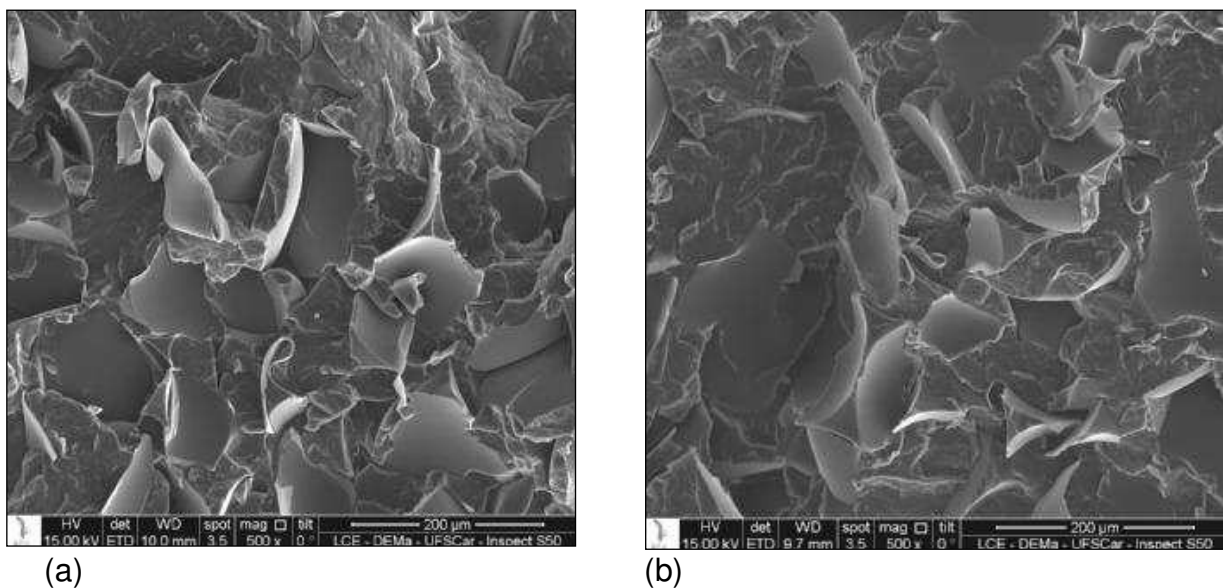


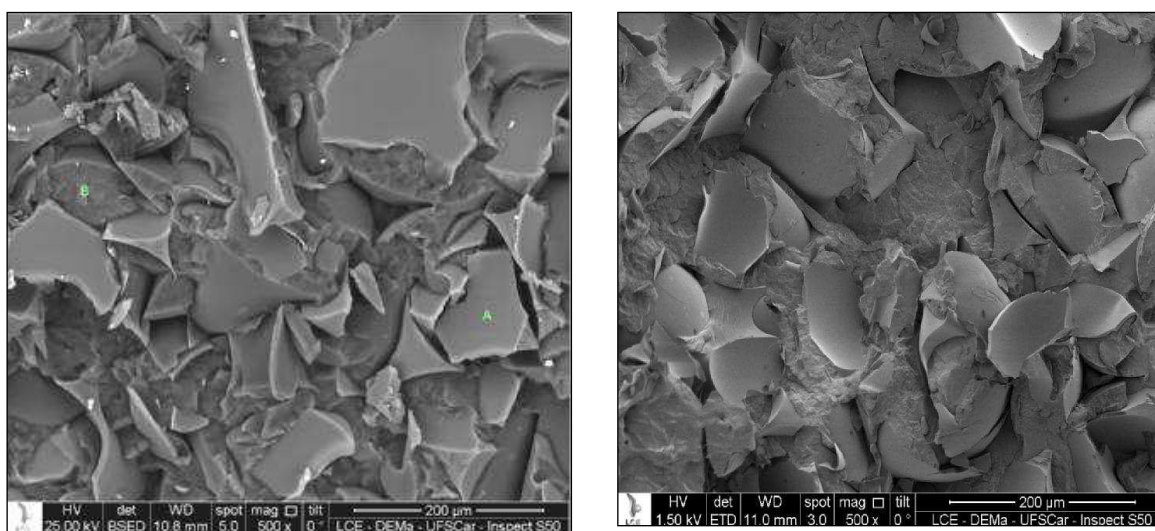
Figura 5.27 – Vista das amostras crio-fraturadas do composto de PPIF20/PUR (a) PPIF2020SC e (b) PPIF2020CC em diferentes partes do corpo de prova sob aumento de 500x.

Pode-se observar a presença de poucos e pequenos vazios no composto de PPIF2020SC como mostra figura 5.27(a) acima. Embora se possa notar uma boa distribuição dos componentes da mistura, observa-se uma baixa molhabilidade, baixa interação entre eles.

Para os compostos compatibilizados, figura 5.27(b), observa-se uma interação muito maior entre os componentes da mistura, uma menor presença de vazios devido a uma menor porosidade do composto, o que já era esperado de acordo com o resultado de porosidade realizado anteriormente.

Uma maior molhabilidade entre os componentes também pode ser verificada podendo-se notar uma grande homogeneidade e interação entre eles. Dessa forma, observamos que o compatibilizante ajudou a promover uma maior adesividade entre os componentes diminuindo a formação de vazios.

Na figura 5.28 foi possível verificar a vista geral das amostras crio-fraturadas sob aumento de 500x para os compostos a base de PPIF20, a saber, PPIF2030SC e PPIF2030CC.



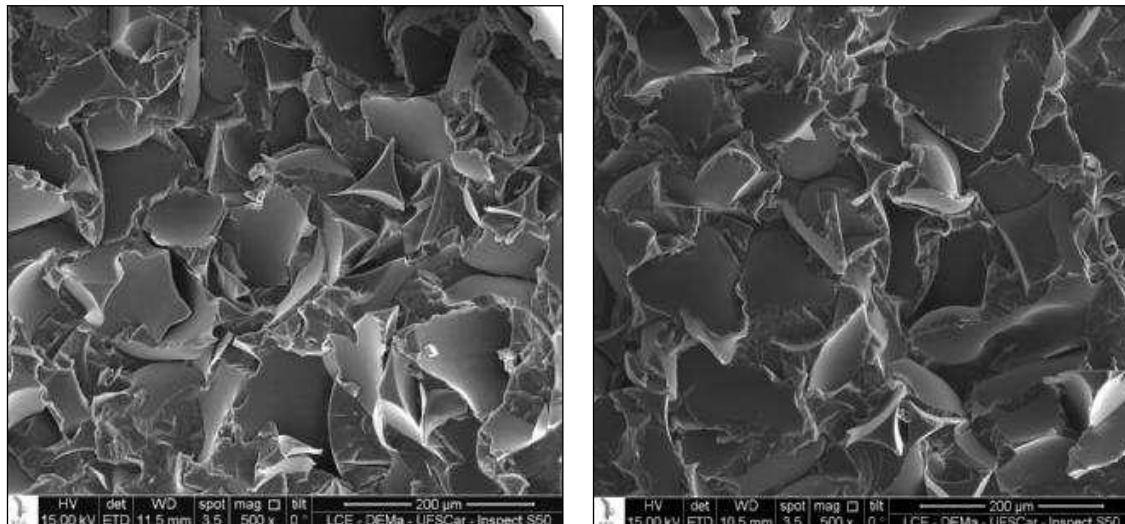
(a)

(b)

Figura 5.28 – Vista das amostras crio-fraturadas do composto de PPIF20/PUR (a) PPIF2030SC e (b) PPIF2030CC em diferentes partes do corpo de prova sob aumento de 500x.

Na figura 5.28, partes (a) e (b) pode-se observar em (a) uma matriz mais aglomerada, porém com boa distribuição. Já em (b) observa-se uma menor aglomeração de partículas, maior homogeneidade, melhor distribuição e interação entre os componentes.

Na figura 5.29 foi possível verificar a vista geral das amostras crio-fraturadas sob aumento de 500x para os compostos a base de PPIF20, a saber, PPIF2040SC e PPIF2040CC.



(a)

(b)

Figura 5.29. Vista geral da superfície das amostras do composto de PPIF20/PUR (a) PPIF2040SC e (b) PPIF2040CC sob aumento de 500x em diferentes partes do corpo de prova.

Foi observada uma melhora significativa na dispersão das partículas e uma menor presença de poros nos compostos de PPIF2040CC quando comparados com o mesmo composto sem o compatibilizante. Embora, em geral, ambos os compostos tenham apresentado bom aspecto, boa distribuição das partículas, boa homogeneidade e baixa presença de poros. Novamente uma maior molhabilidade pode ser observada para o PPIF2040CC devido à utilização do agente compatibilizante que atuou no composto promovendo maior adesão entre os componentes.

Em geral, todas as micrografias apresentaram uma boa distribuição e dispersão dos componentes entre si em maior ou menor grau, independentemente das quantidades de PUR adicionadas e da utilização ou não do agente compatibilizante. A presença de vazios foi observada em todas as composições, entretanto pode-se observar que os compostos

compatibilizados com PP-*g*-MA apresentaram um aspecto melhor quanto à aparência, distribuição dos componentes na mistura e compostos mais homogêneos.

5.5. Avaliação das Propriedades Mecânicas sob Tração das amostras

Com o objetivo de verificar o comportamento mecânico sobre tração dos PPs copolímeros e de seus compostos com PUR, foram obtidas curvas de Tensão versus Deformação conforme figuras apresentadas a seguir:

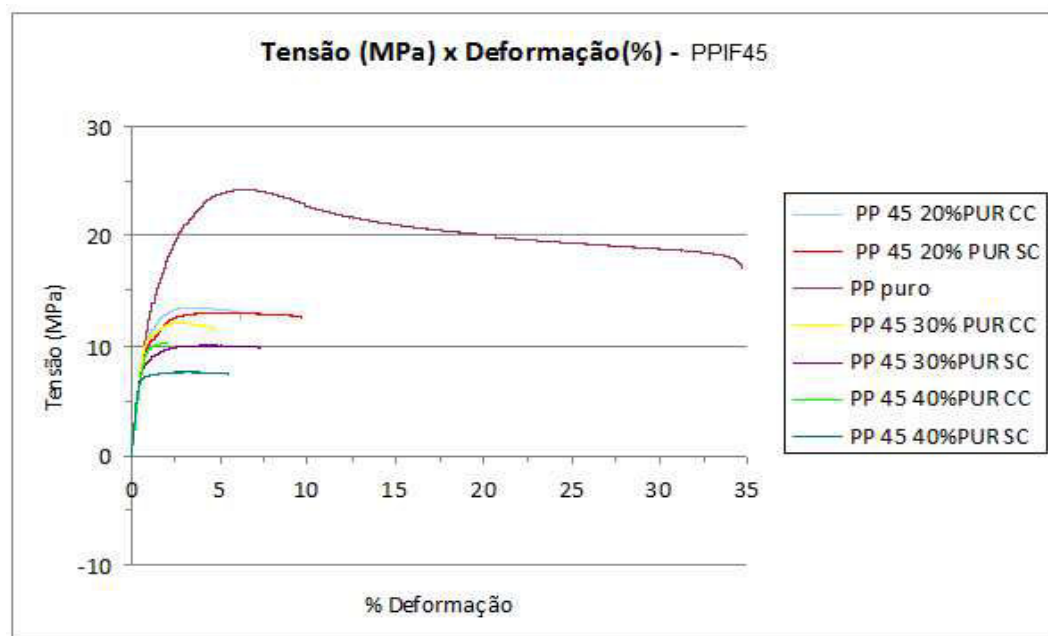


Figura 5.30 – Curvas de tensão versus deformação para os compostos a base de PPIF45 com e sem PP-*g*-MA ensaiados sob tração

