



AVALIAÇÃO DA DENSIDADE DE ESPUMAS DE POLIURETANOS DE PET E PC COM MISTURA DE DIISOCIANATOS

EVALUATION OF THE DENSITY OF PET AND PC POLYURETHANE FOAMS WITH A MIXTURE OF DIISOCYANATES
EVALUACIÓN DE LA DENSIDAD DE ESPUMAS DE POLIURETANO PET Y PC CON UNA MEZCLA DE DIISOCIANATOS

Kamilly S. Souza ¹, Luiz H. Bigles ², Luiz H. de Lima ³, Paulo da Silva ⁴, Samuel L. Silvero ⁵, David Manuel C. Passinhas ⁶, & Breno Nonato de Melo ^{7*}

^{1 2 3 4 5} (ICJR) - EEEFM Wallace Castelo Dutra – ES

^{6 7} Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo

¹ kamillyss1205@gmail.com ² luisbigles@gmail.com ³ luizholiveira162@gmail.com ⁴ pdsf1511@gmail.com

⁵ samukaduarte01@gmail.com ⁶ david.passinhas@edu.ufes.br ^{7*} breno.melo@ufes.br

PALAVRAS-CHAVE: Poliuretano; Densidade; HDI/MDI.

KEYWORDS: Polyurethane; Density; HDI/MDI.

PALABRAS CLAVE: Poliuretano; Densidad; IDH/IDM.

*Autor Correspondente: Melo, B. N., de.

RESUMO

As propriedades mecânicas dos poliuretanos (PU) são dependentes da densidade destes materiais. A mistura de diisocianatos na formulação dos PU's é uma das estratégias quando se tem razão estequiométrica polioli e diisocianato menor do que um. Os polióis poliésteres obtidos pelo processo de despolimerização parcial do politereftalato de etileno (PET) e do policarbonato (PC) pelo processo de glicerólise formam PU's com os diisocianato 4,4'-difenilmetano (MDI) e com o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI). De modo comparativo foram sintetizados PU's apenas com MDI e também com uma mistura de 10% de HDI e 90% de MDI, para cada tipo de polioli. Observou-se que o PU obtido com a mistura teve sua densidade aumentada em 16% para o PU a partir de PET despolimerizado (PET-OL) e de 50% para o PU obtido a partir do PC despolimerizado (PC-OL). Observou-se a redução da absorção de água para ambos os poliuretanos obtidos com a mistura de diisocianatos.

ABSTRACT

The mechanical properties of polyurethanes (PU) depend on the density of these materials. Mixing diisocyanates in the formulation of PU's is one of the strategies when the stoichiometric ratio of polyol to diisocyanate is less than one. Polyester polyols obtained from the partial depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) and polycarbonate (PC) through the glycerolysis process form PUs with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI). Comparatively, PUs were synthesized with MDI only and also with a mixture of 10% HDI and 90% MDI, for each type of polyol. It was observed that the density of the PU obtained with the mixture increased by 16% for the PU made from depolymerized PET (PET-OL) and by 50% for the PU made from depolymerized PC (PC-OL). A reduction in water absorption was observed for both polyurethanes obtained with the mixture of diisocyanates.

RESUMEN

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos (PU) dependen de la densidad de estos materiales. La mezcla de diisocianatos en las formulaciones de PU es una de las estrategias cuando la relación estequiométrica entre polioli y diisocianato es inferior a uno. Los poliols de poliéster obtenidos a partir de la despolimerización parcial de tereftalato de polietileno (PET) y policarbonato (PC) mediante el proceso de glicerólisis forman PUs con diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) y diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI). Comparativamente, se sintetizaron PUs con MDI solo y también con una mezcla de 10% de HDI y 90% de MDI, para cada tipo de polioli. Se observó que la densidad del PU obtenido con la mezcla aumentaba un 16% para el PU fabricado con PET despolimerizado (PET-OL) y un 50% para el PU fabricado con PC despolimerizado (PC-OL). Se observó una reducción de la absorción de agua en ambos poliuretanos obtenidos con la mezcla de diisocianatos.



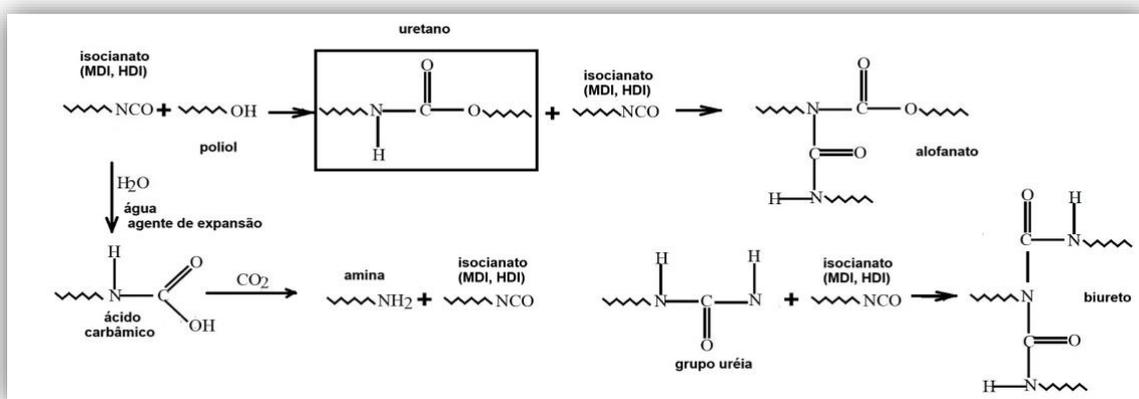
INTRODUÇÃO

Os poliuretanos (PU) são polímeros versáteis apresentando-se como espumas rígidas, espumas flexíveis, revestimentos e adesivos. Suas aplicações se estende a transporte, calçados, indústria têxtil, construção civil, embalagens, móveis, roupas, eletrônicos entre outros (Oertel, 1994). Compõem um mercado que movimentou o montante de 50 bilhões de dólares em 2021, com estimativas de crescimento de 5% até 2027 (Mordor Intelligence, 2023). A grande versatilidade destes materiais se deve aos vários tipos de polióis envolvidos em sua síntese como os poliésteres aromáticos, dos vários tipos de diisocianato e da estequiometria entre estes reagentes base de sua síntese, além da presença ou não de agentes de expansão (Szycher, 2013).

Os precursores deste polímero são polióis como os ésteres hidroxilados obtidos da reciclagem química de plásticos como o politereftalato de etileno (PET) e o policarbonato (PC) (Melo et al., 2019) que reagem com diisocianatos aromáticos como o 4'4'-difenilmetano diisocianato (MDI) polimérico e também com os diisocianato lineares como o 1,6-hexametileno diisocianato (HDI). A quantidade de grupos hidroxilas presentes no polioliol, bem como tipo de diisocianato utilizado na síntese do PU, condiciona a estrutura polimérica do material final. O teor de hidroxilas presentes nos polióis é fundamental, pois permite ajustar a estequiometria entre os grupos hidroxilas e os grupos isocianatos. Além da estequiometria da formulação outras reações são importantes para o aumento da quantidade de ligações cruzadas que tornam os poliuretanos mais rígidos e compactos, como: a reação dos grupos uretanos com outros grupos isocianatos formam os alofanatos; a reação dos grupos isocianatos com a água forma o gás carbônico e amina, que por sua vez reagem com outros grupos isocianatos formando ureia e em reação seguinte com novos grupos isocianatos formando o biureto.