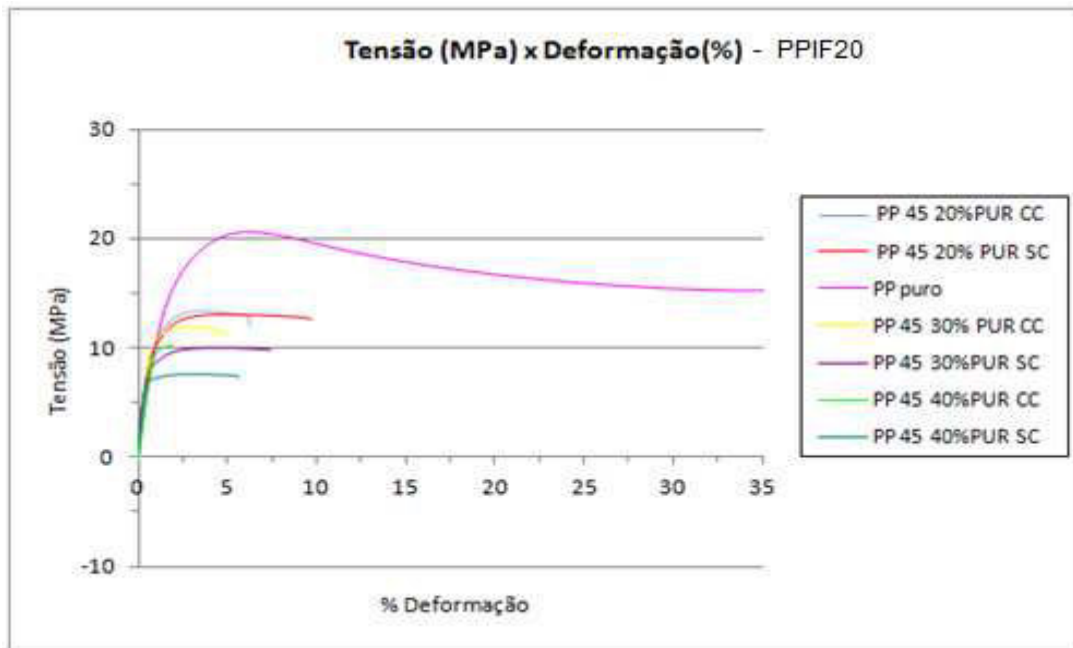


Figura 5.31 – Curvas de tensão versus deformação para os compostos a base de PPIF20 com e sem PP-g-MA, ensaiados sob tração

Na figura 5.31a com a escala aumentada, observa-se que o copolímero PPIF20 alonga muito mais que o PPIF45, característica já conhecida deste material.

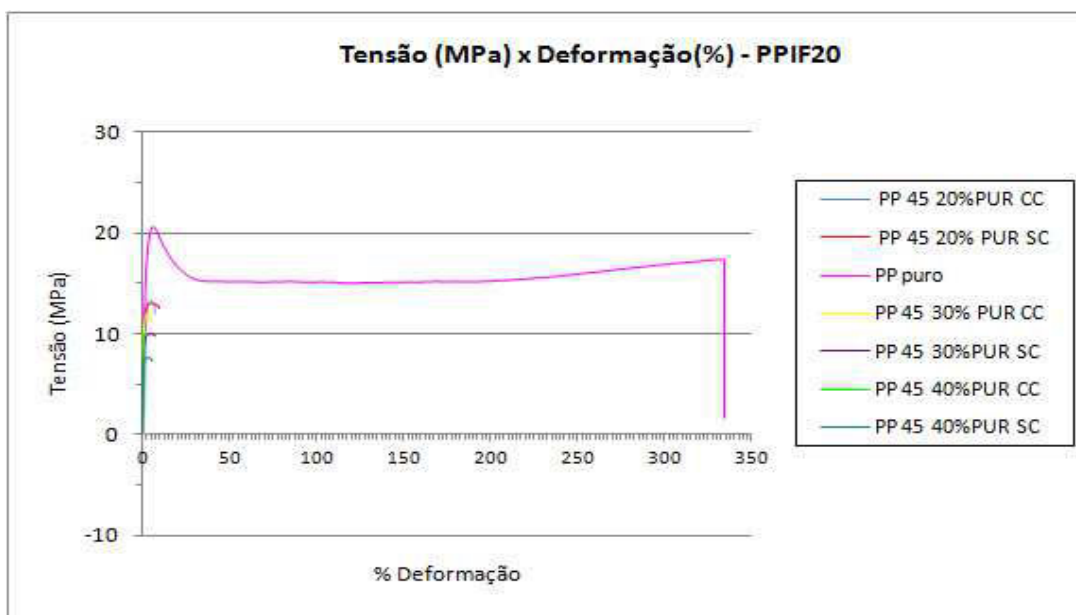


Figura 5.31a – Curvas de tensão versus deformação para os compostos a base de PPIF20 com e sem PP-g-MA, ensaiados sob tração

5.6. Avaliação das Propriedades Mecânicas dos compostos de PP/PUR/PP-*g*-MA

5.6.1. Influência da adição de %PUR no Módulo de Elasticidade Young dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-*g*-MA

Tabela 5.4: Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-*g*-MA no Módulo de Young dos compostos poliméricos.

Polipropileno	% PUR	Módulo de Young (Pa)
CP 141 (IF:45)	0%	1,18 ± 0,03
	20% S/C	1,14 ± 0,03
	30% S/C	1,11 ± 0,09
	40% S/C	1,32 ± 0,07
	20% C/C	1,28 ± 0,02
	30% C/C	1,39 ± 0,01
	40% C/C	1,47 ± 0,13
CP 241 (IF:20)	0%	0,93 ± 0,04
	20% S/C	0,65 ± 0,07
	30% S/C	0,65 ± 0,08
	40% S/C	0,89 ± 0,09
	20% C/C	1,05 ± 0,04
	30% C/C	0,63 ± 0,06
	40% C/C	0,72 ± 0,08

Para o PPIF45 observou-se que para os compostos compatibilizados com PP-*g*-MA houve um aumento crescente e significativo do módulo de elasticidade Young com o aumento da adição de PUR. A figura 5.32 mostra o comportamento do módulo de elasticidade Young para os compostos à base de PPIF45.

Para o PPIF20 sem compatibilizante observou-se ligeira queda dos valores de módulo com o aumento da adição na % de PUR em comparação ao copolímero puro. Essa diferença ficou pouco significativa para os compostos compatibilizados com PP-*g*-MA onde se observou um aumento destes valores para o composto com 20% de PUR compatibilizado com PP-*g*-MA, porém com queda para os compostos com 30% e 40% de PUR compatibilizados com PP-*g*-MA. Tais resultados são explicados pela presença de porosidade nos compostos que compromete os valores de módulo, pois os poros têm módulo

quase nulo. A figura 5.33 mostra o comportamento do módulo de elasticidade Young para os compostos à base de PPIF20.

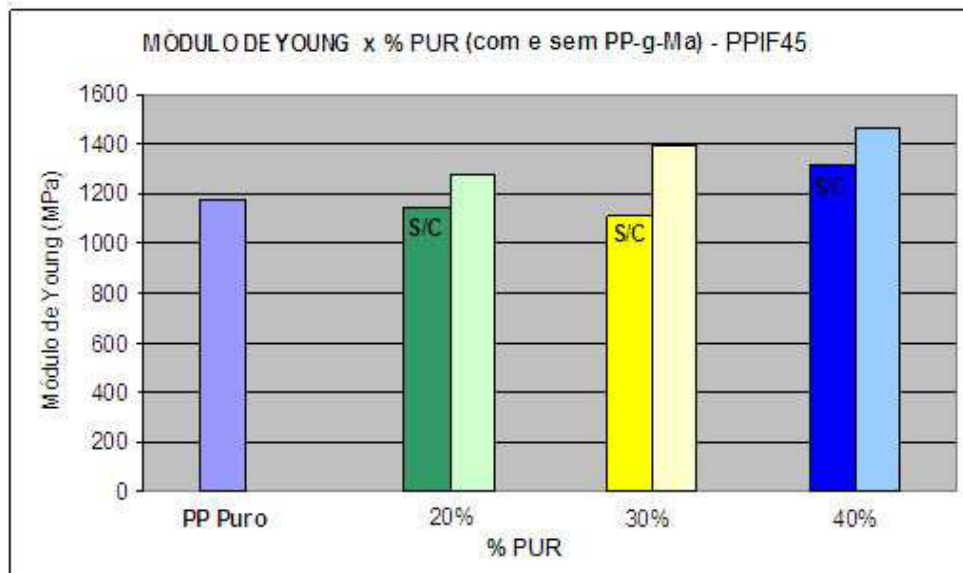


Figura 5.32: Comportamento do módulo de Young para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA.

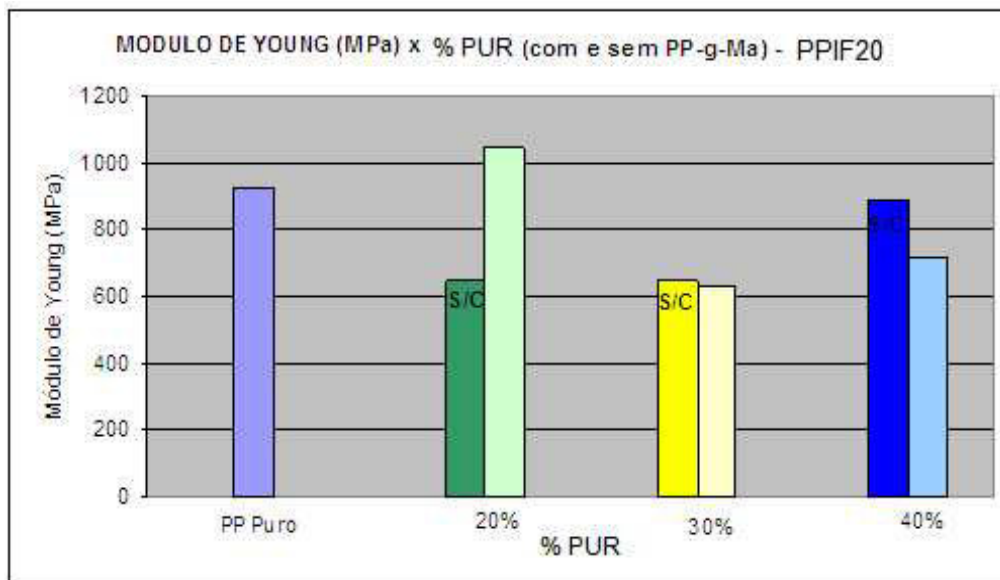


Figura 5.33: Comportamento do módulo de Young para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA.

5.6.2. Influência da adição de %PUR na Tensão de Ruptura dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g-MA

Tabela 5.5: Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA na Tensão na Ruptura sob tração dos compostos poliméricos.