A Figura 1 esquematiza as principais reações entre os grupos isocianatos no processo de polimerização e formação das espumas de poliuretano. A quantidade de ligações cruzadas nos poliuretanos tem relação direta com a densidade da peça final. A densidade das espumas de PU tem relação proporcional com as propriedades mecânicas como resistência a compressão, tração, flexão, cisalhamento e impacto, condutividade térmica, absorção de água e módulo de elasticidade (Szycher, 2013). Este trabalho mostra a influência do isocianato na síntese de PU a partir de PET e PC reciclados quimicamente. Para isso avaliou-se a densidade das espumas sintetizadas e o teor de absorção de água.

Figura 1. Reações primárias e secundárias envolvendo os grupos isocianatos na preparação das espumas rígidas



Fonte: Szycher, M. S. (2013) - adaptado.



METODOLOGIA

Os polióis foram obtidos pela reciclagem química dos plásticos conduzida em reator Kettle na proporção de 30% em massa do polímero limpo e picotado com 70% de glicerol e 1% de catalisador (metal/básico) em relação ao polímero. A reação com PET seguiu à 240°C e com o PC à 170°C, ambas mantidas por 60 min. As espumas de poliuretanos (PU) foram formuladas em uma única etapa, misturando-se os polióis obtidos com o óleo de mamona (20%) reagidos de dois modos, um com MDI como o único diisocianato e outro com uma mistura de MDI em 90% e 10% de HDI ambos na estequiometria NCO/OH igual a 1,0 e utilizando-se como agente de expansão a água no teor de 2%. A massa polimérica foi colocada em embalagens de leite longa vida e agitada até o aumento da viscosidade e início da expansão, com cura de 24 horas.

A Tabela 1 apresenta as siglas e o conteúdo de reagentes para cada material sintetizado. Os polióis foram caracterizados por FTIR (Carry 630, Agilent) e por teor de hidroxilas seguindo a norma ASTM D4274-99 via acetilação. As espumas rígidas de poliuretanos foram caracterizadas por densidades aparentes seguindo norma ABNT NBR 8537 e quanto a absorção de água seguiu-se a norma ASTM D570-81 com medidas realizadas a temperatura ambiente. Inicialmente os materiais secos em estufa a 105°C, por uma hora, e acondicionados em dessecador para resfriar até temperatura ambiente. Em seguida, determinou-se a massa das amostras utilizando uma balança analítica, e imediatamente, submergiu-se as amostras em água destilada. Após 24 horas, as amostras foram secas, utilizou-se toalha de papel para absorver a água superficial e, posteriormente, determinou-se sua nova massa. Este procedimento foi repetido por 48 e 72 horas, e também por uma semana de imersão, com o objetivo de se determinar a curva de sorção (%) de água em função do tempo de exposição.

Tabela 1. Espumas de poliuretanos conforme o poliol e aos tipos de diisocianatos.

Espuma de PU	Poliol	Diisocianatos
PU(PC-OL)MDI	PC-OL	MDI
PU(PC-OL)MDI*/HDI		MDI/HDI
PU(PET-OL)MDI	PET-OL	MDI
PU(PET-OL)MDI*/HDI		MDI/HDI

Fonte: Autores.