Polipropileno	% PUR	Módulo de Young (MPa)
CP 141 (IF:45)	0%	1,18 ± 0,03
	20% S/C	1,14 ± 0,03
	30% S/C	1,11 ± 0,09
	40% S/C	1,32 ± 0,07
	20% C/C	1,28 ± 0,02
	30% C/C	1,39 ± 0,01
	40% C/C	1,47 ± 0,13
CP 241 (IF:20)	0%	0,93 ± 0,04
	20% S/C	0,65 ± 0,07
	30% S/C	0,65 ± 0,08
	40% S/C	0,89 ± 0,09
	20% C/C	1,05 ± 0,04
	30% C/C	0,63 ± 0,06
	40% C/C	0,72 ± 0,08

No teste de tração, a tensão na ruptura mostrou uma queda para os compostos de PPIF45 em relação ao copolímero puro. Entretanto, a presença do compatibilizante favoreceu o aumento desta propriedade em relação aos compostos não compatibilizados. Dessa forma, verificou-se que, neste caso, o compatibilizante promoveu uma maior adesividade, molhou mais os componentes, permitindo uma menor formação de poros, menor formação de vazios e dessa forma promovendo uma melhora nos resultados. Em geral, todas as amostras de compostos mostraram a presença de vazios que contribui essencialmente para a redução desta propriedade, pois os vazios atuam como concentradores de tensão favorecendo ao crescimento de trincas internas. O comportamento da tensão na ruptura para o copolímero PPIF45 e seus compostos pode ser observado na figura 5.34.

Para os compostos de PPIF20 se observaram resultados similares a dos compostos com PPIF45. De uma forma geral a presença do compatibilizante mostrou um aumento da tensão na ruptura em relação às amostras não

compatibilizadas, pois a sua presença promoveu uma maior molhabilidade entre os componentes da mistura e permitiu com que menos vazios fossem formados. Para os compostos de 30% com e sem PP-*g*-MA foram observados comportamentos semelhantes. Para os compostos de 40% com e sem agente compatibilizante os resultados obtidos não foram os resultados esperados e embora os resultados não sejam coerentes, a diferença não é tão significativa. O comportamento da tensão na ruptura para o copolímero PPIF20 e seus compostos pode ser observado na figura 5.35.

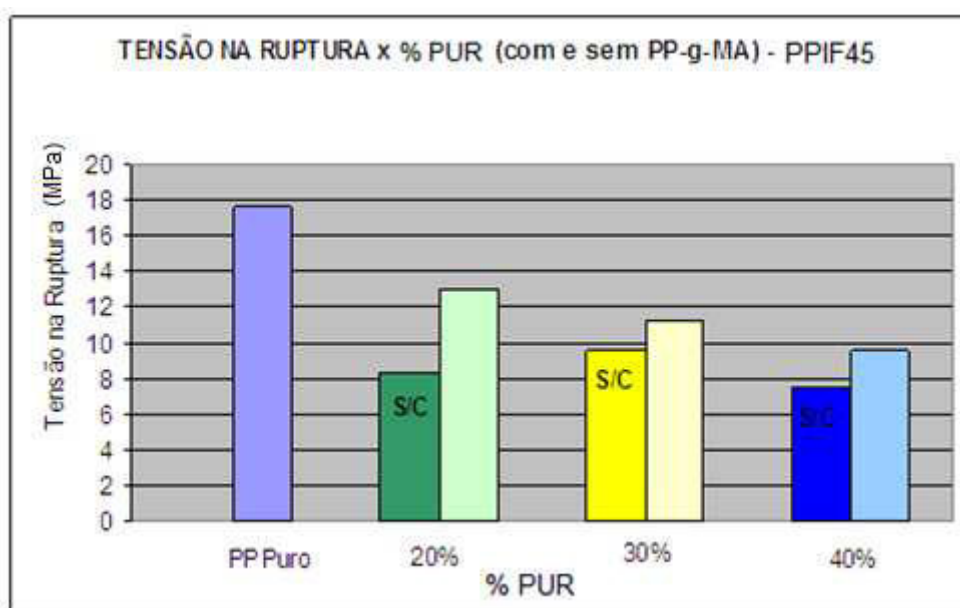


Figura 5.34: Comportamento da tensão na ruptura para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-*g*-MA para o copolímero PPIF45.

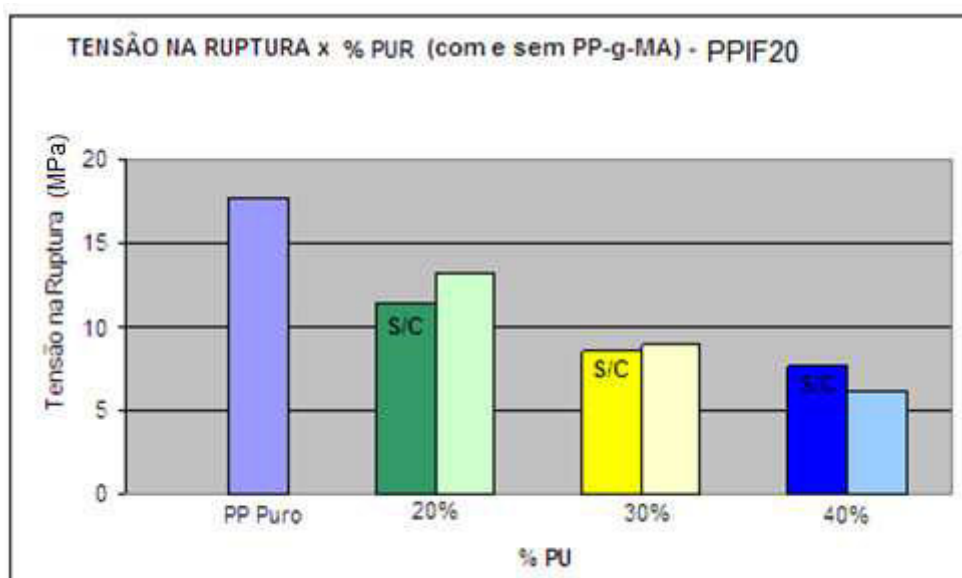


Figura 5.35: Comportamento da tensão na ruptura para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA.

5.6.3. Influência da adição de % PUR na Tensão de Escoamento dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g-MA

Tabela 5.6: Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA na Tensão de Escoamento obtida sob tração para os compostos poliméricos.

Polipropileno	% PUR	Tensão no Escoamento (MPa)
PPIF45	0%	23,2 ± 0,6
	20% S/C	12,8 ± 0,1
	30% S/C	9,8 ± 0,3
	40% S/C	7,7 ± 0,2
	20% C/C	13,4 ± 0,5
	30% C/C	11,7 ± 1,1
	40% C/C	9,7 ± 1,1
PPIF20	0%	20,8 ± 0,4
	20% S/C	11,7 ± 0,5
	30% S/C	8,7 ± 0,1
	40% S/C	7,7 ± 0,2
	20% C/C	13,8 ± 0,2
	30% C/C	9,1 ± 0,3
	40% C/C	7,0 ± 0,2

Para o composto de PPIF45 verificou-se uma queda na Tensão no escoamento com o aumento na % de adição de PUR. Para os compostos compatibilizados com PP-*g*-MA, embora os valores de tensão de escoamento apresentaram diminuição quando comparados ao copolímero puro, houve um aumento nos valores quando da adição do agente compatibilizante para os compostos com 20% e 30% de PP-*g*-MA.

O mesmo comportamento foi observado para os compostos do copolímero de PPIF20, ou seja, embora os valores de tensão de escoamento apresentaram diminuição quando comparados ao copolímero puro, houve um aumento nos valores quando da adição do agente compatibilizante para os compostos com 20% e 30% de PUR.

Os valores obtidos para os compostos com 40% de PUR também apresentaram valores bem semelhantes.

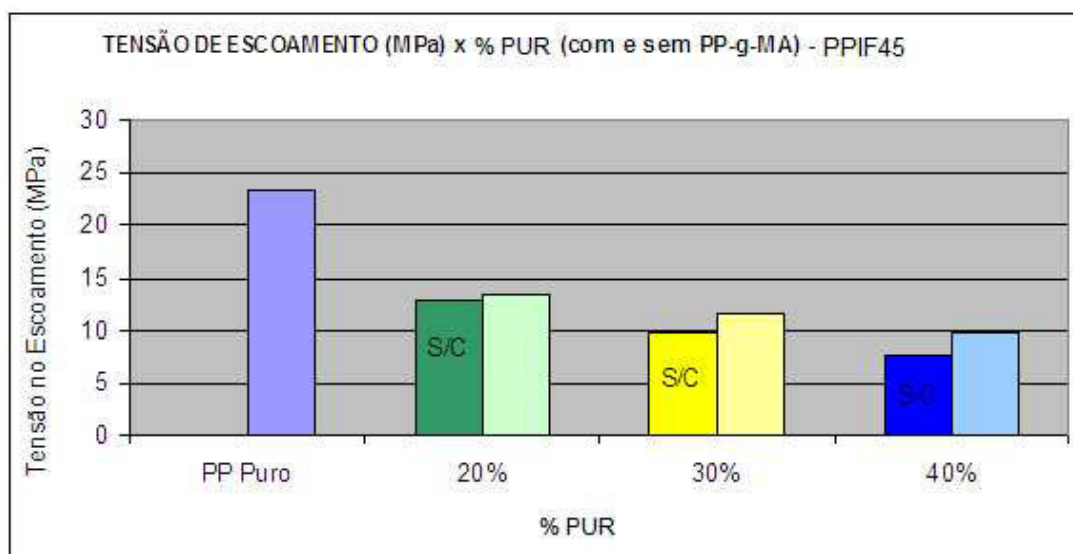


Figura 5.36: Comportamento da tensão no escoamento para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-*g*-MA.

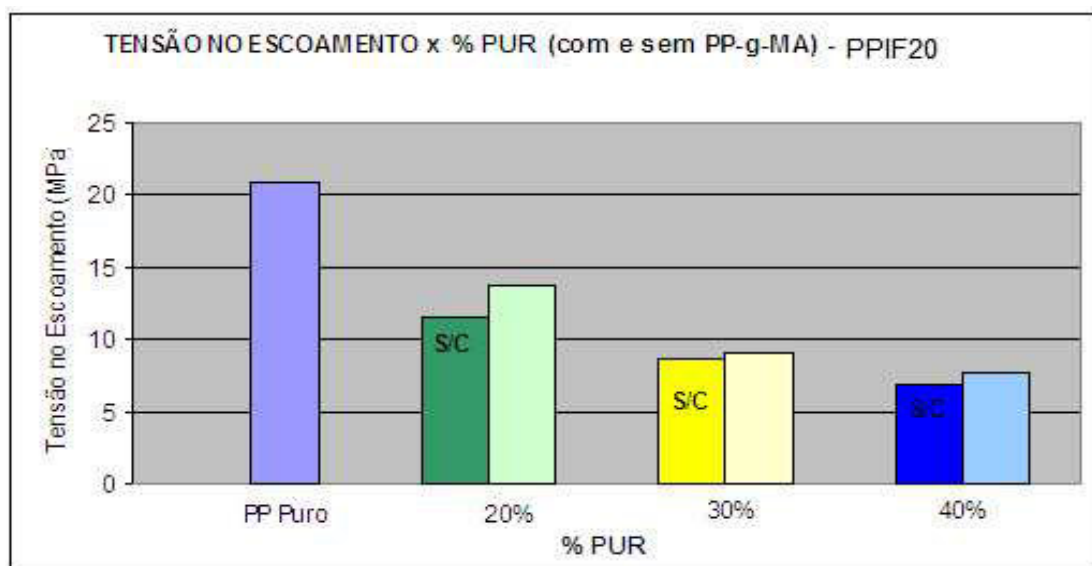


Figura 5.37: Comportamento da tensão no escoamento para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA.

Ambos os gráficos de PPIF45 e PPIF20 mostraram a tendência de queda na tensão do escoamento para todos os compostos quando comparados aos copolímeros puros. Todos os compostos compatibilizados com PP-g-MA apresentaram uma pequena melhora nos resultados de tensão no escoamento quando comparados com os compostos sem compatibilizante.

5.6.4. Influência da adição de %PUR na Deformação na Ruptura dos compostos de PPcopolímeros/ PUR/PP-g-MA

Tabela 5.7: Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA na Deformação na Ruptura sob tração dos compostos poliméricos.

Polipropileno	% PUR	% Deformação na Ruptura
PPIF45	0%	28,6 ± 5,6
	20% S/C	6,2 ± 4,8
	30% S/C	7,3 ± 0,3
	40% S/C	5,1 ± 0,7
	20% C/C	6,4 ± 1,3
	30% C/C	4,9 ± 1,4
	40% C/C	2,6 ± 1,4
PPIF20	0%	311,4 ± 5,0
	20% S/C	15,7 ± 0,9
	30% S/C	10,8 ± 0,3
	40% S/C	7,3 ± 0,3
	20% C/C	7,6 ± 0,8
	30% C/C	11,1 ± 1,6
	40% C/C	8,7 ± 1,0

Os copolímeros utilizados possuem comportamentos bastante diferentes entre si, pois, o copolímero PPIF20 mostrou maior ductilidade sob deformação que o copolímero PPIF45. Com certeza esta diferença está relacionada com a massa molar do copolímero e/ou com as características da fase elastomérica presente. A incorporação de uma carga rígida e indeformável como o PUR não permite que PP copolímero continue deformando muito após seu ponto de escoamento. Além disso, a presença de vazios reduz ainda mais a capacidade de deformação dos compostos até atingirem a ruptura. Em princípio quanto maior a concentração de PUR menor será a capacidade de deformação do composto na ruptura. Proporcionalmente esta redução é muito maior para o PPIF20 do que para o PPIF45. A presença do compatibilizante pode reduzir ainda mais a deformação na ruptura, pois acopla melhor a fase rígida na matriz deformável.

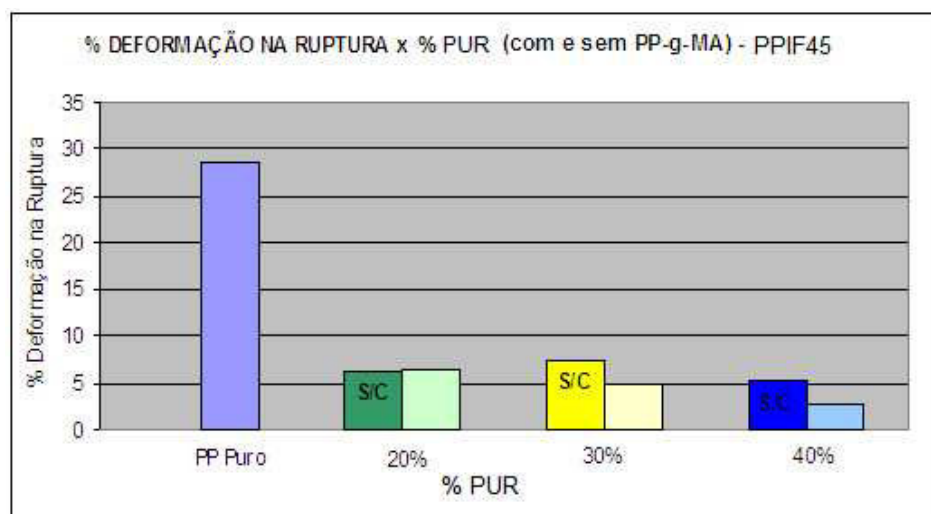


Figura 5.38: Comportamento da deformação na ruptura sob tração para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA para o copolímero PPIF45.

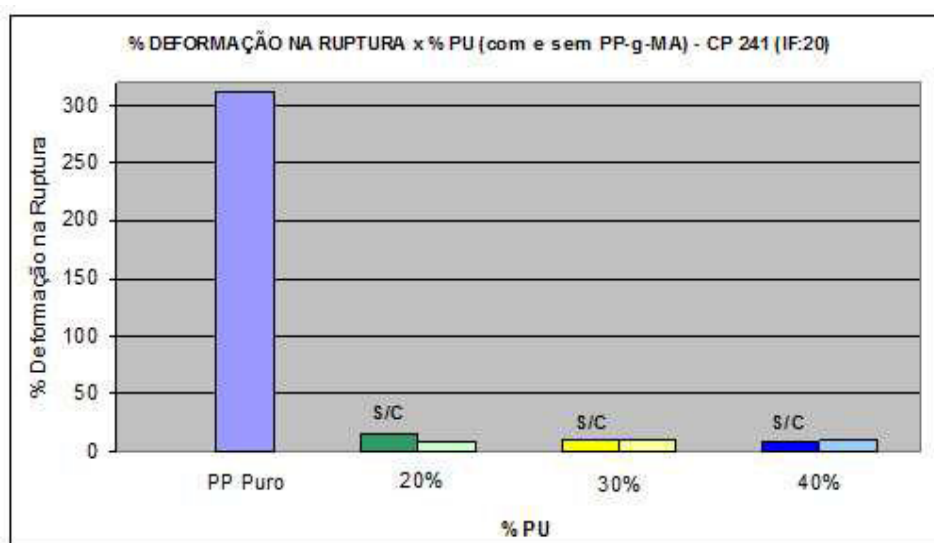


Figura 5.39: Comportamento da deformação na ruptura sob tração para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PUR com e sem PP-g-MA para o copolímero PPIF20.

Observa-se para os compostos de PPIF45 uma queda brusca na deformação na ruptura. Os compostos compatibilizados apresentaram comportamento semelhante.

Para os compostos de PPIF20, embora se possa observar uma queda significativa, ela foi menor do que a queda sofrida pelos compostos de PPIF45.

Os compostos compatibilizados com PP-*g*-MA não apresentaram alteração significativa quando comparados com os compostos de PPIF20 sem compatibilizante.

5.6.5. Influência da adição de %PUR no Módulo de Flexão dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-*g*-MA

Tabela 5.8: Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-*g*-MA no módulo de flexão dos compostos poliméricos.

Polipropileno	% PUR	Módulo de Flexão (MPa)
CP 141 (IF:45)	0%	1,33 ± 0,03
	20% S/C	1,27 ± 0,02
	30% S/C	1,19 ± 0,02
	40% S/C	1,23 ± 0,05
	20% C/C	1,21 ± 0,04
	30% C/C	1,31 ± 0,04
	40% C/C	1,38 ± 0,08
CP 241 (IF:20)	0%	0,90 ± 0,04
	20% S/C	0,91 ± 0,04
	30% S/C	1,00 ± 0,04
	40% S/C	1,05 ± 0,05
	20% C/C	1,00 ± 0,03
	30% C/C	1,00 ± 0,02
	40% C/C	1,02 ± 0,02

Observa-se inicialmente que o módulo de flexão do PPIF45 é relativamente superior ao do PPIF20, conforme já se havia observado para o comportamento do módulo de Young sob tração.

Para o copolímero de PPIF45, a adição de PUR causou uma ligeira diminuição no módulo de flexão dos compostos quando comparado ao copolímero puro. A adição do agente compatibilizante PP-*g*-MA no composto, por sua vez, apresentou ligeiro aumento do valor do módulo de flexão nos compostos com 30% e 40% de PUR.

Com o aumento da % de adição de PUR no copolímero de PPIF20, observou-se um aumento pouco significativo no módulo de flexão dos

compostos; entretanto, a adição de PP-*g*-MA influenciou pouco significativamente o valor do módulo de flexão nestes compostos.

Esperava-se que os valores do módulo de flexão aumentassem significativamente com a adição de uma carga rígida e pode ser notado uma ligeira diminuição nestes valores como pode ser observado através dos resultados de alguns dos compostos. A diminuição deve-se a presença de vazios que gera a formação de poros. Como o teste de flexão inicia a deformação na superfície inferior do corpo de prova, a mesma determina o estado de deformação elástica durante o início do ensaio e deve ser a mais regular possível. A presença de irregularidades, como vazios ou cavidades, irá gerar uma deformação irregular na superfície do composto. Tal comportamento pode ser observado nas micrografias de superfície dos compostos abaixo:

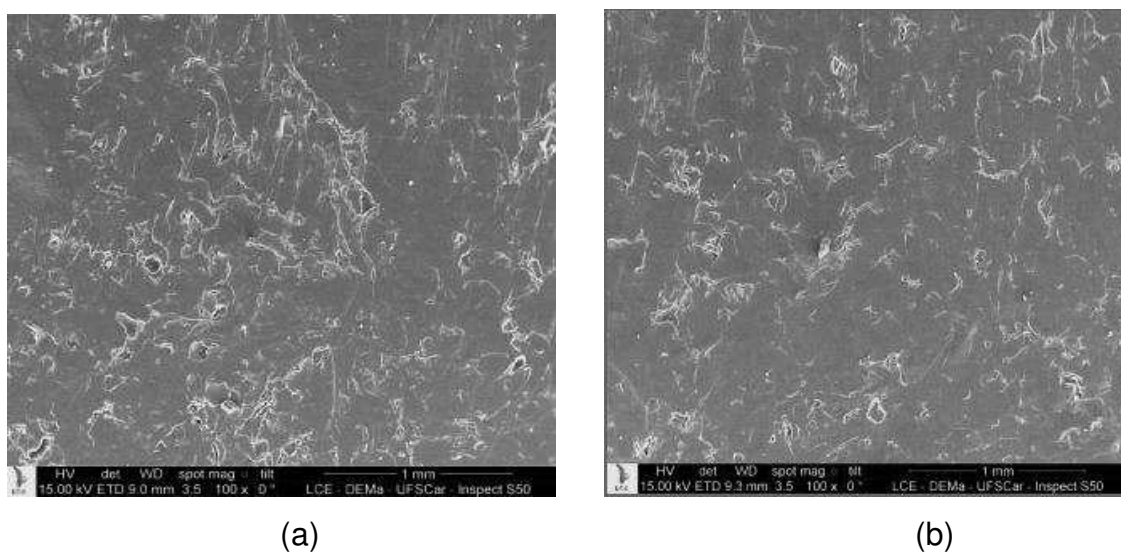


Figura 5.40 Aspecto geral da superfície das amostras dos compostos de (a) PPIF4520 SC e (b) PPIF4520CC com aumento de 100x.