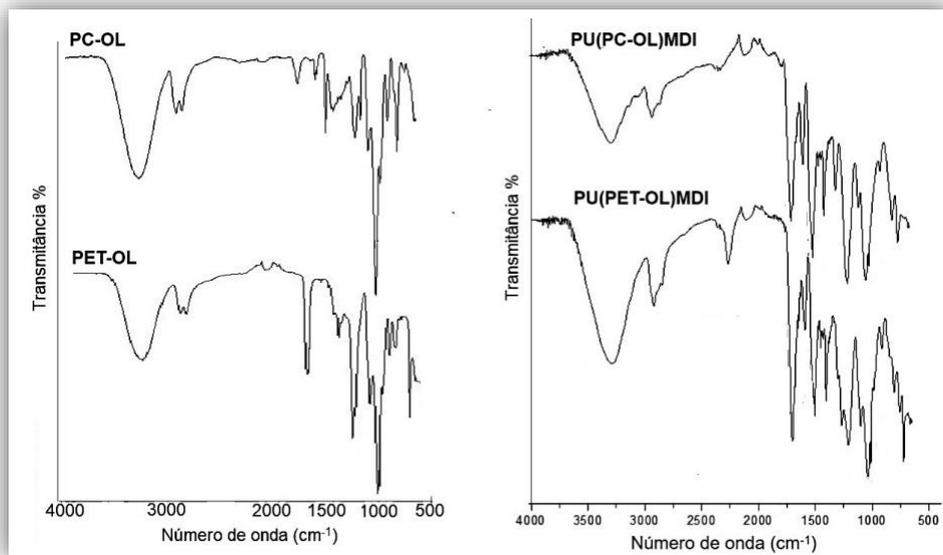
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os plásticos PET e PC reciclados quimicamente deram origem aos polióis PET-OL e PC-OL respectivamente. Seus espectros de FTIR (Figura 2) mostram bandas típicas de poliésteres em 1.730 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ e 1.100 cm⁻¹. A característica importante do PC é a absorção em 2969 cm⁻¹ referente a estiramento do grupo metila (CH₃) de carbonato que não aparece no espectro do PC-OL. Entretanto, uma observação interessante é o aparecimento da banda em 3400 cm⁻¹ referente ao estiramento do grupo hidroxila presente em ambos os produtos despolimerizados PET-OL e PC-OL. O teor de hidroxilas foi de 287 ± 10 mgKOH/g para o PET-OL e 520,99 ± 11,62 mgKOH/g para o PC-OL. Os espectros de FTIR (figura 1 a direita) dos PU's sintetizados apresentaram as bandas típicas de PU's (1730 cm⁻¹) e os sintetizados a partir de PC apresentaram MDI remanescente² visto pela banda em 2270 cm⁻¹.



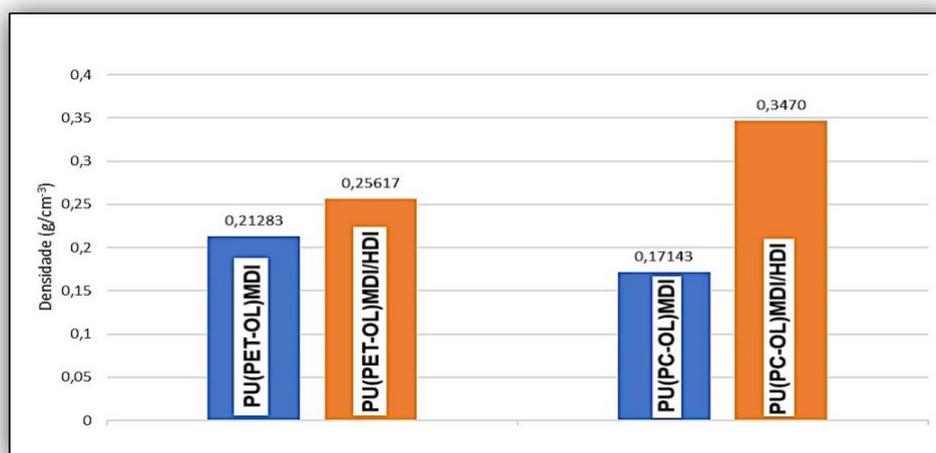
As densidades aparentes (Figura 3) dos PU's são menores que $0,35 \text{ g/cm}^3$, típicos de materiais isolantes acústicos e elétricos. A entrada do HDI nas formulações elevou a densidade dos materiais em 16% para os formulados com PET-OL e em 50% os formulados com PC-OL. Este efeito pode ter relação com a atividade reativa do HDI que é muito baixa comparada ao MDI na reação como o grupo hidroxila do polioli (Mordor Intelligence, 2023). Assim, reagem com grupos uretanos já formados, gerando-se os grupos alofanatos que aumentam a reticulação do PU e consequentemente a densidade aparente do PU após a cura.

Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho dos polióis e dos poliuretanos obtidos.



Fonte: Autores.

Figura 3. Densidade aparente das espumas rígidas de poliuretano

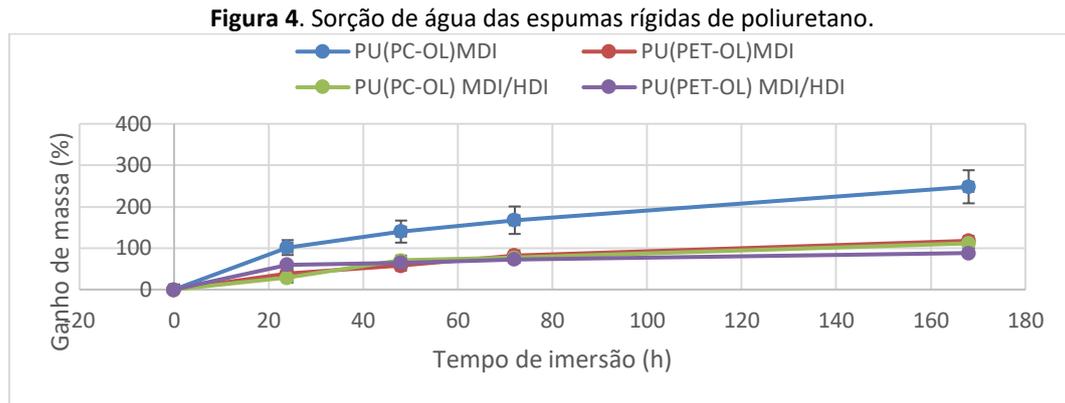


Fonte: Autores.

A sorção de água das espumas rígidas de poliuretanos está apresentada na Figura 4. Observa-se que são materiais com alta capacidade de sorver água podendo chegar a 200%. Entretanto o efeito da adição de HDI na formulação reduziu significativamente esta característica de sorver água. Este efeito está em acordo com o já mencionado efeito do aumento das ligações cruzadas no material final.



Citação (APA): Souza, K. S., Bigles, L. H., Lima, L. H. de, Silva, P. da, Silvero, S. L., Passinhas, D. M. C., & Melo, B. N. (2023). Avaliação da densidade de espumas de poliuretanos de PET e PC com mistura de diisocianatos. *Brazilian Journal of Production Engineering*, 9(6), Edição Especial "Semana de Química do Norte do Espírito Santo (SEQUINES)", 40-44.



Fonte: Autores.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A reciclagem química dos plásticos PET e PC gerou polióis adequados à síntese de espumas rígidas de poliuretanos. Estas espumas podem ter suas estruturas polimérica ajustada pela mistura de diisocianato. A inserção de 10% de HDI na formulação das espumas rígidas de poliuretanos aumentou a densidade e reduziu a sua sorção de água tornando os materiais mais compactos.

REFERÊNCIAS

Oertel, G. (1994). *Polyurethane Handbook - Chemistry – Raw Material – Processing – Applications – Properties*. 2a ed. New York: Hanser Publishers, 1994.

Mordor Intelligence (2023) *Tamanho do mercado poliuretano e análise de participação-tendências de crescimento e previsões 2023-2028*. Recuperado de <https://www.mordorintelligence.com/pt/industry-reports/polyurethane-market>

Szycher, M. S. (2013). *Handbook of Polyurethanes*. 2a Ed. Boca Raton, Florida USA, 1112.

Melo, B. N., Araujo, D. P. R., Araujo, L. V., Pasa, V. M. D., Araujo, R. C. S., Paterno, L. G., & Mol, A. R. (2019). PET-ol uma nova classe de polióis na síntese de poliuretanos. In: 15º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2019, Bento Gonçalves. *Anais do 15º Congresso Brasileiro de Polímeros/Associação Brasileira de Polímeros*. São Carlos: aptor software.