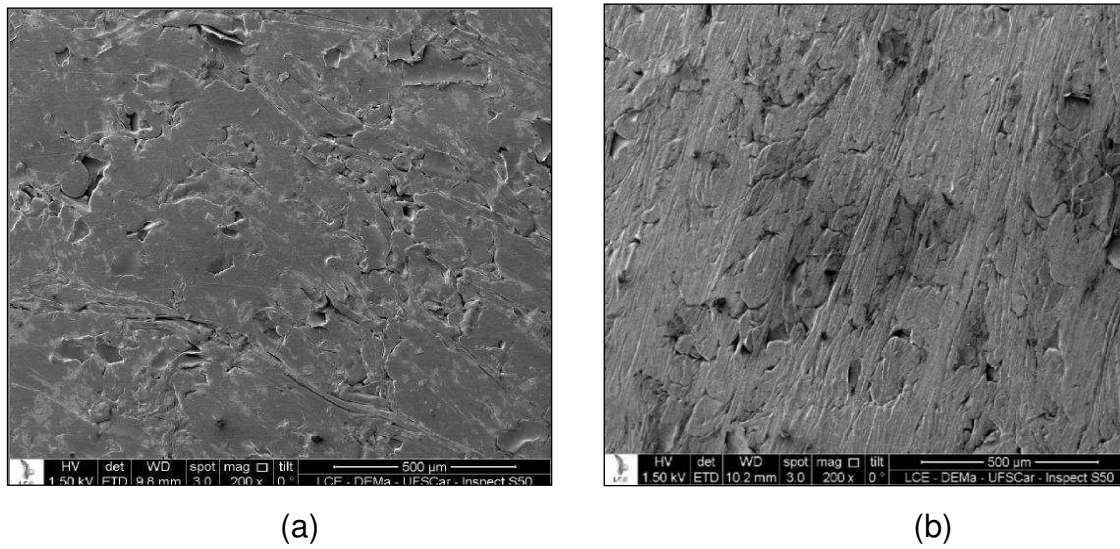


Figura 5.41: Vista geral da superfície das amostras dos compostos de (a) PPIF4530SC e (b) PPIF4530CC com aumento de 200x.

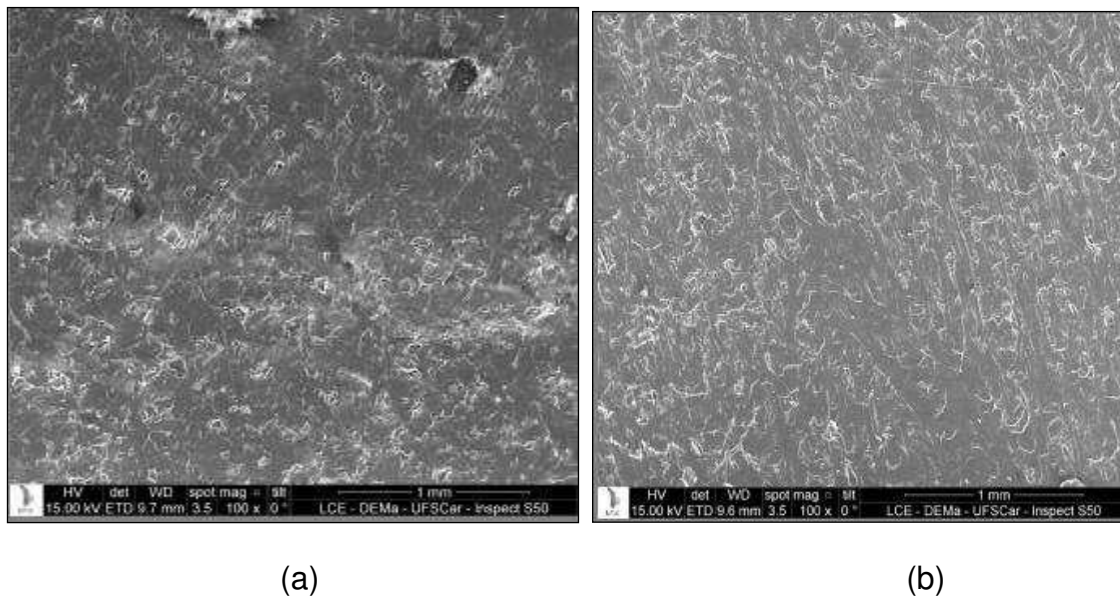


Figura 5.42: Vista geral da superfície das amostras dos compostos de (a) PPIF4540SC e (b) PPIF4540CC com aumento de 100x.

Observa-se que as superfícies são irregulares de uma forma geral com cavidades que certamente comprometeram o valor de módulo sob flexão, independente da compatibilização.

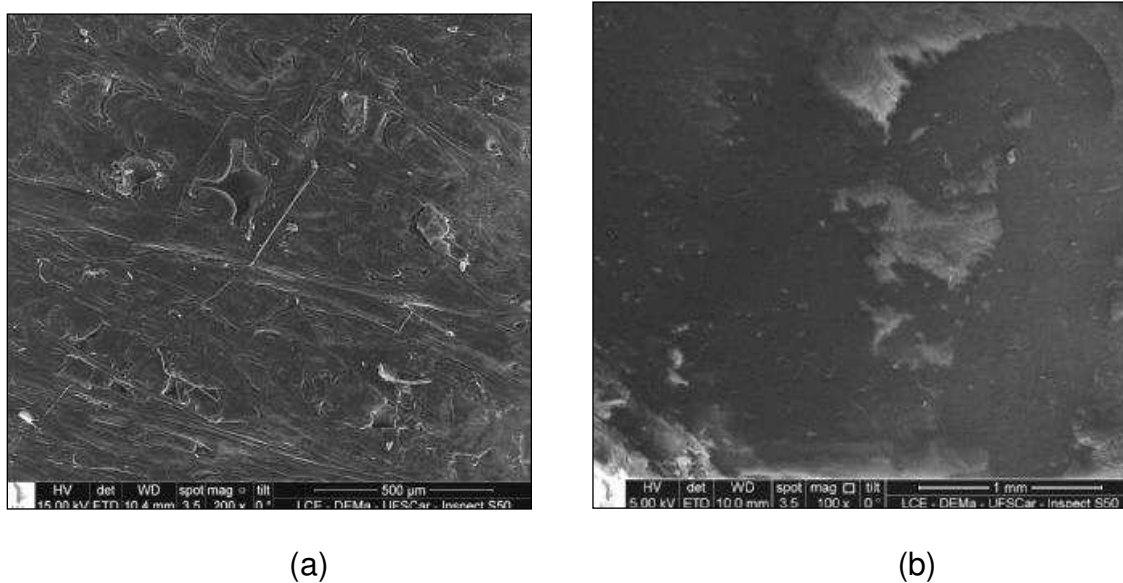


Figura 5.43: Vista geral da superfície das amostras dos compostos de (a) PPIF2020SC e (b) PPIF2020CC com aumento de 200x e 100x respectivamente

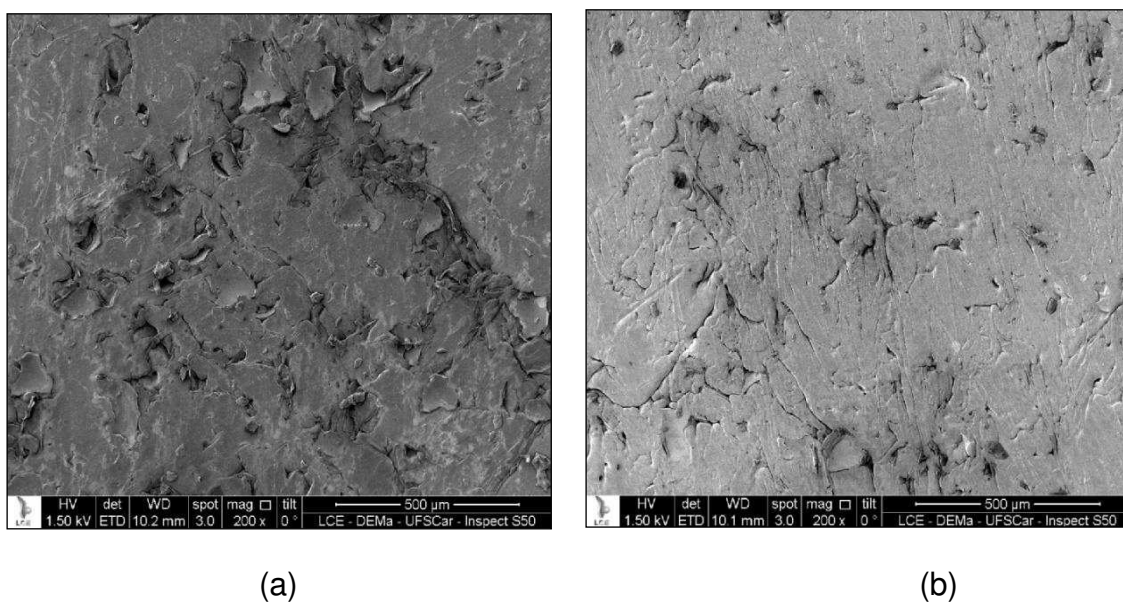
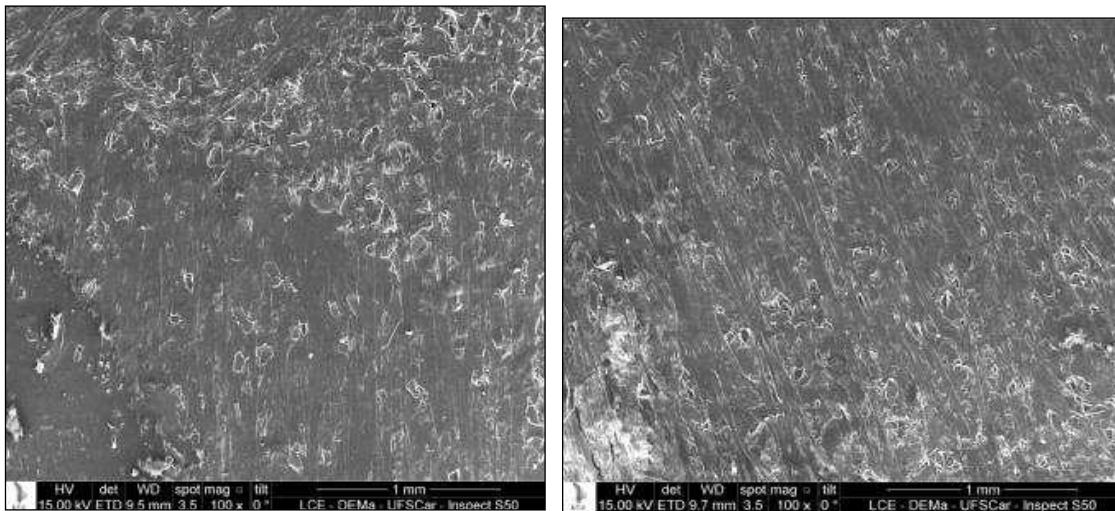


Figura 5.44: Vista geral da superfície das amostras dos compostos de (a) PPIF2030SC e (b) PPIF2030CC com aumento de 200x



(a)

(b)

Figura 5.45: Vista geral da superfície das amostras dos compostos de (a) PPIF2040SC e (b) PPIF2040CC com aumento de 100x

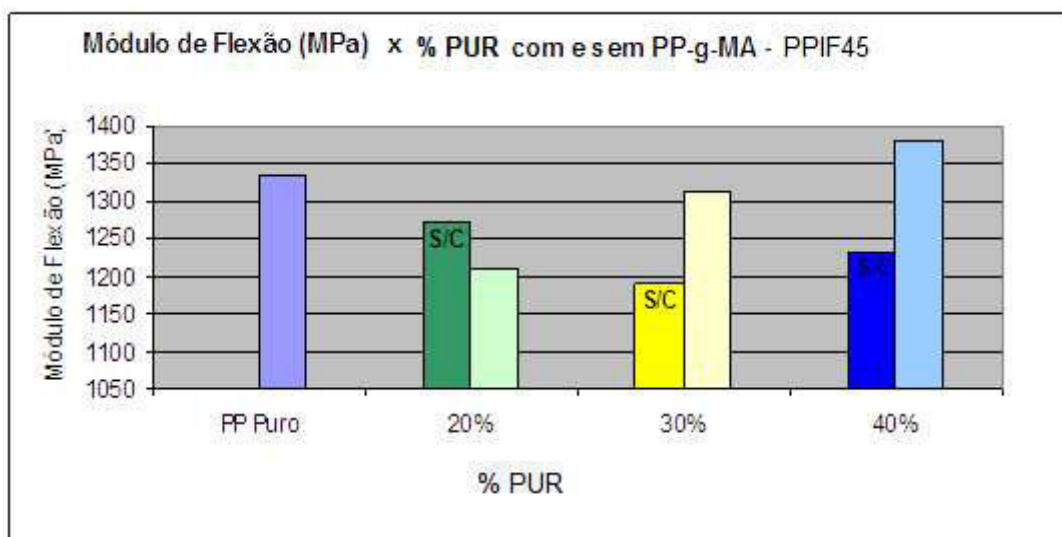


Figura 5.46: Comportamento do módulo de flexão para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PU com e sem PP-g-MA.

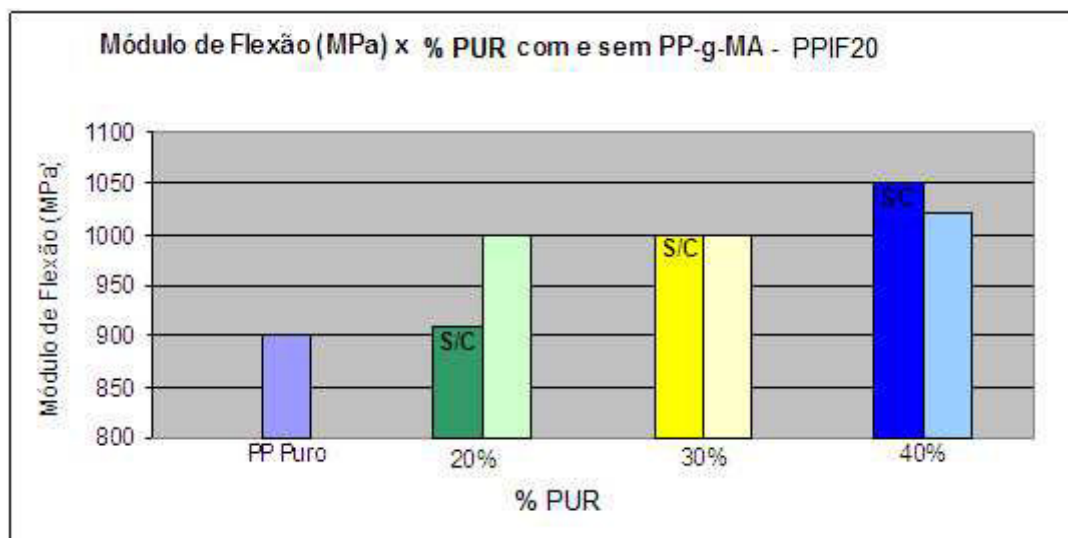


Figura 5.47: Comportamento do módulo de flexão para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PU com e sem PP-g-MA.

Para os compostos de PPIF20 o agente compatibilizante somente apresentou melhora significativa para o composto com 20% de PUR. Já para os compostos de PPIF45, observou-se um aumento significativo nos valores de módulo de flexão para todos os compostos. Tal comportamento já era esperado, pois devido à reologia do PPIF45, há uma maior fluidez do material que facilita a distribuição dos componentes. A adição do agente compatibilizante diminui a presença dos vazios promovendo assim uma melhor dispersão dos componentes na mistura, maior molhabilidade a assim promovendo uma melhora nos resultados de módulo de flexão.

5.6.6. Influência da adição de % PUR na Resistência a Flexão dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g-MA.

Tabela 5.9: Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA na Resistência a Flexão dos compostos poliméricos.

Polipropileno	% PUR	Resistência a Flexão (MPa)
PPIF45	0%	35,6 ± 1,0
	20% S/C	22,8 ± 0,3
	30% S/C	17,4 ± 0,6
	40% S/C	14,0 ± 1,1
	20% C/C	24,4 ± 0,8
	30% C/C	22,1 ± 1,9
	40% C/C	18,5 ± 2,3
PPIF20	0%	27,6 ± 0,3
	20% S/C	20,2 ± 0,4
	30% S/C	17,2 ± 0,2
	40% S/C	16,7 ± 0,5
	20% C/C	25,6 ± 0,3
	30% C/C	17,3 ± 0,2
	40% C/C	24,3 ± 0,1

Tanto para os compostos de PPIF45 quanto para os compostos de PPIF20 pode-se observar uma diminuição nos valores de Resistência a Flexão quando da adição do aumento da % de adição de PUR. Esta redução seria esperada em função das superfícies irregulares dos compostos, pois as cavidades iniciariam as trincas responsáveis pela fratura dos compostos. Para os compostos compatibilizados com PP-*g*-MA, observou-se uma aumento nos valores de resistência a flexão quando comparados aos valores de resistência dos compostos não compatibilizados. Os resultados estão de acordo com o esperado e coerente com os demais resultados obtidos até então. O agente compatibilizante promoveu uma melhora significativa nos resultados aumentando à resistência a flexão dos compostos. O agente compatibilizante promoveu uma maior molhabilidade entre os componentes aumentando a adesividade entre os mesmos diminuindo a porosidade dos compostos, diminuindo a presença de vazios. Este comportamento foi observado para ambos os compostos de PPIF45 e PPIF20 que podem ser observados nas figuras 5.48 e 5.49 abaixo.

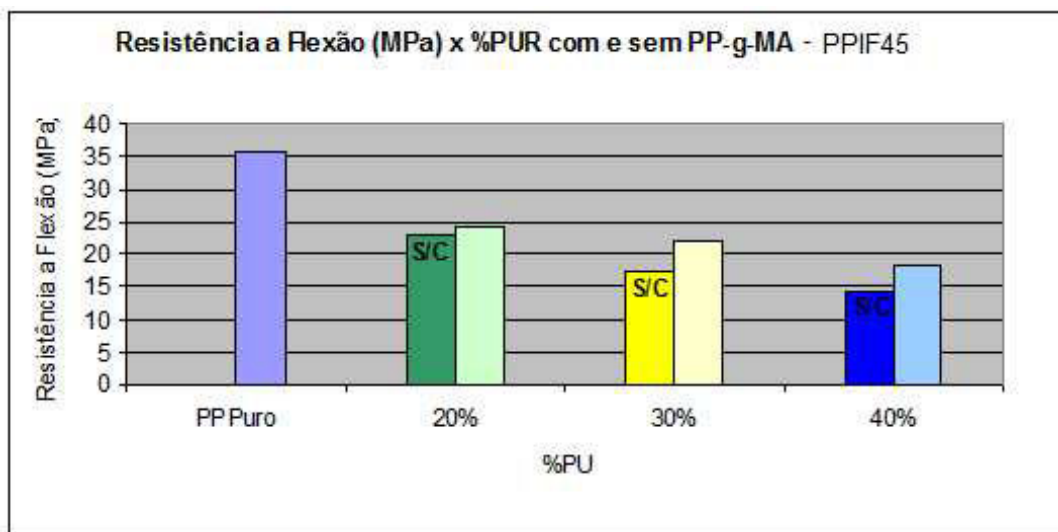


Figura 5.48: Comportamento da resistência à flexão para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PU com e sem PP-g-MA.

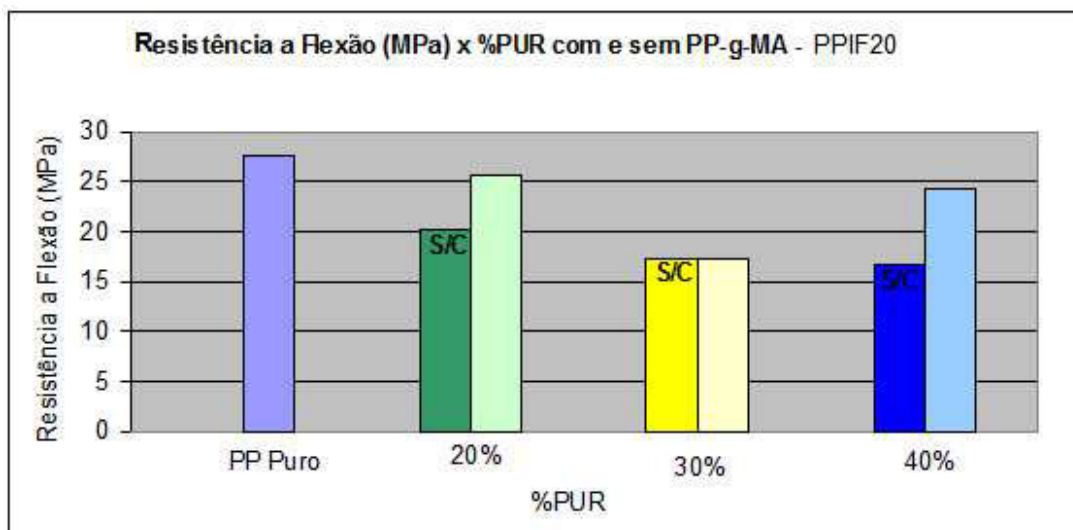


Figura 5.49: Comportamento da resistência à flexão para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% PU com e sem PP-g-MA.

5.6.7. Influência da adição de %PUR na Resistência ao Impacto (J/m) dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-*g*-MA

Tabela 5.10: Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-*g*-MA na Resistência ao Impacto (J/m).

Polipropileno	% PUR	Resistência ao Impacto (J/m)
PPIF45	0%	94,6 ± 0,05
	20% S/C	26,1 ± 0,01
	30% S/C	24,3 ± 0,02
	40% S/C	21,5 ± 0,01
	20% C/C	24,6 ± 0,02
	30% C/C	22,6 ± 0,02
	40% C/C	19,1 ± 0,02
PPIF20	0%	155,41 ± 0,05
	20% S/C	40,1 ± 0,04
	30% S/C	32,8 ± 0,02
	40% S/C	29,2 ± 0,04
	20% C/C	35,5 ± 0,08
	30% C/C	34,3 ± 0,03
	40% C/C	27,7 ± 0,04

Os valores de resistência ao impacto para os copolímeros puros mostram que o copolímero PPIF20 possui maior quantidade de fase borrachosa, pois apresenta resistência bem superior ao PPIF45. Os resultados de módulo de elasticidade sob tração e sob flexão para o PPIF20 mostram resultados inferiores aos do PPIF45, que são coerentes com uma maior fração de fase elastomérica. Pode-se observar uma queda drástica da resistência ao impacto nos compostos carregados com PUR tanto para os compostos de PPIF45 quanto para os compostos de PPIF20 quando comparados ao polímero puro. O mesmo comportamento foi observado para os compostos compatibilizados. A utilização do PP-*g*-MA como agente compatibilizante não ajudou na melhora da resistência ao impacto dos compostos. Este comportamento já era esperado, pois, com a adição de uma carga rígida, o composto fica mais rígido. Com a presença de vazios devido à porosidade, o

composto fica mais suscetível, mais frágil e quando do impacto sobre o corpo de provas, o mesmo se rompe abruptamente. O agente compatibilizante possui pouco ou nenhum efeito em relação à resistência a tração. Este comportamento é válido para ambos os compostos, de PPIF20 e PPIF45. Nas figuras 5.50 e 5.51 podem-se observar os comportamentos da resistência ao impacto para os copolímeros de PPIF45, PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA. Observa-se que os valores de resistência ao impacto dos copolímeros puros apresentaram valores de resistência ao impacto muito superior aos valores da literatura.

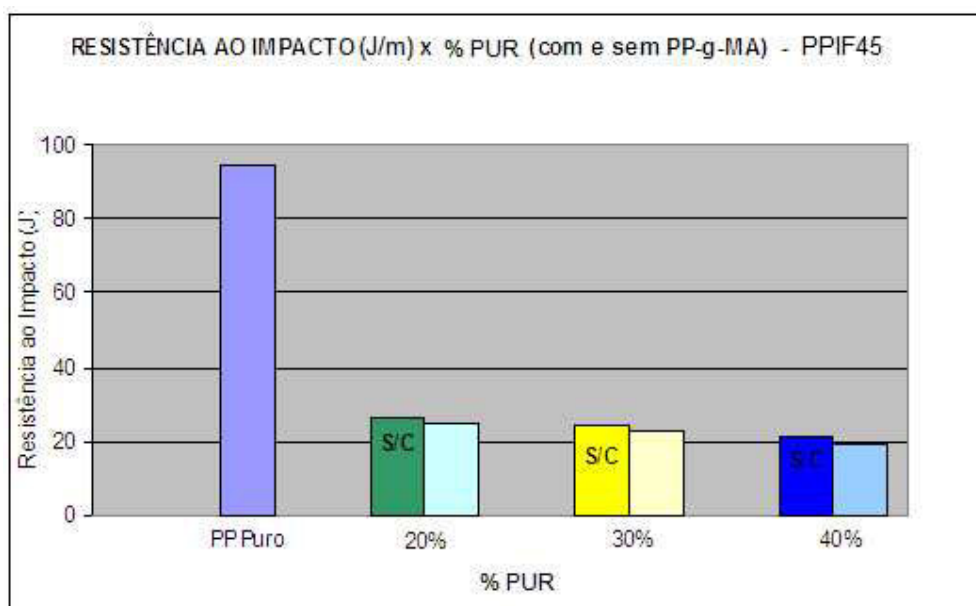


Figura 5.50: Comportamento da resistência ao impacto para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA.

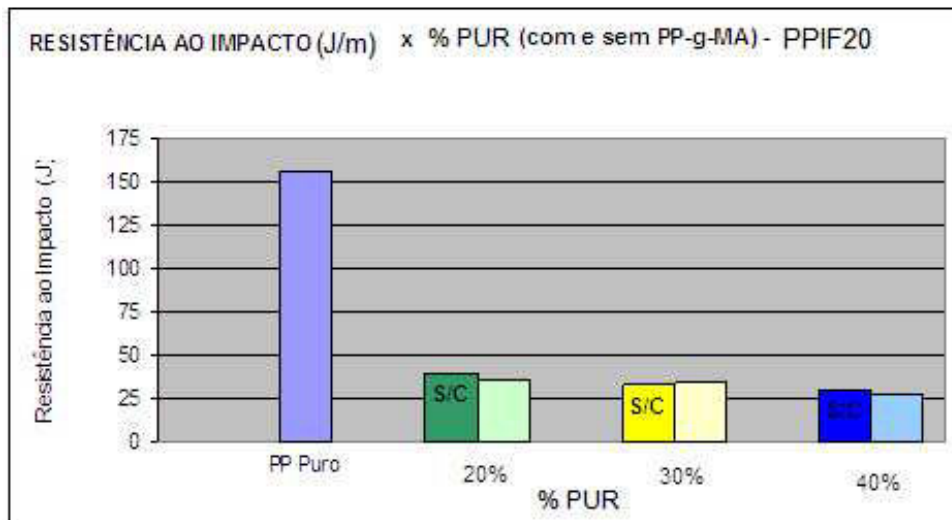


Figura 5.51: Comportamento da resistência ao impacto para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA.

5.7. Influência da adição de %PUR na Temperatura de Deflexão Térmica dos compostos de PPcopolímeros/PUR/PP-g-MA

Tabela 5.11: Influência da adição de 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA na Temperatura de Deflexão Térmica (HDT).

Polipropileno	% PUR	(°C) HDT
PPIF45	0%	107,9 ± 5,2
	20% S/C	103,1 ± 5,2
	30% S/C	103,1 ± 0,7
	40% S/C	103,4 ± 5,4
	20% C/C	100,7 ± 5,0
	30% C/C	110,4 ± 2,9
	40% C/C	100,4 ± 2,6
PPIF20	0%	59,6 ± 4,3
	20% S/C	63,2 ± 2,4
	30% S/C	68,2 ± 0,6
	40% S/C	99,3 ± 2,9
	20% C/C	98,7 ± 5,0
	30% C/C	98,3 ± 2,4
	40% C/C	113,2 ± 2,4

Os resultados de HDT para ambos os copolímeros puros confirmam que o PPIF20 apresenta maior quantidade de fase elastomérica que o PPIF45, pois os valores são coerentes com respeito a esta tendência. Pode-se observar para o PPIF45 uma diminuição nos valores de HDT quando da adição de PUR. Os compostos compatibilizados apresentaram resultados semelhantes.

Já para o PPIF20 houve aumento significativo na temperatura de deflexão térmica quando da adição de PUR. Este aumento foi ainda mais considerável para os compostos compatibilizados com PP-*g*-MA. O aumento na temperatura de HDT para os compostos compatibilizados com PP-*g*-MA é um indicativo de que estes compostos adquiriram uma maior resistência térmica o que permite que o material seja utilizado em uma abrangente área de aplicações.

Observou-se adicionalmente que o valor de temperatura de deflexão térmica para o copolímero PPIF20 puro apresentou um resultado bem acima do valor apresentado pela literatura.

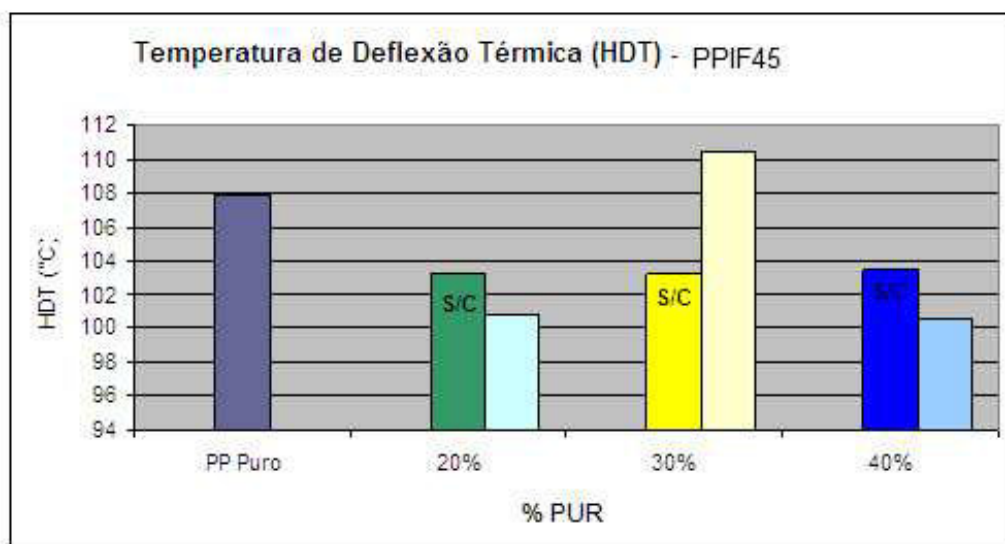


Figura 5.52: Comportamento da temperatura de deflexão térmica (HDT) para o copolímero PPIF45 e seus compostos com 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-*g*-MA.

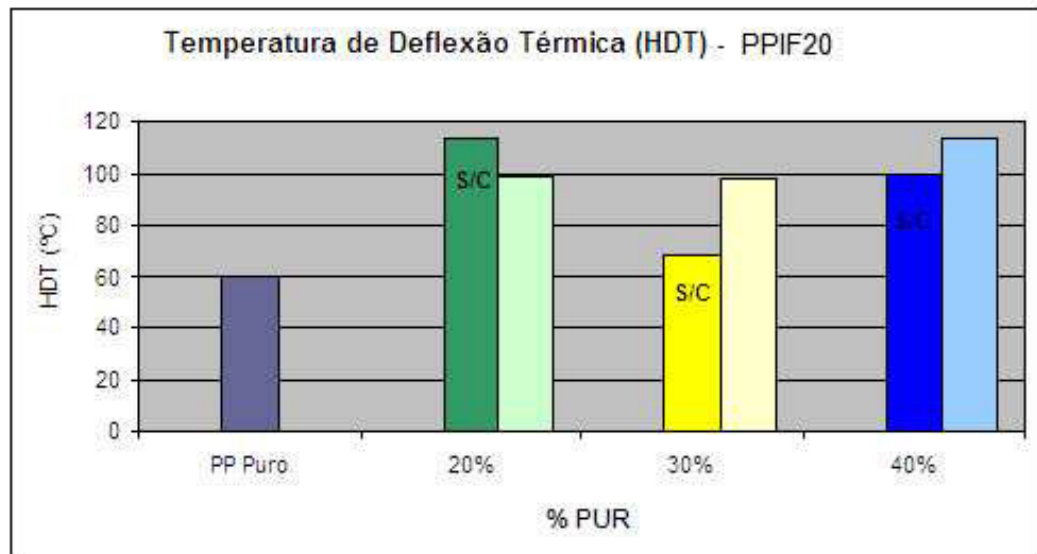


Figura 5.53: Comportamento da temperatura de deflexão térmica (HDT) para o copolímero PPIF20 e seus compostos com 20%, 30% e 40% de PUR com e sem PP-g-MA

5.8. Resumo das principais observações experimentais

Os principais resultados de ensaios mecânicos são descritos na tabela abaixo:

Tabela 5.12 – Resumo das principais propriedades avaliadas (1)

	Tensão no Escoamento (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Deformação no Escoamento (%)	Módulo de Young (MPa)	Tensão na Ruptura (MPa)
PP IF 45 puro	23,2 ± 0,6	28,6 ± 5,6	6,0 ± 0,2	1180 ± 30	17,7 ± 0,7
PP IF 45 20% PUR S/C	12,8 ± 0,1	6,2 ± 4,8	4,9 ± 0,2	1140 ± 30	8,3 ± 6,4
PP IF 45 20% PUR C/C	13,4 ± 0,5	6,4 ± 1,3	3,6 ± 0,3	1280 ± 20	9,5 ± 0,3
PP IF 45 30% PUR S/C	9,8 ± 0,3	7,3 ± 0,3	4,3 ± 0,2	1110 ± 90	4,3 ± 0,2
PP IF 45 30% PUR C/C	11,7 ± 1,1	4,9 ± 1,4	2,9 ± 0,5	1390 ± 12	11,3 ± 1,0
PP IF 45 40% PUR S/C	7,7 ± 0,2	5,0 ± 0,7	3,0 ± 0,2	1320 ± 70	7,4 ± 0,3
PP IF 45 40% PUR C/C	9,7 ± 1,1	2,6 ± 1,4	1,9 ± 0,6	1470 ± 130	9,6 ± 1,1
PP IF 20 Puro	20,8 ± 0,4	311,4 ± 5,0	7,4 ± 0,3	930 ± 40	17,7 ± 0,7
PP IF 20 20% PUR S/C	11,7 ± 0,5	15,7 ± 0,9	7,9 ± 0,6	650 ± 70	11,3 ± 0,5
PP IF 20 20% PUR C/C	13,8 ± 0,2	7,5 ± 0,8	4,3 ± 0,1	1050 ± 40	8,5 ± 0,1
PP IF 20 30% PUR S/C	8,7 ± 0,1	10,8 ± 0,3	6,5 ± 0,4	650 ± 80	7,6 ± 0,2
PP IF 20 30% PUR C/C	9,1 ± 0,3	11,1 ± 1,6	6,7 ± 0,6	630 ± 60	13,2 ± 0,2
PP IF 20 40% PUR S/C	7,7 ± 0,2	7,3 ± 0,3	4,7 ± 0,3	890 ± 90	8,9 ± 0,2
PP IF 20 40% PUR C/C	7,0 ± 0,2	8,7 ± 1,0	7,1 ± 0,5	720 ± 80	6,1 ± 0,2

Tabela 5.13 – Resumo das principais propriedades avaliadas (2)

	Resistência a Flexão (MPa)	Módulo de Flexão (MPa)	HDT(°C)	Resistência ao Impacto Izod com entalhe (J/m)
PP IF 45 puro	35,6 ± 1,0	1333 ± 0,03	107,9 ± 5,2	94,6 + 0,05
PP IF 45 20% PUR S/C	22,8 ± 0,3	1270 ± 0,02	103,1 ± 5,2	26,1 + 0,01
PP IF 45 20% PUR C/C	24,4 ± 0,8	1210 ± 0,04	103,1 ± 0,7	24,6 + 0,02
PP IF 45 30% PUR S/C	17,4 ± 0,6	1190 ± 0,02	103,4 ± 5,4	24,3 + 0,02
PP IF 45 30% PUR C/C	22,1 ± 1,9	1310 ± 0,04	100,7 ± 5,0	22,6 + 0,03
PP IF 45 40% PUR S/C	14,0 ± 1,1	1230 ± 0,05	110,4 ± 2,9	21,5 + 0,01
PP IF 45 40% PUR C/C	18,5 ± 2,3	1380 ± 0,08	100,4 ± 2,6	19,2 + 0,02
PP IF 20 Puro	27,6 ± 0,3	900 ± 0,04	59,6 ± 4,3	155,4 + 0,05
PP IF 20 20% PUR S/C	20,2 ± 0,4	910 ± 0,04	113,2 ± 2,4	40,1 + 0,04
PP IF 20 20% PUR C/C	25,6 ± 0,3	1000 ± 0,03	68,2 ± 0,6	35,5 + 0,08
PP IF 20 30% PUR S/C	17,2 ± 0,2	1000 ± 0,04	99,3 ± 2,9	32,7 + 0,02
PP IF 20 30% PUR C/C	17,3 ± 0,02	1000 ± 0,02	98,7 ± 5,0	34,3 + 0,03
PP IF 20 40% PUR S/C	16,7 ± 0,5	1050 ± 0,05	98,3 ± 2,4	29,1 + 0,04
PP IF 20 40% PUR C/C	24,3 ± 0,1	1020 ± 0,02	113,2 ± 2,4	27,7 + 0,04

6. CONCLUSÕES

Considerando que o principal objetivo deste trabalho de mestrado era encontrar uma opção de reciclagem para a espuma rígida de poliuretano proveniente de rejeitos industriais que surgem como resíduos de processo durante a fabricação de refrigeradores através de mistura mecânica e preparação de compostos com polipropileno de diferentes índices de fluidez com e sem agente compatibilizante, é possível chegar as seguintes conclusões após os resultados obtidos:

- Como era de se esperar, o procedimento escolhido para incorporação das espumas rígidas de poliuretano nos copolímeros pareceu ser o mais adequado, pois se pode observar através das micrografias de MEV uma boa distribuição dos componentes nos compostos e uma boa homogeneidade.

- Em geral, observou-se que os compostos a base do copolímero PPIF45 apresentaram resultados mais satisfatórios do que os compostos de copolímeros PPIF20. Este resultado deve-se a característica reológica do copolímero de PPIF45 devido a sua fluidez e baixa viscosidade o que permitiu uma melhor incorporação e distribuição de partícula do PUR nos compostos e uma melhor homogeneidade do que nos compostos de PPIF20 independente da utilização do PP-*g*-MA.

- As propriedades mecânicas mostraram, em geral, uma queda significativa nas propriedades. Tal comportamento já era esperado, pois sendo o PUR uma carga rígida, a presença de vazios aumentou muito a porosidade dos compostos tornando-os materiais com propriedades mecânicas mais frágeis. Entretanto, os compostos compatibilizados apresentaram, em geral, uma melhora significativa nas propriedades mecânicas de tração e flexão quando comparadas com os compostos não compatibilizados. Dessa forma foi possível concluir que o agente compatibilizante atuou na interface aumentando a molhabilidade e melhorando a homogeneidade entre os componentes, a distribuição e a aparência dos compostos compatibilizados. Os valores de HDT aumentaram significativamente para ambos os copolímeros independente da % PUR e da utilização de PP-*g*-MA . Este aumento é um indicativo de que estes

compostos adquiriram uma maior resistência térmica o que permite que o material seja utilizado em diversos campos de aplicação.

- Observou-se que os compostos com 20% e 30% de PUR apresentaram resultados mais favoráveis do que os compostos com 40% independente da utilização do agente compatibilizante. Devido ao fato da espuma rígida de PUR possuir baixíssima densidade, o volume de utilização do material torna-se muito grande o que dificulta o manuseio do material e também a completa incorporação e homogeneização do mesmo na mistura. Dessa forma, conclui-se que a adição de até 30% é uma quantidade razoável a ser considerada para se ter compostos de PUR com boa homogeneização e boa distribuição dos componentes.

- As micrografias obtidas por MEV mostraram diferenças significativas entre os compostos compatibilizados e não compatibilizados. Nos compostos compatibilizados pode ser observada uma maior molhabilidade proporcionada pelo PP-*g*-MA. Detalhes na interface destas micrografias mostram poucos vazios, o que evidencia a melhor molhabilidade e, portanto uma melhor distribuição e homogeneidade do material.

- Dessa forma, a utilização de PUR em compostos com polipropileno apresenta vantagens quanto à redução na disposição do mesmo devido ao fato de pequenas quantidades de utilização deste material já provoca uma grande diminuição no volume de rejeitos do mesmo apresentando assim vantagens econômicas e ambientais e apresentando também viabilidade em aplicações onde não se requer altas resistências mecânicas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar o comportamento térmico dos PPs copolímeros e dos compostos através de DSC para observar as características de fusão, cristalização e cristalinidade do PP em presença do PUR.
- Realizar uma caracterização da porosidade, procurando avaliar o tamanho de poros e sua distribuição de poros dos compostos.
- Realizar uma caracterização dos PPs copos. Quanto a sua composição de fases, ou seja, quantidade e tamanho de partícula da fase elastomérica das amostras de PP.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BECKER, D.; Blendas PP/PU: Estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU, Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2002.

[2] PADILHA, A. F.; “Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades”; Curitiba, PR: Editora Hemus, 2000.

[3] CANEVAROLO, S.V.; “Ciências dos Polímeros”; São Paulo , SP: Artliber Editora, 2006.

[4] REVJAKIN, O.; ZINCANS, J.; KALNINS, M. et al. Properties of Composition Based on Post-Consumer Rigid Polyurethane Foams and Low-Density Thermoplastic resin. Polymer International, 2000.

[5] OTA, W. Análise de Compostos de polipropileno e fibras de vidro utilizados pela indústria automotiva nacional - Dissertação de Mestrado, UFPR, Paraná.

[6] MARTINS, C. M.; “Nanocompósito de polipropileno tenacificado”; 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2007.

[7] WASCHBURGER, R. M.; “Compósito de Polipropileno com Nanocarga”; 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, PPGEM, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, 2006.

[8] CHINELLATO, A. C.; “Preparação e caracterização do nanocompósito polipropileno/argila organofílica”; 2005. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, 2005.

[9] CINTILE, E.R.; Polímeros: Ciência e Tecnologia. v.1, 1993

[10] SMITH, W.F. Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais. 3 ed. McGraw-Hill, Portugal, 1998.

[11] PLASTIVIDA. Disponível em <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em 01 de julho de 2010.

[12] VILAR, W. D. Química e Tecnologia de Poliuretano. 3 ed. 2001. Disponível em <<http://www.poliuretanos.com.br>>. Acesso em 04 de julho de 2010.

[13] 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, 1999.

[14] LUCKMANN, L.; “Reciclagem de Resíduos de Espuma de Poliuretano através da incorporação em polímeros termoplásticos ABS, PSAl e OS”; “Dissertação de Mestrado”; UDESC, Joinville, 2005.

[15] POLIURETANOS – Tecnologia & Aplicações, Editora do Administrador, outubro, 2004.

[16] MACBRAYER, R. L – Polyurethane foams formulation and manufacturing, Lancaster, 1998.

[17] KOSSAKA, J – “Método de Reciclagem de Espuma Rígida de Poliuretano de Refrigeradores e Congeladores de Uso Doméstico”; “Dissertação de Mestrado”; UFPR, Paraná, 2004.

[18] ZHANG, S.; ZHANG, Z.; KIM, J.; Influence of regenerated PU on mechanical properties and thermal stability of PP. Science Direct, 2008.

[19] FRISCH, K.C; Pol. 43 (10), 1998.

[20] BECKER, D; ROEDER, J.; OLIVEIRA, R; A.T. N - Polymer Testing , 2003.

[21] BOM, R. “Análise Reológica de misturas de PSAl com resíduos de espuma rígida de poliuretano”; Estudos Tecnológicos, 2007

[22] POTSCHEKE, P; WELLHEINKE, K; “Blends of Thermoplastic Polyurethane and Maleic-Anhydride Grafted Polyethylene”, Polymer Engineering and Science, 1999

[23] CANEVAROLO, S. V. “Técnicas de Caracterização de Polímeros”; São Paulo, SP: Artliber Editora, 2004.

[24] FERNANDES, B; DOMINGUES, A; “Caracterização Mecânica de Polipropileno Reciclado para a Indústria Automotiva”, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2007

[25] Boletim Técnico – Braskem– CP141 – Rev 5 – Mai/07

[26] Boletim Técnico – Braskem– CP241 – Rev 5 – Mai/07

[27] Boletim Técnico – Chemtura– Polybond (TM) – Rev 3 – Ago/09

[28] American Society of Testing Materials – ASTM – Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.

[29] American Society of Testing Materials – ASTM – Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.

[30] American Society of Testing Materials – ASTM – Standard Test Method for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics