

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS MATERIAS**

**EFEITO DO USO DE COMPATIBILIZANTE E DO TEMPO DE
PROCESSAMENTO SOBRE AS PROPRIEDADES, TÉRMICAS,
MORFOLÓGICAS, REOLÓGICAS E MECÂNICAS DA BLENDAS
PET/PP.**

Autor: Roberto Soji Kitaoka

Orientador: Prof. Dr. Chang Tien Kiang

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia
Química como parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Fevereiro de 1997

Campinas - SP



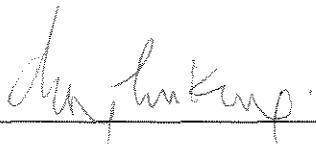
917 04026

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado, defendida pelo Engenheiro Químico Roberto Soji Kitaoka, e aprovada pela Comissão Julgadora em 05 de fevereiro de 1997.

A handwritten signature in cursive script, appearing to read 'Chang. Tien Kiang', is written above a horizontal dotted line.

Prof. Dr. Chang. Tien Kiang

Dissertação defendida e aprovada em 05 de fevereiro de 1997, pela banca
examinadora constituída pelos professores e doutores:

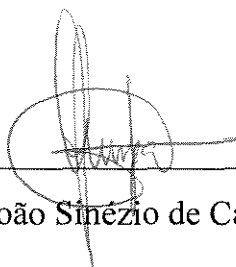


Prof. Dr. Chang Tien Kiang

Orientador



Dr. Ronald Krauss



Prof. Dr. João Sinezio de Carvalho Campos

Aos meus pais, Toshiya e Chieko Kitaoka

AGRADECIMENTOS

A realização desta tese se deve à cooperação e apoio de várias pessoas e instituições. Agradeço:

Ao Prof. Dr. Chang Tien Kiang, pela orientação e ajuda durante a realização deste trabalho.

Aos professores e funcionários da FEQ, em especial à Prof. Dra. Lúcia H. I. Mei, pelo espaço concedido em seu laboratório.

Ao grupo de físico-química do Departamento de Tecnologia de Polímeros da Rhodia de Santo André - SP (Fairway), pelo treinamento e apoio na realização dos ensaios térmicos, da Calorimetria Diferencial de Varredura.

À Rhodia de Santo André, pelo Polietileno Tereftalato.

Ao Eng. Edmar Faleiros da Polibrasil S.A de Mauá - SP, pelo Polipropileno.

À Eliana Rezende e Rita, do Departamento de Materiais, da Faculdade de Engenharia Mecânica, pelas fotos da Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Eng. Ivan Coelho e Edson da Rhodia Ster S.A. de Poços de Caldas - MG, pela atenção e moagem dos polímeros.

Aos funcionários da oficina da FEQ, pela confecção de moldes para o Mini Max Molder.

Ao CAPES, pelo apoio financeiro.

À Mônica, Frede, Rosana, Diego, pela amizade e presença constante em todos os momentos.

Aos meus novos amigos: Rita, Roberto, Ana Cláudia, Sônia, Gisélia, Li,
Simone, Marcos e Ana Fratine.

À todos meu reconhecimento e sincera gratidão.

RESUMO

Neste trabalho são estudados os efeitos do tempo de processamento sobre as propriedades do Poli(etileno tereftalato) (PET), Polipropileno (PP) e as misturas PET/PP. Analisou-se ainda a influência da adição de compatibilizante, polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-AM), à mistura. As amostras foram processadas no “Mini Max Molder CS183MMX”, à temperatura de 265°C, com tempos de processamento de: 1 minuto e 20 segundos; 5 minutos; 10 minutos; e 15 minutos, em composições (PET/PP) de: 100/0; 90/10; 80/20; 70/30; 60/40; 50/50; e 0/100, em peso. Também foram preparadas blendas compatibilizadas com 3% de PP-g-AM, em relação ao peso total da mistura. As amostras foram analisadas através de ensaios reológicos, mecânicos, térmicos e morfológicos. A caracterização reológica foi realizada utilizando o reômetro ortogonal de discos paralelos e eixos excêntricos, o “Mini Max Dynamic Tester CS-183DY”. Foram determinados os módulos elástico (G') e de perda (G''), afim de observar algum tipo de degradação no processamento da mistura e efeito do compatibilizante sobre o comportamento viscoelástico da blenda. As alterações provocadas pelo processo de mistura na cinética de cristalização do PET e na temperatura de cristalização dos componentes na mistura foram estudadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC), utilizando dois métodos: cristalização isotérmica e cristalização não isotérmica. As análises morfológicas foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), através da qual, foi observada uma forte influência do uso de

compatibilizante e do tempo de processamento no grau de dispersão e no tamanho das fases dispersas. A melhor dispersão foi obtida com a amostra compatibilizada, processada em 15 minutos. Este resultado está de acordo com os dados reológicos, no qual as blendas compatibilizadas apresentaram um incremento nos módulos, com relação às blendas não compatibilizadas. Isto deve-se à uma melhor interação entre as fases, devido à redução das tensões interfaciais, promovida pela ação do compatibilizante. Os resultados dos ensaios mecânicos realizados no “Mini Max Tensile Tester CS-183TE”, confirmaram a eficiência do processo de compatibilização, caracterizado pelo aumento da tensão e alongação de ruptura da blenda PET/PP, quando compatibilizada com PP-g-AM, processada em 15 minutos.

Palavras-chaves: Poli(etileno tereftalato); Polipropileno; Polipropileno graftizado com Anidrido Maleico; Compatibilização.

ABSTRACT

This work presents the study of the effects of the processing time and compatibilizer addition on the properties of poly(ethylene terephthalate) (PET), polypropylene (PP) and PET/PP blends. The samples were prepared by melt blending in the Mini Max Molder CS-183MMX, at 265°C, with processing time of: 1 min. 20sec.; 5 min.; 10 min.; and 15 min. The PET/PP blend compositions (wt/wt) used in this work were: 100/0; 90/10; 70/30; 60/40; 50/50; and 0/100; with and without 3% of Polypropylene grafted Maleic Anhydride (PP-g-MA). The samples were studied by thermal, morphological, rheological and mechanical analysis. The rheological characterization was evaluated by eccentric-disk-orthogonal rheometer, "Mini Max Dynamic Tester CS-183DY". The measurements of the dynamic modulus G' and G'' , were used to observe the compatibilization effect and polymer degradation on the viscoelastic behavior of the blends. The modification caused by the blending process in PET's crystallization temperature, were studied by Differential Scanning Calorimetry (DSC) using two methods: anisothermal and isothermal crystallization. The morphological analysis were performed by Scanning Electron Microscopy (SEM) in which it was observed a strong influence of compatibilizer and processing time in dispersion grade and phase diameter. The best dispersion was obtained with processing time of 15 minutes and compatibilizer addition. This result is in agreement with the rheological one, where the compatibilized blend presented an increase in their modulus in relation to the

non-compatible ones. This comes as a result of a better interaction between phase and a reduction in interfacial tension promoted by the compatibilizer. The results of the mechanical analysis performed by Mini Max Tensile Tester CS-183TE, confirmed the efficiency of the compatibilization process, characterized by The ultimate stress and strain of the PET/PP blends, when compatibilized with PP-g-MA in a processing time of 15 minutes.

Keywords: Poly(ethylene terephthalate); Polypropylene; Polypropylene grafted Maleic Anhydride; Compatibilization

NOMENCLATURA

a	Distância entre os centros dos discos no reômetro ortogonal	(m)
A	Área da seção transversal do corpo de prova	(m ²)
D_i	Disco inferior	
D_s	Disco superior	
$E_{a,d}$	Energia de ativação média para início da decomposição	(J/KgK)
E_s	Eixo superior	
F	Força exercida no corpo de prova	(N)
F_x	Força elástica (direção x)	(N)
F_y	Força viscosa (direção y)	(N)
G^*	Módulo complexo	(N/m ²)
G'	Módulo em fase	(N/m ²)
G''	Módulo fora de fase	(N/m ²)
ΔG_m	Energia livre de Gibbs de mistura	(J/mol)
H	Calor dissipado por ciclo	(N/s m ²)
Δh_m	Entalpia de mistura por unidade de volume	(J/m ³)
ΔH_m	Entalpia de mistura	(J/mol)
L	Comprimento do corpo de prova esticado	(m)
L_o	Comprimento inicial do corpo de prova	(m)
ΔL	Variação do comprimento do corpo de prova	(m)
r	Raio do disco superior	(m)
R	Raio do disco inferior	(m)

ΔS_m	Entropia de mistura	(J/mol K)
t	Distância vertical entre os discos	(m)
T	Temperatura	(K)
T_c	Temperatura de cristalização	(°C)
T_{do}	Temperatura inicial de decomposição	(°C)
$T_{d1/2}$	Temperatura de meia decomposição	(°C)
T_g	Temperatura de transição vítrea	(°C)
T_m	Temperatura de fusão	(°C)
ε	Deformação	(%)
ϕ_1, ϕ_2	Fração volumétrica dos componentes 1 e 2	
δ_1, δ_2	Parâmetro de solubilidade dos componentes 1 e 2	(J ^{1/2} /m ^{3/2})
δ_{PET}	Parâmetro de solubilidade do PET	(J ^{1/2} /m ^{3/2})
δ_{PP}	Parâmetro de solubilidade do PP	(J ^{1/2} /m ^{3/2})
$\gamma_{PET/PP}$	Tensão interfacial entre o PET e PP	(mN/m)
γ_m	Valor máximo da deformação cisalhante durante o ciclo	
η'	Viscosidade dinâmica	(N.s/m ²)
η''	Viscosidade fora de fase	(N.s/m ²)
η^*	Viscosidade complexa	(N.s/m ²)
ψ	Deslocamento normalizado	
δ	Ângulo de defasagem	
$\tan\delta$	Tangente de perda	
τ_x	Tensão na direção x	(N/m ²)

τ_y	Tensão na direção y	(N/m ²)
σ	Tensão exercida no corpo de prova	(N/m ²)
ω	Velocidade angular	(s ⁻¹)

TRABALHO PUBLICADO

“Influência do tempo de processamento e do uso de compatibilizante sobre as propriedades térmicas e morfológicas da blenda PET/PP.”

Anais do 3^o Congresso Brasileiro de Polímeros - Pg. 871-874;

realizado no período de 30/10/95 a 02/11/95;

Rio de Janeiro - RJ - Brasil.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
NOMENCLATURA	v
TRABALHO PUBLICADO	viii
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2	
REVISÃO DA LITERATURA	05
2.1 - Trabalhos Publicados na Área	05
2.2 - Fundamentação Teórica	09
2.2.1 - Miscibilidade e Compatibilidade	09
2.2.2 - Compatibilização de Blendas Poliméricas	11
2.2.3 - Processamento de Polímeros	13
2.2.4 - Reologia de Polímeros	14
2.2.5 - Reologia de Blendas	16
2.2.6 - Degradação Térmica	17
2.2.6.a - Degradação Térmica do PET	18
2.2.6.b - Degradação Térmica do PP	19
2.2.6.c - Degradação Térmica da Blenda PET/PP	20
2.2.7 - Cristalização	21

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Materiais	24
3.1.1 - Poli(etileno tereftalato)	24
3.1.2 - Polipropileno	25
3.1.3 - Polipropileno funcionalizado com Anidrido Maleico	27
3.1.4 - Blendas Preparadas	27
3.2 - Métodos	28
3.2.1 - Processamento das Blendas	28
3.2.2 - Caracterização Térmica	31
3.2.2.a - Procedimento Experimental	32
3.2.3 - Caracterização Morfológica	33
3.2.3.a - Procedimento Experimental	34
3.2.4 - Caracterização Reológica	34
3.2.4.a - Procedimento Experimental	36
3.2.5 - Caracterização Mecânica	37
3.2.5.a - Procedimento Experimental	39

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Processamento dos Polímero no Mini Max Molder	41
4.2 - Caracterização Térmica	44
4.2.1 - Influência do PP no Processo de Cristalização do PET	44
4.2.2 - Influência do Tempo de Processamento no Processo de Cristalização do PET, na Blenda com PP	48
4.2.3 - Influência do Compatibilizante no Processo de Cristalização do PET, na Blenda com PP.	49
4.2.4 - Influência da Quantidade de Compatibilizante no Processo de Cristalização do PET, na Blenda com PP.	51
4.3 - Caracterização Morfológica	53
4.3.1 - Influência da Quantidade Relativa dos Componentes na Morfolgia da Blenda PET/PP	53
4.3.2 - Influência do Tempo de Processamento na Dispersão das Fases	55
4.3.3 - Influência do Compatibilizante na Morfolgia da Blenda.	57
4.3.4 - Influência da Quantidade de Compatibilizante na Morfolgia da Blenda.	60
4.4 - Caracterização Reológica	64
4.4.1 - Influência da Quantidade Relativa dos Componentes nos Módulos G' e G'' .	64

4.4.2 - Influência do Tempo de Processamento nos Módulos G' e G'' .	66
4.4.3 - Influência do Compatibilizante nos Módulos G' e G'' ..	69
4.5 - Caracterização Mecânica	73
4.5.1 - Influência da Quantidade Relativa dos Componentes na tensão de Ruptura.	73
4.5.2 - Influência do Uso de Compatibilizante	75
CAPÍTULO 5	
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.	
5.1 - Conclusões	78
5.2 - Sugestões para Trabalhos Futuros	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	87

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O processo de modificação de homopolímeros surgiu da necessidade de se obter materiais poliméricos com propriedades específicas. Entre os processos de modificação de polímeros, o processo de mistura em fusão tem despertado grande interesse. A principal razão por este interesse, deve-se ao fator econômico.

Em geral podemos citar as seguintes razões para a confecção de uma blenda:

- redução do custo de polímeros mantendo ou melhorando a performance da resina, através da mistura com outro polímero de menor custo, (diluição de um polímero caro com um polímero de custo menor, mantendo as propriedades num nível requerido);
- desenvolvimento de materiais com propriedades específicas;
- formar blendas de alta performance de polímeros interagindo sinergeticamente;
- melhorar a processabilidade do polímero;
- reciclagem industrial.

Uma das primeiras etapas para o desenvolvimento de uma blenda é a escolha dos componentes das blendas. Existe uma preferência por sistemas compostos de polímeros imiscíveis, devido à maior possibilidade de combinações de propriedades. Porém a combinação de um polímero polar com um polímero apolar, normalmente gera um sistema heterogêneo de difícil dispersão, devido à grande tensão interfacial

entre as fases, resultando numa blenda com propriedades mecânicas inferiores às dos polímeros puros. A utilização de um compatibilizante adequado pode reduzir as tensões interfaciais entre os componentes, através de interações específicas, tais como, pontes de hidrogênio ou ligações covalentes. Um método de compatibilização bastante utilizado atualmente é a extrusão reativa, em que é adicionado à mistura um polímero funcionalizado, capaz de aumentar as interações específicas ou reagir quimicamente gerando um copolímero "in situ" durante o processamento da mistura. A blenda resultante apresenta melhor homogeneização e redução do tamanho da fase dispersa. Porém, a eficiência do compatibilizante não depende unicamente da substância utilizada, mas está ligada diretamente as condições de processamento, como por exemplo: a temperatura; o equipamento e tempo de processamento. É fundamental que a mistura ocorra de maneira homogênea e que o tempo e a temperatura sejam suficientes para que ocorram as interações esperadas.

Com a compatibilização e conseqüente redução do diâmetro da fase dispersa, espera-se melhor desempenho da blenda com relação às propriedades mecânicas, morfológicas e reológicas. Entretanto o estudo deste tipo de sistema é bastante complexo, devido à natureza não estável e às alterações provocadas no comportamento reológico e térmico destes polímeros, como a viscosidade e cinética de cristalização.

Neste trabalho são estudados os efeitos do tempo de processamento e do uso de compatibilizante sobre algumas propriedades da blenda poli(etileno tereftalato) (PET) / polipropileno (PP). Foi utilizado como compatibilizante, o polipropileno graftizado com anidrido maleico (PP-g-MA). A escolha por este compatibilizante se

deve a facilidade relativa com que o anidrido maleico pode ser graftizado, em muitos polímeros em temperaturas normais de processamento [01], aproveitando os grupos hidroxílicos e carboxílicos do PET que pode reagir com várias funcionalidades. A opção pelo PET foi devido à sua ampla utilização como termoplástico de engenharia e por apresentar excelentes propriedades térmicas, elétricas e óticas, que combinadas com um custo razoável, tem resultado numa rápida expansão do volume e áreas de aplicações. Por outro lado, o PP possui um custo inferior ao PET e grande versatilidade, o que justifica o estudo da confecção da blenda PET/PP, reduzindo o custo do PET e melhorando algumas características da resina. Além disto, esta pesquisa pode ser utilizada como uma etapa inicial do reprocessamento destes materiais. Um dos grandes problemas do processo de reciclagem é a separação dos polímeros, visto que, normalmente estes polímeros são componentes de um mesmo artigo da industria têxtil. A compatibilização eficiente e a caracterização desta mistura poderia justificar o reprocessamento destes produtos.

O estudo desta blenda foi realizado através de ensaios reológicos, térmicos morfológicos e mecânicos.

A caracterização das alterações no comportamento viscoelástico, provocado pela mistura dos polímeros e a adição do compatibilizante à mistura, foi realizada no reômetro ortogonal de discos paralelos e eixos excêntricos, através da análise dos módulos G' e G'' .

O estudo morfológico da influência das varáveis estudadas (tempo de processamento, composição da blenda e compatibilização) sobre o diâmetro da fase

dispersa foi realizado por microscopia eletrônica de varredura (SEM), das superfícies das blendas fraturadas criogenicamente.

O estudo térmico, foi utilizado para caracterizar a alteração na cinética de cristalização do PET, provocado pela adição do PP e do compatibilizante. Como o PET possui temperatura de fusão superior à temperatura de fusão do PP, sua cristalização acontecerá na presença da fase fundida do PP. O estudo das alterações na cinética de cristalização é importante devido à sua influência sobre as condições de processamento dos polímeros.

A caracterização mecânica foi utilizada para confirmar os resultados obtidos nos demais testes. Este teste foi realizado com caráter puramente qualitativo, pois os corpos de prova não foram confeccionados segundo a norma ASTM, devido às limitações do tamanho das peças moldadas no Mini Max Molder.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Trabalhos Publicados na Área

Devido ao grande interesse acadêmico e industrial sobre o processo de mistura de polímeros, são publicados atualmente vários trabalhos nesta área, tratando principalmente da compatibilização destas misturas. A compatibilização eficiente é a chave para o sucesso da comercialização da blenda.

Nos últimos anos a compatibilização reativa de blendas poliméricas tem sido tema de vários estudos. Liu e Baker [01], apresentam uma relação de vários trabalhos sobre a compatibilização de blendas imiscíveis, através da produção de copolímeros compatibilizantes *in situ*, durante o processamento da mistura, utilizando polímeros funcionalizados. Estes polímeros reativos foram classificados em seis categorias principais, de acordo com o tipo de grupo reativo, que são: anidrido maleico; ácido carboxílico; derivados de ácidos carboxílicos; amins primárias e secundárias; hidroxilas e epóxis; e grupos reativos responsáveis por ligações iônicas. Embora sejam apresentados vários trabalhos na área de compatibilização de blendas, poucas destas publicações tratam da compatibilização do PET e do PP.

Baitaille et. al.[02], realizaram estudos sobre as propriedades mecânicas e permeabilidade da blenda PET/PP e da mistura compatibilizada com 30 e 50% de polipropileno funcionalizado com ácido acrílico(PP-g-AA) em relação ao peso total

da blenda. A caracterização do material foi direcionada para a avaliação da permeabilidade da mistura (através do Permatran), comportamento mecânico (teste Instron), e morfológico (microscopia eletrônica de varredura). Os autores concluem que, apesar da introdução do polipropileno funcionalizado com ácido acrílico, a blenda não apresentou mudanças significativas nas propriedades mecânicas e de permeação, em relação a blenda sem compatibilizante. Porém observou-se através da microscopia eletrônica de varredura uma morfologia mais homogênea, sugerindo com isso que o aumento da quantidade de ácido acrílico poderia melhorar a compatibilização da blenda e conseqüentemente melhorar as propriedades mecânicas.

Um outro estudo sobre a blenda PET/PP é apresentada por Xanthos et. al. [03], utilizando, também, como compatibilizante o PP funcionalizado com ácido acrílico (PP-g-AA). A blenda foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia infravermelho (IR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e testes mecânicos. Os resultados indicam que o polipropileno funcionalizado promove uma morfologia com dispersão fina das fases, melhora da processabilidade e propriedades mecânicas e modificação do comportamento de cristalização do componente poliéster. Estes efeitos foram atribuídos ao aumento da interação entre as fases, resultante da redução da tensão interfacial. Um dos problemas deste sistema de compatibilização é a necessidade de grande quantidade de polímero funcionalizado para se obter boa dispersão das fases. Neste estudo a compatibilização da blenda foi realizada substituindo todo o PP por PP-g-AA (60% em peso), o que torna desfavorável economicamente.

Todos trabalhos publicados na literatura referentes à blenda PET/PP, utilizam como compatibilizante o polipropileno funcionalizado com ácido acrílico [02,03]. Por outro lado, vários estudos de compatibilização foram realizados com o polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (PP-g-AM) em misturas com poliamida 66 (PP-66) e PP. Estes trabalhos apresentaram bons resultados, principalmente devido a necessidade de pequena quantidade do compatibilizante para se conseguir uma blenda com melhores propriedades mecânicas e dispersão das fases. Destacam-se os trabalhos de Duvall et. al. [04,05] nos quais foram realizados estudos sobre a influência da concentração de anidrido maleico funcionalizado no PP, utilizado como compatibilizante na blenda PA66/PP. Comparando os compatibilizantes com baixa e alta concentração de anidrido maleico verificou-se que a máxima deformação na fratura foi alcançado com a utilização do compatibilizante com baixa concentração de anidrido maleico, porém para se obter o mesmo grau de dispersão das fases era necessário uma quantidade de compatibilizante muito maior.

A blenda PA/PP utilizando como compatibilizante o PP-g-AM, é tema de estudo de vários pesquisadores [04,11]. O interesse por este sistema é decorrente dos bons resultados de compatibilização obtidos em extrusão reativa. Nestes estudos, a compatibilização é analisada por meio de ensaios térmicos, morfológicos, mecânicos e reológicos.

A influência da compatibilização sobre as propriedades reológicas foi estudada por Valenza et. al. [12], utilizando a blenda PA-6/PP e o compatibilizante PP-g-AA. As caracterizações reológicas foram realizadas com espectrômetro

dinâmico (RDS cone-prato) e um reômetro capilar, com os quais, foi caracterizado um aumento da viscosidade das blendas compatibilizadas em relação as blendas não compatibilizadas. Este incremento na viscosidade foi atribuído a alterações químicas (copolímero formado *in situ* a partir da reação do compatibilizante com a poliamida), que promoveram maior interação entre as fases e variações morfológicas.

Importantes trabalhos sobre reologia de blendas poliméricas são desenvolvidos por Utracki et. al.. Em um de seus trabalhos é estudado o sistema PET/PA-66 [13], no qual é verificado que a taxa de degradação térmica da blenda, determinado experimentalmente, é maior que o calculado a partir das propriedades dos polímeros puros utilizando a regra da aditividade. Os testes foram realizados em um espectrômetro mecânico modelo RMS-605 de discos paralelos, em atmosfera aquecida. Foi observado que a atmosfera utilizada, ar ou nitrogênio, não altera significativamente a degradação térmica, pois apenas uma pequena porção da amostra entra em contato com atmosfera externa. Os testes indicaram uma diminuição nas funções reológicas, provavelmente devido ao decréscimo das interações intermoleculares no PET fundido, provocado pela adição da PA-66. Este efeito é atribuído à perturbação da regularidade das interações intermoleculares do PET.

2.2 - Fundamentação Teórica

2.2.1 - Miscibilidade e Compatibilidade

Miscibilidade ou imiscibilidade referem-se ao grau de interação entre as moléculas dos polímeros constituintes da blenda (segregação). Um sistema é miscível quando a mistura de dois ou mais polímeros formam uma solução de uma única fase (sólido ou líquido), onde ocorre uma mistura íntima entre os segmentos moleculares, não havendo qualquer segregação entre as moléculas.

O critério termodinâmico para determinar a miscibilidade de um sistema polimérico é o cálculo da Energia Livre de Gibbs de Mistura (ΔG_m), que está relacionada com a Entropia de Mistura (ΔS_m), e a Entalpia de Mistura (ΔH_m), segundo a equação,

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (2.1)$$

Se o sistema é miscível, então o ΔG_m deve ser negativo. Porém poucos pares poliméricos formam blends miscíveis, visto que a variação de entropia combinatorial é muito pequena, quando polímeros de alto peso molecular são misturados. Este fato combinado com a expectativa do calor de mistura ser normalmente endotérmico ($\Delta H_m > 0$), torna improvável conseguir a Energia Livre de Mistura negativa, requerida para a miscibilidade.

De acordo com Hildebrand a entalpia de mistura pode ser calculada pela equação:

$$\Delta h_m = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.2)$$

onde,

Δh_m = entalpia de mistura por unidade de volume,

ϕ_1 e ϕ_2 = fração volumétrica dos componentes 1 e 2,

δ_1 e δ_2 = parâmetro de solubilidade dos componentes 1 e 2.

Assim, quanto maior a diferença entre os parâmetros de solubilidade ($\delta_1 - \delta_2$), menor a probabilidade de dissolução.

Em blendas compostas de polímeros miscíveis, suas propriedades normalmente podem ser preditas através da média ponderada da composição das propriedades de seus componentes individuais e apresentam uma única temperatura de transição vítrea (T_g). Por outro lado, as blendas imiscíveis formam um sistema heterogêneo, com fases separadas e apresentam temperatura de transição vítrea (T_g), ou temperatura de fusão (T_m), de cada componente da blenda. As temperaturas de transições são um parâmetro importante para análise da miscibilidade da blenda. Entretanto um dos primeiros critérios para avaliar a miscibilidade é a transparência óptica da mistura. Normalmente uma mistura miscível é transparente, enquanto que uma mistura imiscível é opaca ou translúcida. Porém esta análise pode fornecer conclusões erradas quando os componentes das blendas apresentam mesmo índice de refração, ou quando decorrentes de fenômenos de cristalização.

A compatibilidade é um termo mais abrangente que o termo miscibilidade, pois uma blenda imiscível pode ser compatível, desde que apresentem boas propriedades interfaciais e as propriedades finais da blenda estão dentro das especificações desejadas. Por outro lado, a blenda é considerada incompatível,

quando as propriedades requeridas estão bem abaixo dos valores de ambos os polímeros em separado, ou seja, a blenda apresenta características muito inferiores aos dois polímeros individualmente (efeito antagônico).

2.2.2 - Compatibilização de Blendas Poliméricas

A compatibilização de misturas poliméricas é o resultado de processos ou técnicas para melhorar a performance da blenda.

As blendas compatibilizadas são caracterizadas pela presença de uma fase finamente dispersa, estabilidade boa adesão entre as fases e propriedades tecnologicamente desejáveis.

A chave para o sucesso de uma blenda imiscível, é a compatibilização eficiente para controlar a morfologia. A compatibilização tem sido conseguida por [14]:

- adição de copolímeros graftizados ou aleatórios,
- co-reação durante o processamento da mistura, através da adição de um polímero funcionalizado,
- tecnologia IPN (rede polimérica interpenetrante),
- reticulação dos componentes da blenda,
- modificação de homopolímeros, por exemplo, através da incorporação de grupos polares, responsáveis por interações fortes entre os polímeros, o que poderia resultar num ΔH_m negativo,

- condições de processamento (a homogeneidade de uma solução polímero-polímero e conseqüente performance da blenda dependerá em grande parte do método de preparação, tempo, temperatura e tensão cisalhante a que a mistura é submetida),
- outros métodos.

Assim como a maioria das blends poliméricas, o PET e o PP são mutuamente imiscíveis, baseado em parâmetros de solubilidade ($\delta_{PET} = 19900$ a $21900 \text{ J}^{1/2}/\text{m}^{3/2}$ e $\delta_{PP} = 16800$ a $18800 \text{ J}^{1/2}/\text{m}^{3/2}$)[15] ou no critério de tensões interfaciais ($\gamma_{PET/PP} = 6,65 \text{ mN/m}$ a 260°C) [03].

Esta grande tensão interfacial na blenda fundida dificulta a dispersão das fases durante a mistura, conduzindo a uma fraca adesão interfacial no estado sólido.

A compatibilização e adesão da blenda pode ser melhorada através da adição de um copolímero em bloco ou funcionalizado. Contudo, este método não tem sido extensivamente usado, devido a ausência de rotas economicamente viáveis para síntese destes copolímeros pré-formados. Uma alternativa mais interessante é a produção destes copolímeros *in situ*, através da adição de um polímero funcionalizado adequado, que pode reagir com outro polímero, formando um copolímero graftizado durante o processamento, ou simplesmente alterar a polaridade de um dos polímeros de modo que se crie forças de interações fortes.

Um dos métodos de compatibilização da blenda PET/PP é a utilização de PP funcionalizado, que reagiria com o PET, formando o copolímero, PET-b-PP, reduzindo as tensões interfaciais, melhorando a dispersão das fases, propriedades mecânicas e a processabilidade.

2.2.3 - Processamento de Polímeros

O processamento de polímeros é baseado em fundamentos de engenharia, principalmente, fenômenos de transportes (ex. mecânica dos fluidos e transferência de calor) reologia de polímeros fundidos, mecânica de sólidos e princípios de mistura. Outro conhecimento fundamental para o entendimento do processamento de polímeros é a físico-química de polímeros.

A combinação de algumas propriedades intrínsecas do polímero determinam sua processabilidade e a eficiência da operação. A viscosidade de cisalhamento é a propriedade intrínseca mais importante na determinação da processabilidade do material. O conhecimento da viscosidade em função da temperatura e da taxa de cisalhamento é indispensável para a estimativa das condições de máxima eficiência de produção. Além disso, o comportamento reológico é determinante na morfologia da blenda e conseqüentemente nas suas propriedades mecânicas.

Por outro lado, as propriedades finais do material polimérico podem ser influenciadas decisivamente pelo método de manufatura e condições de processamento. Um material polimérico pode apresentar consideráveis diferenças na estrutura física (ex. orientação, grau e caráter de cristalinidade) de acordo com as condições de processamento. Além disso, a estrutura física varia com o tempo de processamento devido ao processo de degradação e relaxação dos polímeros e conseqüentemente, a velocidade de operação é um fator crítico para o controle de qualidade do produto.

2.2.4 - Reologia de Polímeros

Reologia é a ciência que estuda a deformação de materiais e as relações força e deformação. É possível descrever este comportamento matematicamente por meio de um conjunto de equações constitutivas. As equações constitutivas definem a relação causa e efeito em termos de propriedades ou características do fluido material.

A resposta em líquidos poliméricos não acontece imediatamente com a aplicação de uma força (taxa de cisalhamento). A figura 1 ilustra este comportamento. Ao se aplicar uma deformação senoidal a um corpo viscoelástico a resposta é defasada em relação a deformação aplicada. Também são ilustradas as respostas de um sólido elástico e um fluido viscoso. O comportamento viscoelástico dos polímeros é utilizado como princípio de caracterização dinâmico mecânica.

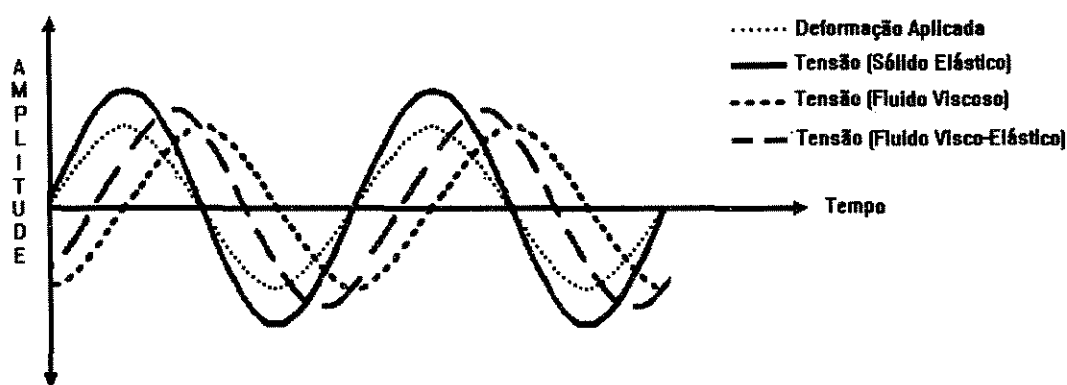


Figura 1 - Representação esquemática da resposta (tensão) de materiais: elásticos, viscosos e viscoelásticos, quando submetidos a uma deformação senoidal [15].

O teste dinâmico mecânico é uma ferramenta muito útil na caracterização do polímero e consiste na aplicação de uma deformação senoidal com frequência ω a

um polímero e a resposta é expressa em termos de módulos de fase ou estocagem (G'), e módulo fora de fase ou perda (G''). O módulo complexo é dado por:

$$G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2} \quad (2.3)$$

e as equações de viscosidades dadas por:

$$\eta' = G'' / \omega \quad (\text{viscosidade dinâmica}) \quad (2.4)$$

$$\eta'' = G' / \omega \quad (\text{viscosidade fora de fase}) \quad (2.5)$$

$$\eta^* = G^* / \omega \quad (\text{viscosidade complexa}) \quad (2.6)$$

O módulo em fase (ou módulo dinâmico), G' , corresponde a parte real do módulo complexo (G^*).

O módulo fora de fase (ou módulo de perda), G'' , corresponde a parte imaginária do módulo. O fator de perda G'' é diretamente proporcional ao calor (H) dissipado por ciclo, dado por:

$$H = \pi G'' \gamma_m \quad (2.7)$$

onde, γ_m é o valor máximo da deformação cisalhante durante o ciclo.

A razão G''/G' é definida como a tangente de perda ($\tan \delta$), ou fator de dissipação, que é a medida da razão de energia mecânica dissipada como calor pela energia estocada no material por ciclo. δ é o ângulo de defasagem entre a tensão aplicada e a deformação.

2.2.5.- Reologia de Blendas

A predição do comportamento reológico das blendas imiscíveis é muito complexa, pois estas não seguem a regra da aditividade e são influenciadas por vários fatores, tais como: tamanho e forma da fase dispersa, grau de interação entre as fases, propriedades dos polímeros, etc. Nos modelos existentes as blendas poliméricas são consideradas como uma dispersão de partículas deformáveis.

O entendimento detalhado deste fenômeno continua sendo um desafio teórico e experimental.

O estudo de reologia de blendas poliméricas, encontra-se atualmente num estágio inicial de desenvolvimento. A maioria das equações reológicas de estado foram desenvolvidas assumindo simplificações, em que o material é:

- um contínuo,
- homogêneo, sem gradientes de concentração e
- isotrópico.

Um outro assunto bastante estudado, são os equipamentos utilizados para as medidas experimentais. Estudos realizados por Utracki [16] indicam que, em sistemas multifásicos a medida utilizando um cisalhamento maior ou menor, conduzem a morfologias diferentes. Assim, de acordo com a forma de deformação são obtidas respostas reológicas diferentes. Por exemplo, foi observado que, em fluxo capilar ocorre deformação da fase dispersa para a forma fibrilar, segregação devido ao cisalhamento, redispersão e coalescência. Utracki [13] estudou a reologia de blendas utilizando reômetro capilar, reômetro dinâmico mecânico cone-prato, pratos paralelos serrilhados e pratos paralelos polidos. Dentre estes equipamentos

utilizados, ele recomenda o reômetro de discos paralelos para caracterização das blendas poliméricas, pois foi verificado em seus estudos que o viscosímetro capilar conduz a várias modificações na morfologia da blenda. O comportamento reológico das resinas medidas usando as três geometrias coincidiram entre si. Porém os resultados obtidos com o cone-prato apresentaram pouca precisão. A geometria de pratos paralelos serrilhados eram de difícil limpeza, aconselhando assim o uso de pratos paralelos polidos.

2.2.6 - Degradação Térmica

A degradação térmica em atmosfera inerte ocorre quando a temperatura é suficiente para separar ligações químicas primárias. Para muitos polímeros a degradação térmica é caracterizada pela quebra das ligações mais fracas e é conseqüentemente determinada pela energia de dissociação da ligação.

O processo de decomposição térmica ou pirólise é caracterizado por índices experimentais, como: temperatura inicial de decomposição (T_{do}), que é a temperatura na qual a perda de peso durante o aquecimento se torna mensurável; temperatura de meia decomposição ($T_{d1/2}$), que é a temperatura onde a perda de peso durante a pirólise corresponde a 50% do seu valor final (a uma taxa constante de aumento de temperatura); a energia de ativação média ($E_{a,d}$), determinada através da dependência da taxa de perda de peso com a temperatura.

O indicador mais sensível para o estudo da degradação térmica, é o peso molecular do polímero, que pode aumentar ou diminuir, dependendo do balanço entre as cisões de cadeias e reticulações.

A variação do peso molecular do polímero pode ser idealmente medida, pela técnica de cromatografia de permeação de gel (GPC), que fornece informações sobre o peso molecular e sua distribuição. Outra forma menos sofisticada porém muito utilizada na prática para avaliar a degradação é a análise do índice de fluidez (MFI) do polímero, em função do tempo de residência no equipamento durante o processamento.

Uma alternativa de medida indireta da degradação do polímero é a determinação da viscosidade complexa no reômetro ortogonal no estado fundido, pois é possível relacionar mudanças na estrutura do polímero (reticulação e grafitação), com a evolução do módulo dinâmico (elasticidade) e com a variação da viscosidade dinâmica.

2.2.6.a - Degradação Térmica do PET

A hidrólise do PET é altamente dependente da temperatura. À baixa temperatura os poliésteres são praticamente inafetados pela água, mas à temperatura mais elevada a água ou umidade atmosférica hidrolisa os grupos ésteres para OH ou COOH (o último sendo auto-catalítico para futura hidrólise).

A hidrólise ocorre rapidamente à temperatura acima de 150°C. O PET deve ser secado intensivamente, para manter a umidade abaixo de 30 ppm antes da fusão [17].

À elevada temperatura, mesmo em ausência de umidade, o PET sofre degradação térmica. A cisão primária da cadeia produz grupos ésteres carboxílicos e

vinílicos, que reagem via um éster acetal intermediário, formando ligações anidrido carboxílicos, mais acetaldeído [17].

O produto da degradação pode sofrer mudanças posteriores, mas à temperatura usual de processamento, adicionam-se grupos carboxílicos terminais na estrutura do polímero. A coloração na degradação do polímero tem sido atribuída a formação de polienaldeídos do acetaldeído e posterior quebra do polivinil éster.

Em atmosfera inerte, a temperatura inicial de decomposição (T_{do}) do PET é 380°C, e a temperatura de meia decomposição ($T_{d1/2}$) é 450°C [15].

2.2.6.b - Degradação Térmica do PP

Em atmosfera inerte, a decomposição do polipropileno isotático inicia-se à temperatura acima de 300°C [18]. Na presença de oxigênio a temperatura é muito inferior, pois o oxigênio tem um grande efeito catalítico sobre a degradação térmica do polímero fundido, causando aumento das cisões de cadeias, reduzindo assim o peso molecular do polímero, tornando-o quebradiço e descolorado, prejudicando suas propriedades mecânicas, elétricas e óticas. Em operações de processamento comercial, o polímero fundido é submetido a forte cisalhamento na extrusora, que provoca o aquecimento localizado, os quais (pontos quentes) alcançam até 50°C acima da temperatura normal de operação na extrusora. O efeito degradativo destes “pontos quentes” é bastante significativo para o PP [19].

O PP é especialmente susceptível à degradação oxidativa por causa da reatividade dos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de carbono terciário.

Contudo a taxa e a extensão da oxidação pode ser minimizada ou inibida por aditivos [18].

Em atmosfera inerte, a temperatura inicial de decomposição (T_{do}) do PP é 320°C, e a temperatura de meia decomposição ($T_{d1/2}$) é 387°C [15].

2.2.6.c - Degradação Térmica da Blenda PET/PP

A estrutura de uma blenda polimérica heterogênea consiste de uma fase contínua de um polímero e uma fase dispersa do outro, ou seja temos domínios consistindo de um único polímero, separados por uma interface de contato entre as fases dos polímeros puros. Os efeitos observados no processo de degradação reflete claramente as características das duas fases. A maioria dos processos de interação observados, envolve reação de um produto de degradação de um polímero com outro polímero, como resultado da difusão de uma pequena molécula móvel ou radical, fora da fase na qual ele foi gerado para o interior da outra fase.

O estudo da degradação de um polímero em presença de um segundo polímero é um assunto bastante complexo. Além dos processos de degradação, de cada polímero individualmente, tais como: cisões de cadeias, reticulações e oxidação, o processo torna-se mais complexo, devido às interações entre os componentes, como a possibilidade de graftização, difusão de pequenos radicais, morfologia das fases, etc. O grau de influência de cada efeito sobre o processo de degradação da blenda varia de acordo com as condições de processamento da blenda e com as características químicas e físicas dos polímeros. Utracki et.al. [13] estudando o sistema PET/PA-66 mostram que a taxa de degradação térmica da

blenda obtida através de dados experimentais é maior que o valor calculado através da regra da aditividade utilizando as propriedades dos polímeros puros.

2.2.7 - Cristalização

A cristalização a partir do estado fundido, acontece quando o sistema estudado é resfriado abaixo da temperatura de fusão (T_m).

O processo de cristalização segue uma série de estágios: fusão, nucleação, crescimento lamelar, crescimento dos esferulitos e crescimento dos agregados.

A cristalização é determinada pela possibilidade de nucleação e crescimento dos núcleos. A regularidade estrutural de polímeros tem grande influência em ambos.

A cristalização e a velocidade de cristalização são importantes propriedades do PET e vem sendo bastante estudadas. Na ausência de plastificante ou agente nucleante o PET cristaliza lentamente. A velocidade de cristalização do PET é altamente dependente do peso molecular do polímero. A diminuição do peso molecular provoca o aumento da mobilidade das cadeias e conseqüentemente aumenta a velocidade de cristalização. Assim um dos métodos de controlar a velocidade de cristalização é a escolha do peso molecular adequado. Quando amostras de PET, sem agentes nucleantes, são injetados em moldes frios, a peça resfria rapidamente produzindo uma peça de baixa cristalinidade. Com o aquecimento deste material acima da temperatura de transição vítrea (T_g) inicia-se a cristalização, formando cristais e esferulitos grandes, que resulta num material quebradiço com baixa resistência ao impacto. Se o PET é injetado em um molde

quente ($\sim 150^{\circ}\text{C}$), o polímero irá resfriar lentamente e cristalizar. A peça será rígida e dura, mas de baixa resistência ao impacto devido aos grandes cristais. A utilização de agentes nucleantes proporciona ao PET uma cristalização mais rápida, permitindo ciclos de moldagem menor e menor temperatura do molde, os quais resultarão em benefícios econômicos. Também os cristais e os esferulitos serão menores, proporcionando uma maior resistência ao impacto [17].

No caso de blendas poliméricas, o comportamento de cristalização dos polímeros é influenciado pelas quantidades relativas, compatibilidade química e nível de dispersão alcançados no processamento da mistura. O estudo do comportamento de cristalização pode fornecer importantes informações sobre estas variáveis citadas.

As temperaturas de fusão dos componentes da blenda determinam as condições físicas de cristalização. Por exemplo, se as temperaturas de fusão dos polímeros diferem significativamente, o polímero de maior temperatura de fusão irá cristalizar em presença da fase fundida do segundo polímero.

Nadkarni, V. M. et.al. [20] estudou o comportamento de cristalização do PET em presença de: polietileno de alta densidade (HDPE); polimetilmetacrilato (PMMA); poliamidas aromáticas (T); copoliéster (PETG) e polifenileno sulfido (PPS). A influência destes polímeros sobre o comportamento de cristalização do PET, apresentou resultados bastante diferentes. Este estudo foi realizado utilizando a calorimetria diferencial de varredura, por dois métodos: cristalização não isotérmica e isotérmica. O primeiro método indicou que a cristalização do PET na blenda PET/PPS, foi facilitada pela presença do PPS solidificado(apresentando um

incremento de 6 a 10°C na temperatura de cristalização do PET) por outro lado foi observado um retardo na temperatura de cristalização do PET , na blenda PET/PETG.

O estudo da cristalização isotérmica, indicou que a nucleação e o crescimento dos cristais do PET na blenda PET/PPS, foram acelerados. O PET em mistura com o PMMA, T e HDPE apresentou um retardo no processo de cristalização, porém o crescimento dos cristais foram acelerados na blenda PET/PMMA e praticamente inalterados na blenda PET/HDPE e PET/T.

Foi verificado que as mudanças do comportamento de fusão e cristalização do PET não dependem unicamente do estado físico do segundo componente. Fatores como compatibilidade química e viscosidade relativa dos componentes exercem grande influência sobre o processo de cristalização dos polímeros.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Materiais

3.1.1 - Polietileno Tereftalato (PET)

A fusão do poli(etileno tereftalato) ocorre na faixa de temperatura de 250 à 265°C. O alto ponto de fusão do PET, comparado com os poliésteres alifáticos, é atribuído à forte coesão entre as moléculas. Estas forças de interação criam uma macromolécula inflexível, proporcionando alto módulo de Young, resistência mecânica, resistência à umidade (à temperatura ambiente), à tintura e à solventes. A fórmula estrutural do poli(etileno tereftalato) é apresentado na fig.3.1.

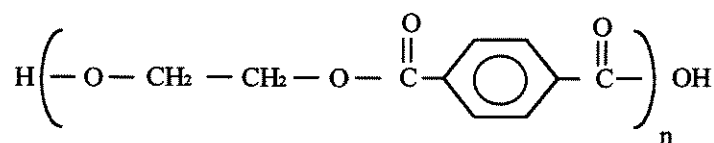


Figura 3.1 - Fórmula estrutural do PET.

O PET apresenta boa resistência a ácidos minerais fracos e a maioria dos ácidos fortes, à temperatura ambiente.

O PET é insolúvel na maioria dos solventes, exceto para alguns ácidos acéticos, polihalogenados e fenóis. Soluções concentradas de ácido benzóico e o-fenilfenol tem efeito de amolecimento. O PET é quimicamente estável e não

biodegradável, apresentando boa resistência termo-oxidativa. A resistência oxidativa e à termodegradação pode ser melhorada usando antioxidantes. O poli(etileno tereftalato) (PET 61CK00) utilizado neste estudo foi fornecido pela Rhodia S.A. Unidade de Santo André -SP ($T_m = 251^\circ\text{C}$, $M_n \approx 20.000$ e $T_c = 193^\circ\text{C}$).

3.1.2 - Polipropileno (PP)

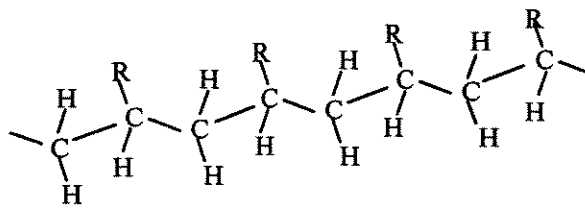
As propriedades físicas e mecânicas do polipropileno são determinadas principalmente pelo tamanho e ordem da macromolécula.

O polipropileno, segundo sua configuração estérica, pode ser classificada como: isotático, sindiotático e atático. Uma macromolécula com sucessões de unidades monoméricas repetitivas, todas com mesma configuração, originam o polipropileno isotático; uma sucessão de configurações alternadas regularmente produz moléculas sindiotáticas e a sucessão randômica de configurações diferentes dão origem às moléculas atáticas. As fórmulas estruturais dos estereoisômeros do PP são apresentadas na fig.3.2

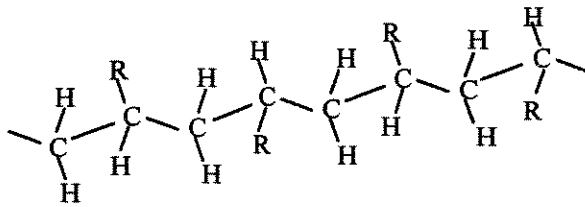
No polipropileno cristalino as macromoléculas se arranjam em uma ordem tridimensional, formando lamelas. Um grau de ordem ainda maior é alcançado com a formação de agregados cristalinos chamados esferulitos. As propriedades óticas e mecânicas dependem da dimensão e número de esferulitos. As interfaces dos esferulitos representam zona de maior fragilidade na estrutura do polímero.

O PP possui boa resistência química. Ele dissolve em hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos de alta temperatura de ebulição, à alta temperatura. Contudo

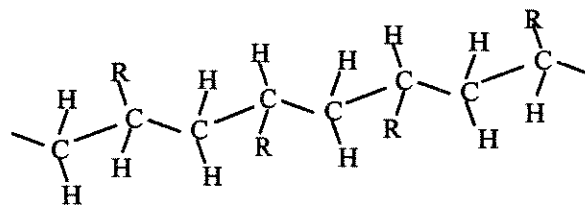
é atacado por agentes oxidantes, tais como ácido sulfúrico concentrado e ácido nítrico fumegante.



Polipropileno isotático



Polipropileno sindiotático



Polipropileno atático

Figura 3.2 - Fórmulas estruturais do polipropileno (R = CH₃).

O polipropileno, devido às ligações de átomos de hidrogênio em átomos de carbono terciário na sua cadeia, reage com oxigênio de várias maneiras, causando quebra da cadeia, tornando o material mais quebradiço. Esta ação é promovida por alta temperatura, luz ou tensão mecânica.

O ponto de fusão termodinâmico para o polipropileno puro cristalino, obtido por extrapolação do polímero cristalizado isotermicamente é 187,7°C, que é aproximadamente 23 à 28°C superior a temperatura determinada em amostras comerciais, em condições normais de análise.

Valores relacionados à temperatura de transição vítrea (T_g) variam muito, por causa do uso de diferentes técnicas de medida, influência da taticidade e peso molecular. Para o PP isotático o valor de T_g varia de -13 a 0°C.

O polipropileno isotático (JE 6100) utilizado neste trabalho foi fornecido pela Polibrasil S/A Industria e Comércio ($T_m = 158^\circ\text{C}$, $T_c = 109^\circ\text{C}$ e $MI = 2.1$).

3.1.3 - Polipropileno funcionalizado com Anidrido Maleico

O polipropileno funcionalizado com o anidrido maleico vem sendo bastante utilizado para compatibilização de blendas imiscíveis, devido à relativa facilidade com que o anidrido maleico pode ser funcionalizado em muitos polímeros em temperatura normal de processamento.

Os grupos anidridos estão ligados às cadeias do polipropileno, conforme apresentado na fig.3.3.

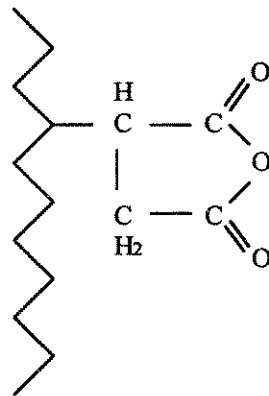


Figura 3.3 - Grupo anidrido maleico preso a cadeia do PP.

O polipropileno funcionalizado com anidrido maleico (EXXELOR PO XI 1015) utilizado neste trabalho contém 0,42 % de anidrido maleico em peso.

3.1.4 - Blendas preparadas

Foram confeccionadas blendas cujas relações PET/PP foram: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40 e 50/50 (peso/peso). Também foram preparadas blendas com 3% de compatibilizante em relação ao peso total da mistura. As blendas foram confeccionadas variando o tempo de processamento de 1 minuto e 20 segundos até 15 minutos. Foram preparados corpos de prova dos polímeros PET e PP puros e das blendas PET/PP-g-AM e PP/PP-g-AM em composições 90/10 e 50/50, respectivamente.

3.2 - Métodos

3.2.1 - Processamento das blendas

Antes do processamento da mistura, os polímeros foram pesados e secados à vácuo, à temperatura de 150°C, por um período de 8 horas. Após a secagem as amostras foram armazenadas num dessecador até o processamento da amostra.

As blendas foram processadas no Mini Max Molder, modelo CS183MMX de fabricação da Custom Scientific Instruments. O funcionamento do equipamento é descrito detalhadamente na dissertação de mestrado de Gisélia Cardoso [21].

Os tempos de processamentos das amostras foram de: 1 minuto e 20 segundos (1'20"); 5 minutos (5'); 10 minutos (10') e 15 minutos (15'). Os processamentos foram realizados a 265°C.

O processamento das amostras no tempo de 1'20" seguiram as seguintes etapas (ilustradas na fig.3.4):

1. estabilização da temperatura da câmara de mistura e do pino cisalhante na temperatura de processamento da blenda;
2. introdução de 1,3 g de amostra com granulometria de aproximadamente 2 ± 1 mm no interior da câmara de mistura, (purgada com nitrogênio gasoso), seguido do abaixamento do pino;
3. fusão em repouso por 30 segundos;
4. cisalhamento axial e circular por 50 segundos;
5. seguida da injeção imediatamente após cessado o cisalhamento;
6. o molde com o material injetado era resfriado a temperatura ambiente sobre a bancada.

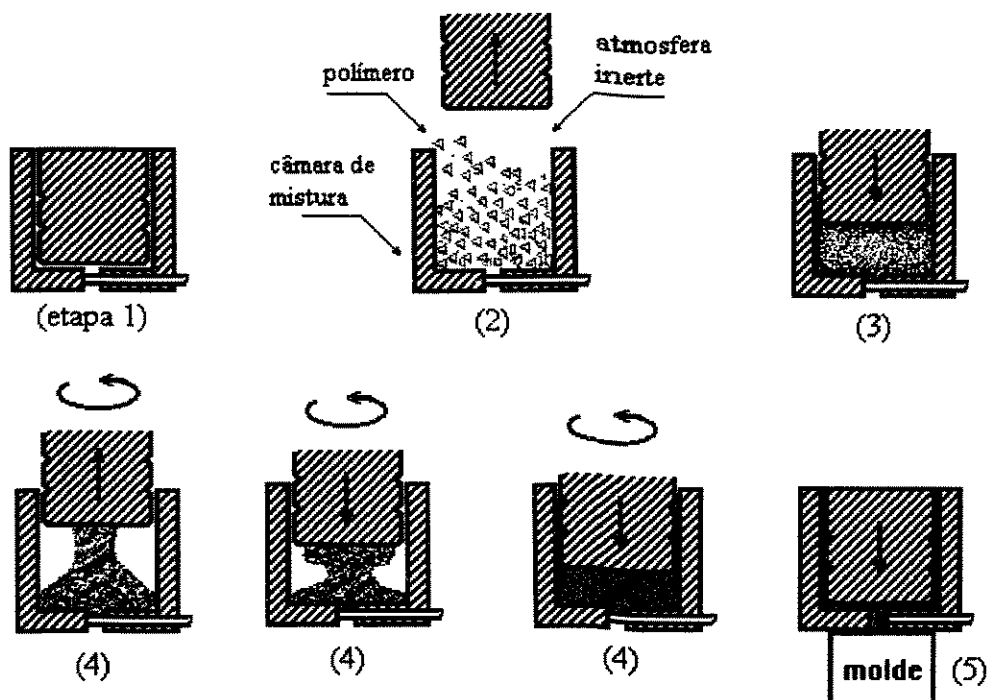


Figura 3.4 - Ilustração das etapas do processamento das amostras.

O processamento utilizando os demais tempos de processamento segue a mesma seqüência, diferindo apenas na etapa número 4, no qual o tempo de cisalhamento foi alterado para 45 segundos e posteriormente alternado 30 segundos de repouso e 30 segundos de cisalhamento, até completar o tempo total de processamento.

Este procedimento foi determinado de maneira empírica, de modo a eliminar os defeitos dos corpos de prova.

Não foi possível manter o cisalhamento por todo o tempo de processamento, pois o movimento cisalhante do pino, acelerava a fuga de polímero pelas fendas do equipamento.

Em experimentos em que o cisalhamento era mantido durante todo o período de processamento, o polímero restante ao final do processamento era insuficiente para preencher todo o molde, gerando uma peça defeituosa e com bolhas.

Todo o processo de limpeza foi realizado a 265°C, utilizando tecido e linhas de algodão para remoção do polímero residual. Este método apresenta vantagens em relação ao método de limpeza com solvente, tais como: redução do tempo de limpeza e estabilização; minimização da corrosão do equipamento provocada pelo uso de solventes e lixas.

Os corpos de prova foram confeccionados nas formas de: discos, halteres e bastões, segundo as dimensões apresentadas na fig.3.5.

Para a confecção dos corpos de prova em forma de discos, que foram utilizados nos ensaios reológicos, não foi utilizado a camisa de aquecimento, pois a alta temperatura favorecia a formação de bolhas. Porém na confecção dos corpos de

prova em forma de bastões e halteres, o molde foi mantido à temperatura de 200°C, por meio de uma camisa de aquecimento. Após a moldagem, os corpos de provas eram mantidos em um dissecador até o momento da caracterização.

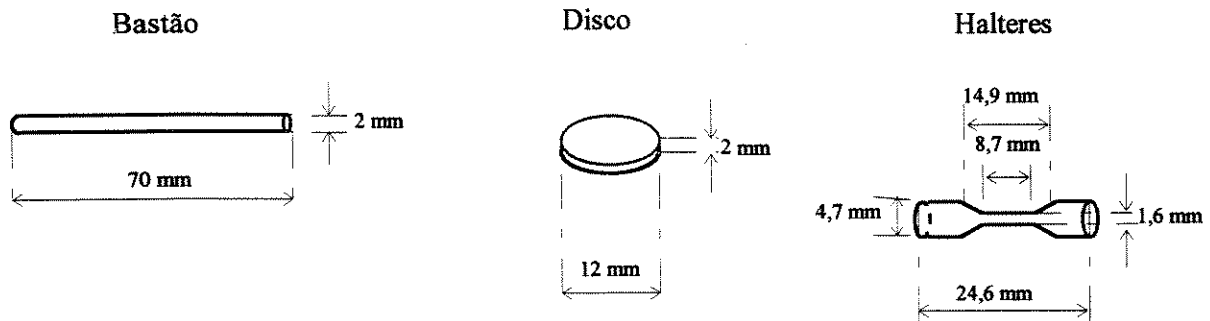


Figura 3.5 - Dimensões dos corpos de prova

3.2.2 - Caracterização térmica

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica para o estudo do comportamento térmico dos materiais, que se submetem à mudanças físicas e químicas, durante o aquecimento ou resfriamento. Quando uma substância é aquecida, várias transformações físicas e/ou químicas acontecem envolvendo absorção ou perda de calor (processo endotérmico e exotérmico, respectivamente). O DSC mede o fluxo de calor mantendo o balanço térmico entre a amostra e uma referência inerte, através da variação da corrente passando através dos aquecedores, dentro das duas câmaras. O aquecimento da amostra e da referência é realizada a uma pré-determinada taxa de aquecimento, até que o calor é liberado ou consumido pela amostra. O circuito é programado para manter a temperatura das câmaras constante. Se ocorre um processo endotérmico, a temperatura da amostra será menor

que a temperatura da referência, então uma corrente adicional é alimentada ao compartimento da amostra para elevar sua temperatura. A corrente necessária para manter a temperatura constante entre as câmaras é registrada.

3.2.2.a - Procedimento experimental

Foi utilizado o DSC V4.0B DuPont 2000 para o estudo do comportamento térmico do material, através de dois métodos: cristalização isotérmica e cristalização não isotérmica. No processo isotérmico as amostras foram inicialmente aquecidas a uma taxa de 50°C/min até a temperatura de 300°C e mantidas nesta temperatura durante 5 minutos afim de apagar o histórico termomecânico. Em seguida, as amostras eram resfriadas rapidamente até a isoterma de 210°C. No processo não isotérmico foram realizadas as varreduras da primeira fusão, primeira cristalização e segunda fusão, segundo o programa descrito abaixo,

1. equilíbrio à temperatura de 30°C
2. aquecimento à uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 300°C
3. mantida isotermicamente nesta temperatura por 5 minutos
4. resfriamento à taxa de -10°C/min até a temperatura de 30°C
5. mantido nesta temperatura por 5 minutos
6. aquecimento à uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 300°C

As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, mantendo a quantidade de amostra em (6 ± 1) mg.

3.2.3 - Caracterização morfológica

Os testes morfológicos foram realizados, através da microscopia eletrônica de varredura (SEM), que é usada principalmente para o estudo da topografia da superfície de materiais sólidos. A resolução de microscópio eletrônico de varredura é aproximadamente 30 nm.

Os principais componentes do microscópio eletrônico de varredura são: canhão de elétrons; lentes eletromagnéticas; câmara da amostra; e sistema eletrônico para revelar as imagens.

Um feixe de elétrons passando através de uma coluna evacuada é focada por lentes eletromagnéticas sobre a superfície da amostra. O feixe é então rastreado sobre a superfície e sincronicamente analisado por um tubo de raios catódicos que permite registrar a imagem da superfície.

O contraste da imagem da SEM é determinado por quatro parâmetros:

- contraste de alívio: depende da orientação da superfície da amostra com relação à direção da incidência de elétrons primários;
- contraste do material: depende do número atômico da amostra.
- contraste de voltagem: depende da carga da área da amostra investigada;
- contraste de orientação: depende da posição relativa da superfície da amostra e o detetor de elétrons

Não foi necessário realizar nenhum tratamento químico na superfície da blenda PET/PP, pois os materiais apresentaram um bom contraste apenas com a metalização das amostras.

3.2.3.a - Procedimento experimental

As amostras moldadas em forma de bastões foram fraturadas em Nitrogênio líquido. O material ficou exposto ao N₂ por um período de 1 min antes da fratura. As amostras foram então metalizadas com ouro e as superfícies fraturadas criogenicamente foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura marca Cambridge modelo S4-10, operando a 20 kV.

3.2.4 - Caracterização reológica

A caracterização reológica foi realizada no reômetro ortogonal, Mini Max Dynamic Tester, modelo CS-183DY. O equipamento proporciona um campo de cisalhamento no qual, as forças na direção do fluxo e na direção do deslocamento dos eixos podem ser medidas.

Este método foi desenvolvido para medida de forças ortogonais em um polímero fundido, quando submetido ao cisalhamento. Com este método é possível medir as forças elásticas (F_x) e forças viscosas (F_y).

F_x é medida na direção do deslocamento dos eixos dos discos.

F_y é perpendicular à força elástica e tangencial ao cisalhamento circular, ou seja, é paralela à direção do cisalhamento em todo o tempo e mede a força provocada pelo arraste viscoso. Em um sólido elástico ideal, F_y é zero.

As forças podem ser analisadas em termos de módulos dinâmicos e viscosidades dinâmicas complexas.

O módulo elástico é maior para pequenos tempos de deformação (ω maior) e cai rapidamente à medida que o tempo de deformação aumenta. Em outras palavras,

quando a deformação é rápida, o material pode estocar energia elástica, mas sob deformação lenta a tensão elástica pode relaxar.

O princípio de funcionamento do reômetro ortogonal é ilustrado na fig. 3.6.

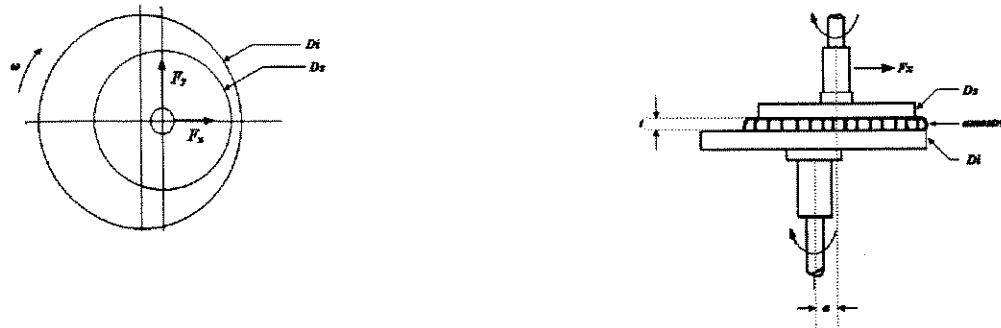


Figura 3.6 - Vista superior e lateral dos discos do reômetro ortogonal.[22]

O polímero fundido é colocado entre dois discos paralelos, o inferior (D_i) de raio R e o superior (D_s) de raio r , ($R > r$). Os centros dos discos são deslocados horizontalmente de uma distância a .

O disco D_i gira a uma velocidade angular ω e impõe esta velocidade de rotação ao disco superior, que gira em torno do eixo superior (E_s). Este eixo, é fixo a um sistema de elementos de medida de deformação elástica, que pode medir as forças na direção x e y . Através do conjunto de equações abaixo podemos expressar estes valores em termos de módulos dinâmicos e viscosidades [22]:

$$\tau_x = F_x / \pi r^2 \quad (3.1)$$

$$\tau_y = F_y / \pi r^2 \quad (3.2)$$

$$\psi = a / t \quad (3.3)$$

$$\gamma = 2 \pi \psi \quad (3.4)$$

$$\dot{\gamma} = 2 \pi \psi \omega \quad (3.5)$$

$$G' = \tau_x / \psi \quad (3.6)$$

$$G'' = \tau_y / \psi \quad (3.7)$$

O equipamento é chamado reômetro ortogonal porque as forças medidas estão posicionadas à 90° entre si.

3.2.3.a - Procedimento experimental

A caracterização reológica foi realizada no reômetro ortogonal, de fabricação da Custom Scientific Instruments. O equipamento consiste de três módulos: uma câmara de aquecimento (Mini Max Temperature Chamber CS-183 OV); um motor responsável pelo acionamento mecânico da rotação do disco inferior, com velocidade ajustável de 1,8 a 180 rpm (Mini Max Driver CS-183 DR) e o módulo com os pratos paralelos e sistemas de medidas das forças exercidas no eixo que suporta o disco superior (Mini Max Dynamic Tester CS-183 DY).

A caracterização seguiu a sequência de procedimento descrita abaixo:

- estabilização da temperatura da câmara do Mini Max Dynamic Tester, sem os pratos por um período de 1 hora a 310°C,
- colocação dos pratos nos eixos e estabilização por mais 20 minutos,
- colocação das amostras entre os pratos (1 minuto e 30 segundos),
- fusão da amostra sem cisalhamento por 3 minutos
- acionamento do motor, com a velocidade de medida.

As medidas foram realizadas com velocidades angulares que variaram de 0,5 a 6 ciclos/s, sendo que, a distância entre os discos era ajustada, devido ao escoamento do polímero fundido durante o cisalhamento. Porém teve-se o cuidado de manter sempre as mesmas distâncias entre os pratos, para as medidas com mesmas velocidades. Ou seja, para as medidas realizadas na velocidade angular de: $\omega = 0.5$ e 1 ciclo/s, a distância entre os pratos foi mantida em $1,04 \times 10^{-3}$ m; para $\omega = 2$ e 3 ciclos/s, a distância entre os pratos foi mantida em $0,914 \times 10^{-3}$ m; e para $\omega = 4, 5$ e 6 ciclos/s, a distância entre os pratos foi mantida em $0,787 \times 10^{-3}$ m.

Apesar da câmara se manter estabilizada em 310°C , a temperatura da amostra no prato durante o período de medida era de 267°C . O monitoramento desta temperatura foi realizado com a adaptação de um termopar diretamente no prato, com o qual eram medidas as temperaturas no início e final de cada teste.

Todas as medidas neste experimento foram realizadas de modo a reproduzir o mesmo procedimento em todas as amostras, com tempo cronometrado. Desta forma procurou-se minimizar o erro experimental.

Para cada diferente condição analisada, foram realizadas no mínimo cinco repetições.

3.2.5 - Caracterização Mecânica

Existe uma grande variedade de fatores estruturais e moleculares que determinam o comportamento mecânico dos materiais poliméricos, por exemplo: peso molecular; reticulações e ramificações; cristalinidade e morfologia dos cristais; copolimerização; orientação molecular; misturas; etc.

Além destes fatores as variáveis externas exercem grande influência sobre o comportamento mecânico dos polímeros, dentre os quais podemos destacar:

- temperatura
- tempo, frequência e taxa de tensionamento;
- pressão;
- amplitude da tensão de deformação;
- tipo de deformação (cisalhamento, tração, etc.);
- tratamento térmico e história térmica;
- natureza da atmosfera.

No teste de tensão deformação a força é registrada à medida que o corpo de prova é deformado a uma velocidade constante.

Os dados experimentais são normalmente obtidos, em valores de força - deformação. Para obtenção da curva tensão deformação é necessário definir as seguintes relações,

$$\sigma = F / A \quad (3.8)$$

$$\varepsilon = (L - L_0) / L_0 = \Delta L / L_0 \quad (3.9)$$

onde σ é a tensão exercida no corpo de prova, F a força exercida no corpo de prova, A a área da seção transversal inicial do corpo de prova, ε a deformação, L o comprimento da peça esticada e L_0 o comprimento inicial do corpo de prova.

3.2.5.a - Procedimento experimental

O teste de tensão-deformação foi realizado no Mini Max Tensile Tester modelo CS-183TE. Neste equipamento o corpo de prova é preso a um sistema de garras que previne qualquer deslizamento, assegurando assim a precisão da medida.

O equipamento registra a força de reação do material quando este era deformado a uma velocidade constante. O sistema completo é composto de três módulos, uma câmara de aquecimento (Mini Max Chamber CS-183OV), que fornece calor através de um conjunto de resistências e um ventilador que induz a circulação do ar quente. A temperatura pode ser variada, desde a temperatura ambiente até a temperatura de 350°C. O segundo módulo é responsável pela força aplicada ao corpo de prova (afastamento ou aproximação das garras) (Mini Max Driver modelo CS-183DR), a velocidade de afastamento pode ser variada de 0,0571 a 57,15 cm/min. O terceiro módulo é o Mini Max Tensile Tester CS-183TE. Um esquema simplificado, do sistema de garras é apresentado na fig.3.7.

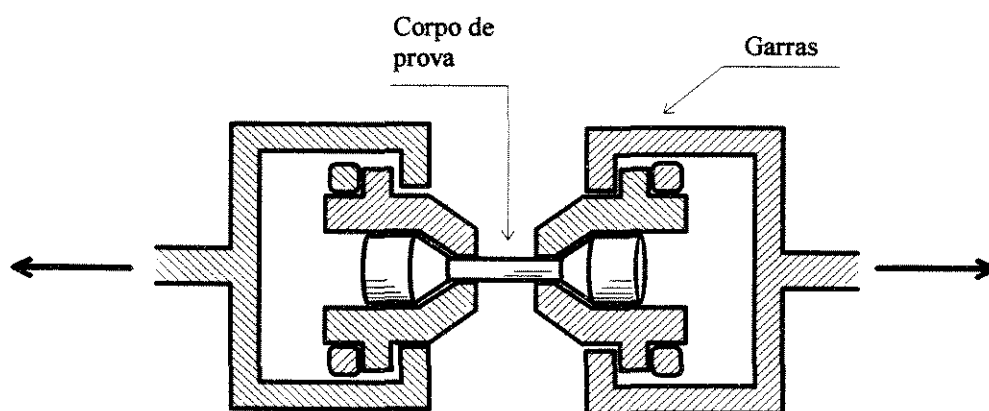


Figura 3.7 - Esquema simplificado do sistema de garras do Mini Max Tensile Tester.

As amostras utilizadas nestes testes foram previamente submetidas a um tratamento térmico, que consistiu da introdução dos corpos de prova (forma de halteres) em uma estufa a vácuo à temperatura de 160°C por um período de 30 minutos. Os testes de tensão deformação foram realizados à temperatura de 28°C, a uma velocidade de deformação de 0,31 cm/min (determinada de modo empírico).

Para cada medida foram realizadas no mínimo cinco repetições.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Processamento dos polímeros no Mini Max Molder

A determinação das condições de processamento dos polímeros, no Mini Max Molder foram realizadas de modo empírico. O ajuste destas condições, foi bastante difícil, devido à grande quantidade de variáveis determinantes no processamento dos polímeros. Dentre estas variáveis podemos citar:

- * temperatura da câmara de aquecimento,
- * temperatura do molde,
- * tempo de fusão,
- * tempo de cisalhamento,
- * tensão cisalhante,
- * quantidade de amostra,
- * granulometria da amostra,
- * velocidade de injeção,
- * forma do molde,
- * diâmetro do orifício do canal do molde,
- * etc.

Para cada polímero (PET e PP) e cada composição da blenda, foram estudadas a influência de cada uma destas variáveis, para confecção dos corpos de

prova sem defeitos. A partir destes dados, foi determinada uma mesma condição de processamento, para todas as amostras e em todas as composições.

O ajuste das variáveis de processamento conduziu a resultados interessantes, por exemplo: a utilização de amostras com granulometria maior reduz a probabilidade de aparecimento de bolhas na peça final, porém aumenta a probabilidade de produzir uma peça heterogênea, com fases amorfas e cristalinas. A causa deste fenômeno foi atribuída à fusão incompleta das partículas. Por outro lado, amostras com partículas pequenas amplia a área de contato, com isto melhora a eficiência de troca térmica e a fusão ocorre de maneira uniforme, porém aumenta a probabilidade de aparecimento de bolhas, causada por um superaquecimento do material e a maior fuga de polímeros pelas fendas do equipamento.

O aumento da temperatura da câmara, do tempo de fusão e do tempo de cisalhamento reduz a probabilidade de produzir peças heterogêneas, com fase amorfa e cristalina, devido à melhor homogeneização, porém aumenta a probabilidade de aparecimento de bolhas. Este efeito foi explicado pelo aumento da fluidez do polímero, o que permite maior fuga pelas fendas.

Outra variável interessante no processamento do PP foi a tensão cisalhante. A aplicação de uma grande tensão cisalhante no início de processamento do polipropileno dificultava o processamento do material, pois provocava a compactação do material na câmara de mistura, que dificultava a mistura da massa, além de aprisionar o gás no interior da amostra, o qual dificultava a troca térmica, devido à baixa condutividade térmica do gás. Estes fatores provocavam a fusão

incompleta do material no centro da massa compacta. como ilustrado na figura 4.1. (série a).

A aplicação de uma leve tensão cisalhante no início do processamento do PP, facilita a mistura da amostra. como ilustrado na figura 4.1 (série b) e favorece a fusão do polímero de forma mais homogênea.

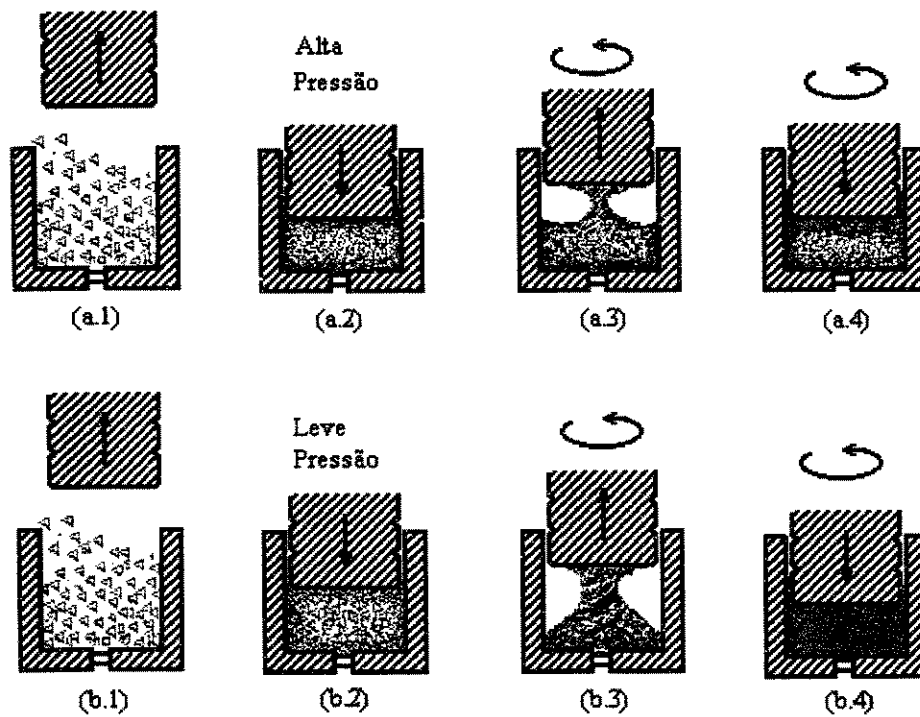


Figura 4.1 - Processamento do PP: (série a) - aplicação de uma forte tensão sobre a amostra de PP no início do processamento; (série b) - aplicação de uma leve tensão sobre a amostra no início do processamento do PP.

4.2 - Caracterização térmica

O grau de cristalinidade e a forma dos cristais dos polímeros semicristalinos influenciam diretamente as propriedades mecânicas destes materiais. Por isto é de fundamental importância conhecer a cinética de cristalização dos polímeros, que auxiliará na determinação das condições de processamento destes polímeros.

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios térmicos realizados através dos métodos de cristalização isotérmica e cristalização não isotérmica. Foram estudadas a influência de algumas variáveis no processo de cristalização do PET: cristalização em presença de um segundo componente; quantidade relativa dos componentes da blenda; tempo de processamento; influência do compatibilizante e a quantidade de compatibilizante.

4.2.1 - Influência do PP no processo de cristalização do PET.

Os termogramas não isotérmicos da fig.4.2 apresentam os picos de cristalização, do PET e do PP separados, que caracteriza a imiscibilidade dos polímeros, ou seja, a mistura não ocorreu a nível molecular. Porém a temperatura de cristalização do PET é influenciada pela presença do PP, a qual é aproximadamente 2 graus superior à temperatura de cristalização do PET puro. Esta alteração é mais evidente nos termogramas isotérmicos, apresentados a seguir (fig.4.3).

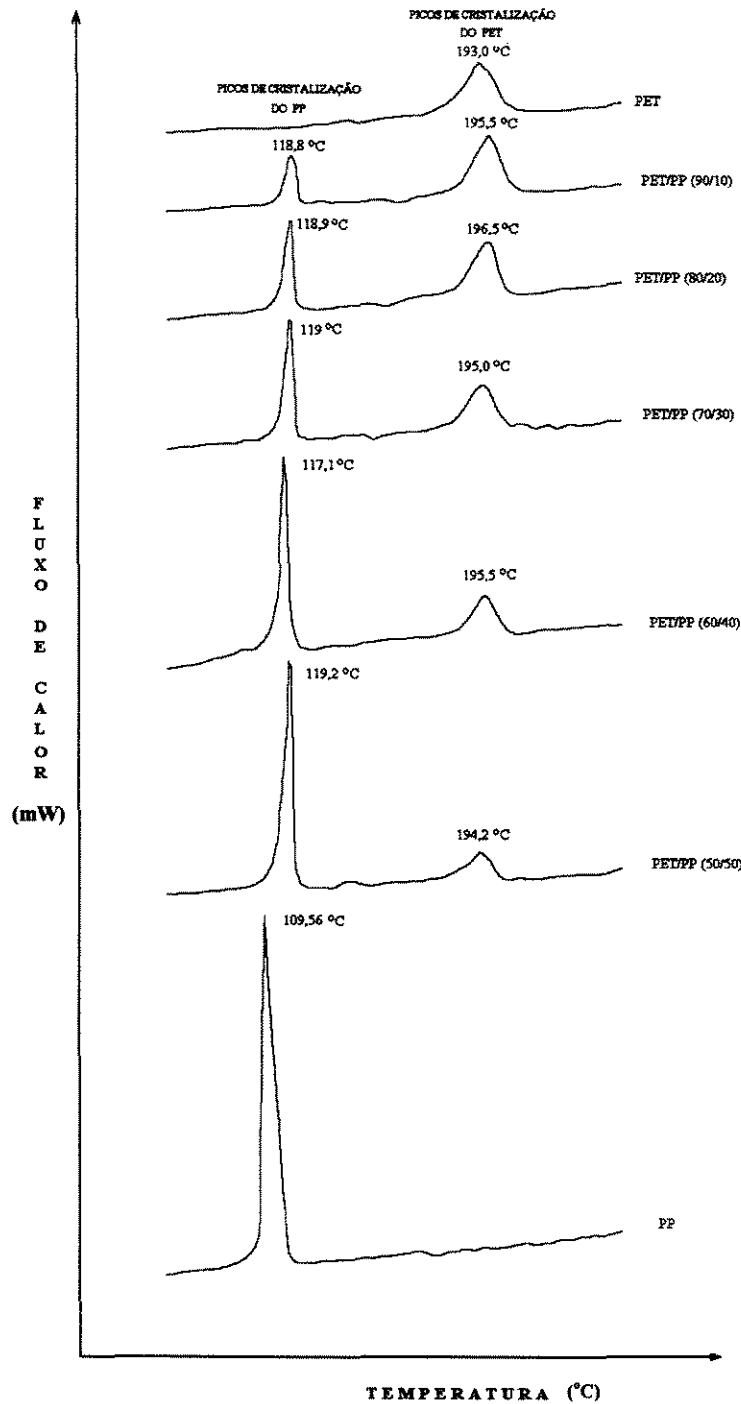


Figura 4.2 - Termogramas dos picos de cristalização do PET e PP, obtidos a partir da primeira cristalização não isotérmica das amostras, dos componentes puros e em blendas, cujas composições em peso são indicadas nas figuras.

Na fig.4.3 são apresentados os termogramas da cristalização isotérmica do PET puro e em quantidades relativas de PET/PP iguais a 90/10 e 50/50 em peso. Nestes termogramas observam-se o aumento significativo da velocidade de cristalização do PET, com o aumento da quantidade de PP. Na blenda com 10% de PP, o processo de cristalização começa antes do início da isoterma, este efeito é acentuado na blenda com 50% de PP.

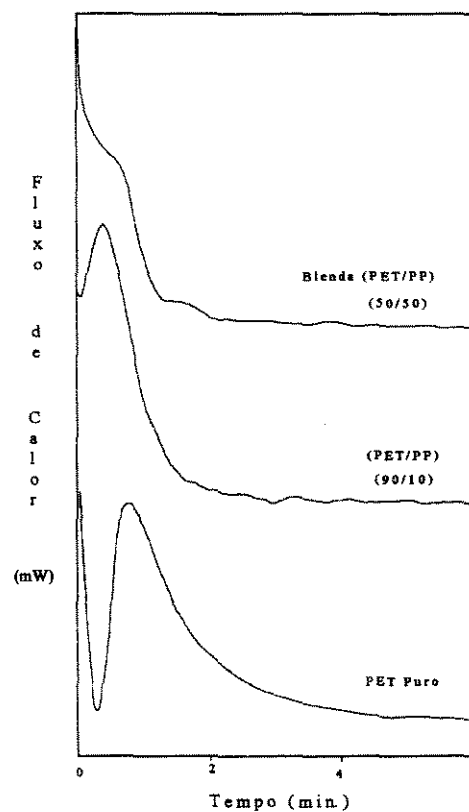


Figura 4.3 -Termogramas da cristalização isotérmica do PET na blenda PET/PP realizada a 210°C, das amostras processadas em 15 minutos. As relações PET/PP em peso, foram : (50/50), (90/10) e PET puro.

Este efeito pode ser explicado pela grande tensão interfacial entre os componentes e ao aumento da mobilidade das cadeias do PET durante o processo de

cristalização, visto que o PET cristaliza em presença da fase fundida do PP. Estes fatores combinados aceleram o processo de cristalização do PET, pois a grande repulsão entre os polímeros conduzem ao aglomeramento preferencial das moléculas com mesmas estruturas químicas, que induzem a formação de núcleos de cristalização. Uma outra explicação é o efeito catalítico do PP, sobre o processo de cristalização do PET, propiciando uma superfície adequada para o processo.

Nadkarni et. al. [20] estudaram o comportamento de cristalização do PET, em blendas com polímeros de pontos de fusão superior e inferior a temperatura de fusão do PET e observaram modificações no processo de cristalização do PET, provocado pela presença do outro componente da blenda. Foi concluído deste estudo que a extensão e direção destas modificações, não dependem unicamente do estado físico do segundo componente (sólido ou fundido no momento de cristalização do PET). Foi observado por Nadkarni, na mistura do PET com um polímero de menor temperatura de fusão, o polietileno de alta densidade (HDPE), uma redução na velocidade de cristalização do PET. Enquanto que os resultados dos ensaios térmicos: isotérmicos e não isotérmicos, realizados neste trabalho indicaram uma aceleração na cristalização do PET, na blenda com PP (assim como o HDPE, o PP apresenta temperatura de fusão inferior a temperatura de fusão do PET). Isto reforça a teoria que o estado físico do segundo componente, não é o único fator que atua sobre o processo de cristalização do PET. Fatores como: compatibilidade química; viscosidades relativas, morfologia das fases; interações físicas e químicas, etc. também influenciam o comportamento de cristalização dos polímeros na blenda.

4.2.2 - Influência do tempo de processamento no processo de cristalização do PET na blenda com PP

O efeito do tempo de processamento é ilustrado na fig.4.4. As curvas foram obtidas através de análises da cristalização isotérmica de amostras da blenda PET/PP (90/10), processadas em 5, 10 e 15 minutos. Observa-se um leve aumento da velocidade de cristalização do PET, com o aumento do tempo de processamento.

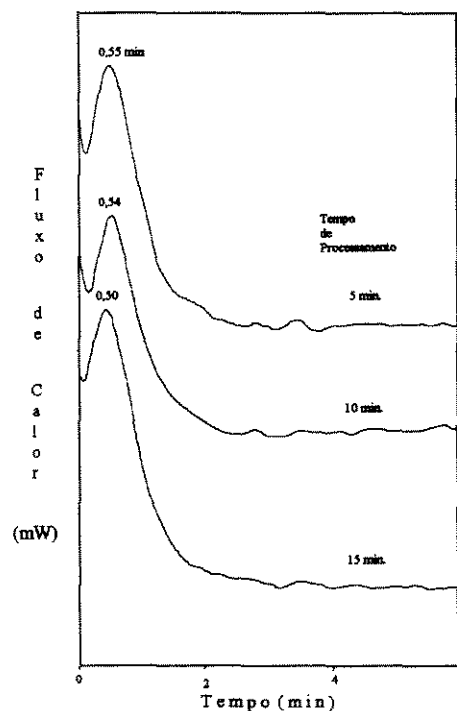


Figura 4.4 -Termogramas da cristalização isotérmica do PET, na blenda PET/PP (90/10) a 210°C, cujas blendas foram processadas em 5, 10 e 15 minutos.

Blendas processadas em tempo maior, apresenta maior grau de dispersão, por consequência, amplia a área de contato entre as fases e acentua a influência do PP sobre o processo de cristalização do PET. Um outro fator é o processo de degradação térmica durante o processamento. O tempo maior favorece ao aumento

de subprodutos da degradação térmica e da quebra das cadeias que aumentam a flexibilidade das macromoléculas, facilitando o processo de cristalização.

4.2.3 - Influência do compatibilizante no processo de cristalização do PET na blenda com PP

Comparando as figuras 4.5(a) com 4.5(b) e as figuras 4.5(c) com 4.5(d), observa-se uma desaceleração na velocidade de cristalização do PET, na blenda compatibilizada. O comportamento de cristalização do PET na blenda compatibilizada, tende ao comportamento do PET puro.

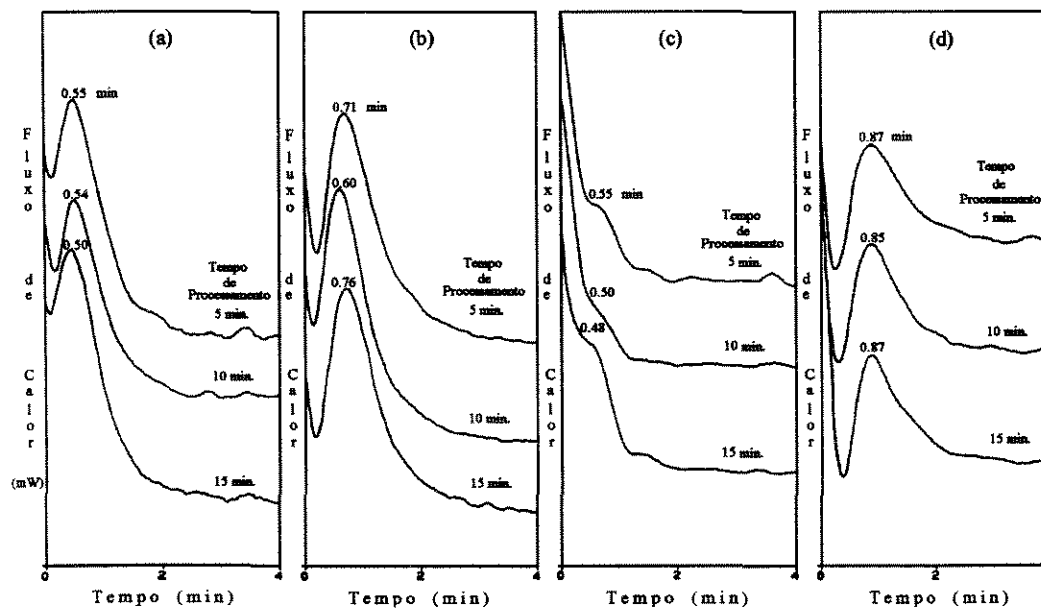


Figura 4.5 - Termogramas da cristalização isotérmica do PET na blenda PET/PP a 210°C,

das misturas processadas em 5, 10 e 15 minutos, cujas relações em peso PET/PP foram: (a) 90/10 sem compatibilizante, (b) 90/10 com 3% de compatibilizante, (c) 50/50 sem compatibilizante e (d) 50/50 com 3% de compatibilizante

O copolímero PET-g-PP gerado *in situ* reduz o efeito do PP, sobre o processo de cristalização do PET, através da redução da tensão interfacial entre os componentes e da superfície que propicia o aumento da velocidade de cristalização do PET.

A ação do tempo de processamento sobre o processo de cristalização do PET, na blenda sem compatibilizante e na blenda com compatibilizante apresentam algumas diferenças.

Como verificado no item 4.2.2 Fig. 4.4, em blendas sem compatibilizante, o aumento do tempo de processamento tende a aumentar a velocidade de cristalização do PET. Porém este comportamento não é observado nas blendas com compatibilizante.

Quando comparamos a blenda com compatibilizante processada em 5 minutos e 10 minutos, podemos verificar que o aumento do tempo de processamento acelera a velocidade de cristalização do PET. Porém, quando comparamos as blendas processadas em 10 e 15 minutos, verifica-se que ocorre uma redução na velocidade de cristalização do PET. Isto nos leva a concluir que o aumento do tempo de processamento de 5 para 10 minutos melhora o nível de dispersão das fases, mas o processamento em 10 minutos não é suficiente para que o compatibilizante PP-g-AM reaja e se disperse de modo efetivo na interface. Em outras palavras, no processamento em até 10 minutos o efeito da dispersão das fases é maior que o efeito do compatibilizante. Este efeito pode ser melhor verificado quando comparamos com resultados obtidos na microscopia eletrônica de varredura, onde, a maior eficiência do compatibilizante é conseguida com o tempo de

processamento de 15 minutos. Ou seja, o aumento do tempo de processamento melhora a dispersão, que tem o efeito de acelerar a cristalização, porém, o tempo de processamento maior, melhora a ação do compatibilizante, propiciando a formação do copolímero, cuja ação, reduz a velocidade de cristalização do PET.

Não foi encontrado nenhum trabalho publicado, sobre a influência do compatibilizante PP-g-AM na cinética de cristalização da blenda PET/PP. Porém a influência do compatibilizante PP-g-AM sobre o processo de cristalização dos componentes da blenda PP/ poliamida-6 (PA-6), foi estudada por Moon et.al.[8]. Assim como no sistema PET/PP, os componentes da blenda PP/PA-6, apresentaram temperatura de cristalização superiores a temperatura de cristalização dos polímeros puros. Este efeito foi explicado pela migração de agentes nucleantes, através da interface e/ou alterações da mobilidade das cadeias na interface e redução do peso molecular dos polímeros devido ao processamento. Foi observado também que a adição de compatibilizante reduz a temperatura de cristalização dos componentes da blenda, principalmente da poliamida-6. Este efeito foi explicado pela ação diluente do copolímero gerado “in situ”, o PP-g-PA-6, que retarda a velocidade de cristalização da PA-6.

4.2.4 - Influência da quantidade de compatibilizante no processo de cristalização do PET na blenda com PP

Na fig.4.6 são apresentados os termogramas da cristalização isotérmica do PET, na blenda PET/PP (90/10), processada em 15 minutos, em três diferentes concentrações de compatibilizante.

A curva obtida da amostra, na qual foi utilizado 1% de compatibilizante, não apresenta variação significativa com relação a blenda sem compatibilizante. Isto nos leva a concluir que, a utilização da concentração de 1% de compatibilizante é insuficiente para promover uma boa compatibilização. Entretanto, nas proporções de 3 e 5 % , já se verifica uma redução acentuada na velocidade de cristalização, o que evidencia o processo de compatibilização.

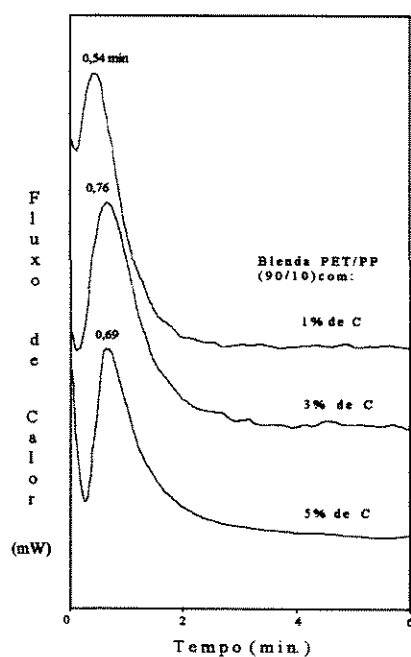


Figura 4.6 -Termogramas da cristalização isotérmica do PET na blenda PET/PP (90/10) a 210°C, das misturas processadas em 15 minutos, nas quais foram utilizadas as concentrações de 1, 3 e 5% de compatibilizante.

4.3 - Caracterização morfológica

A caracterização morfológica foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura, das superfícies fraturadas criogenicamente, das amostras extrudadas no Mini Max Molder.

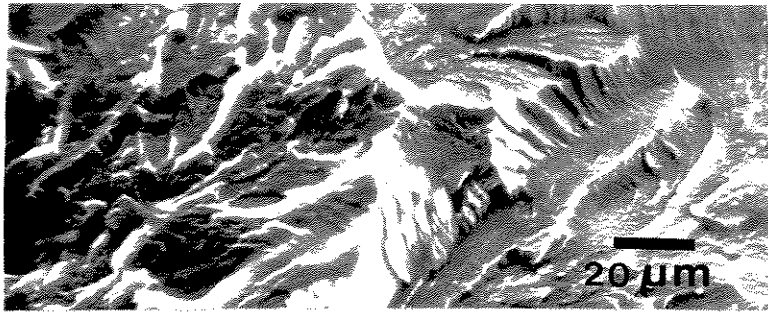
A microscopia eletrônica de varredura (SEM) é um instrumento muito importante na caracterização de blendas poliméricas, devido à facilidade de realização dos testes e de interpretação direta dos resultados.

Os ensaios morfológicos apresentaram resultados bastante evidentes, da influência das variáveis estudadas. Nas fotos das superfícies das blendas PET/PP, fraturadas criogenicamente, são analisadas as alterações na morfologia da blenda, quando sujeita à variáveis como: quantidade relativa dos componentes, tempo de processamento, uso de compatibilizante e quantidade de compatibilizante.

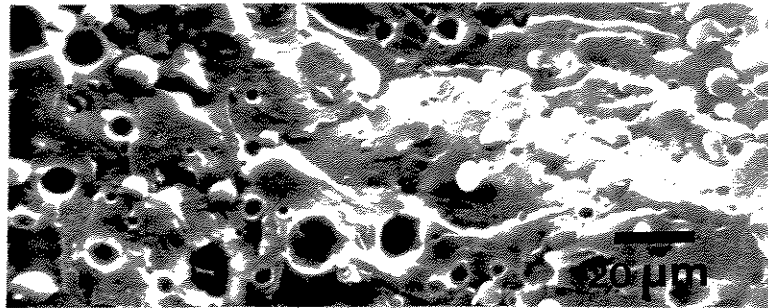
4.3.1 - Influência da quantidade relativa dos componentes na morfologia da blenda PET/PP.

A influência da composição no tamanho das fases foi avaliada em proporções PET/PP iguais a 90/10, 70/30 e 50/50.

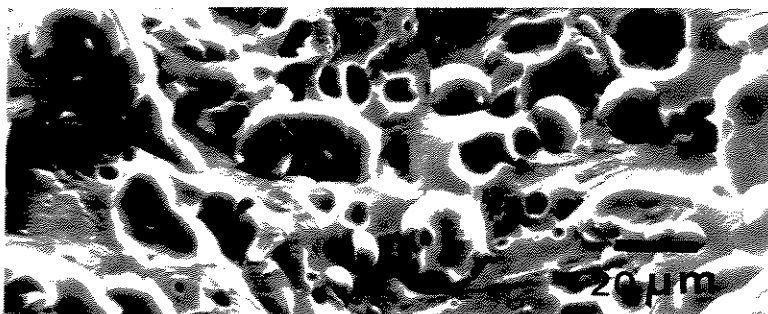
As fotos da figura 4.7 comprovam a imiscibilidade dos polímeros, nas quais são observados grandes domínios de fases separadas. As fotos revelam também o tipo de adesão entre as fases, onde se verifica pelo tipo de fratura que a adesão entre as fases é muito fraca, caracterizada pela grande imiscibilidade dos polímeros.



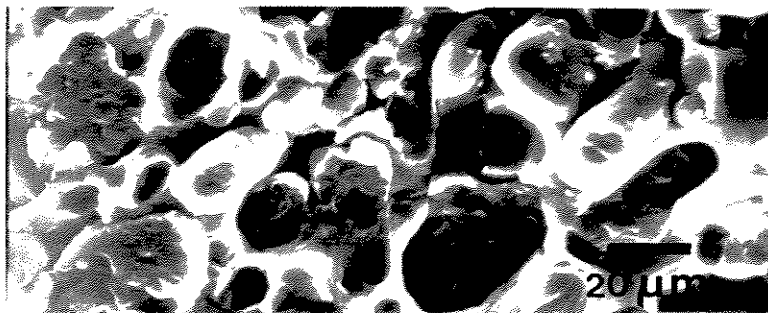
PET



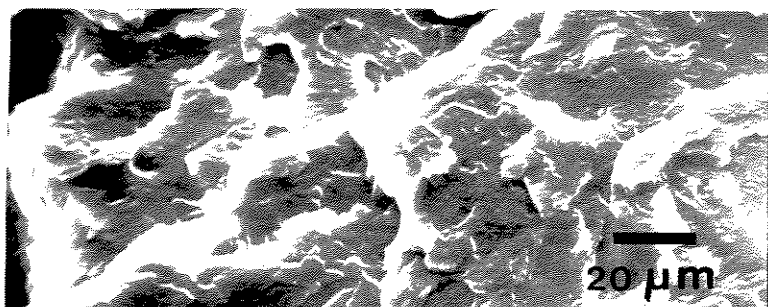
PET/PP (90/10)



PET/PP (70/30)



PET/PP (50/50)



PP

Figura 4.7 - Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente do PET, PP e da blenda PET/PP, processados em 15 minutos, sem compatibilizante

Nas proporções de PET/PP iguais a 90/10 e 70/30, observa-se grandes domínios esféricos (PP) dispersa na matriz polimérica PET.

É interessante observar na sequência das fotos da fig.4.7, que as formas e as dimensões das fases se modificam com a composição das blendas.

4.3.2 - Influência do tempo de processamento na dispersão das fases.

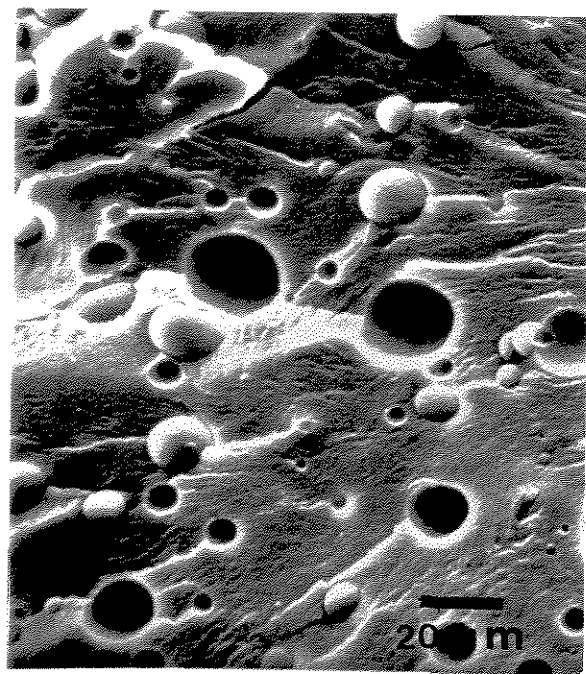
Assim como nos testes térmicos, a sequência de fotos da microscopia eletrônica de varredura apresentada na figura 4. 8, indica a melhora na dispersão com o aumento do tempo de processamento.

A aplicação da tensão cisalhante por um tempo de processamento maior, induz a quebra das fases dispersas em fases menores, provocado pela tensão viscosa do meio, capaz de sobrepor ao efeito coesivo da tensão superficial.

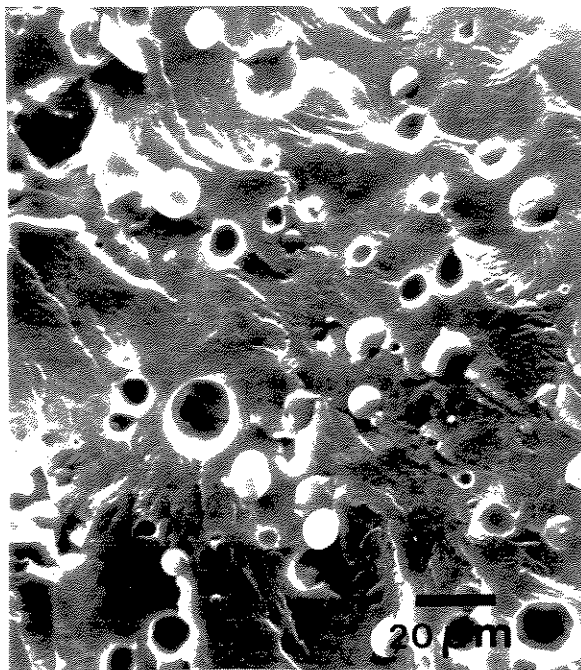
Apesar do aumento do tempo de aplicação da tensão cisalhante reduzir o tamanho das fases, este não é por si só suficiente para promover a compatibilização da blenda. A dispersão das fases conseguida com o aumento do tempo de processamento não é grande e a fraca adesão entre as fases promove a fragilidade da interface. Em decorrência deste sistema não ser estável, a utilização deste material acima da temperatura de transição vítrea dos materiais pode provocar a coalescência destas fases.



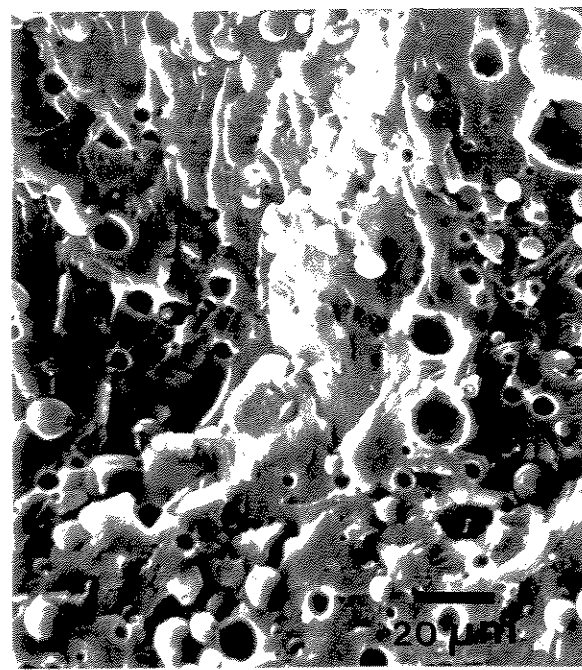
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.8 - Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente das blendas PET/PP (90/10), cujos processamentos foram realizados em: (a) 1 minuto e 20 segundos; (b) 5 minutos; (c) 10 minutos e (d) 15 minutos, sem compatibilizante

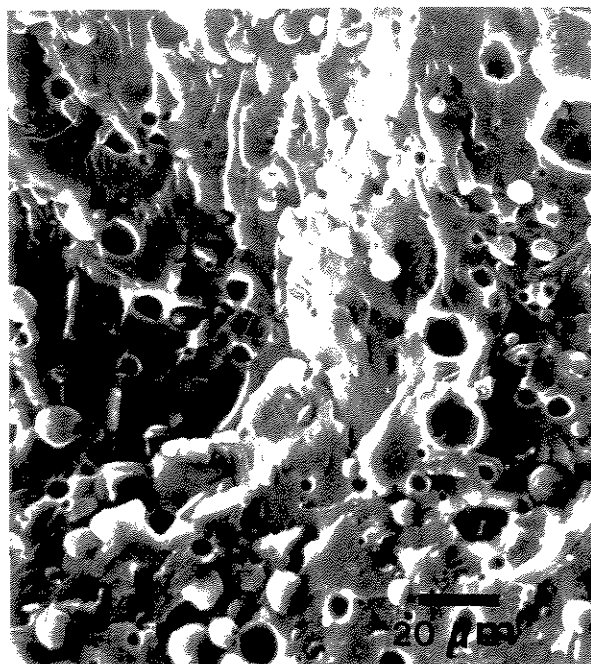
4.3.3 - Influência do compatibilizante na morfologia da blenda.

Um dos parâmetros mais importantes em blendas compostas de polímeros imiscíveis é a interface entre a fase dispersa e a matriz. Este parâmetro é um dos principais responsáveis pelas propriedades mecânicas dos materiais. Nestes sistemas imiscíveis a compatibilidade é sinônimo de boa interação entre as fases. Uma interface adequada pode combinar as propriedades desejadas dos materiais.

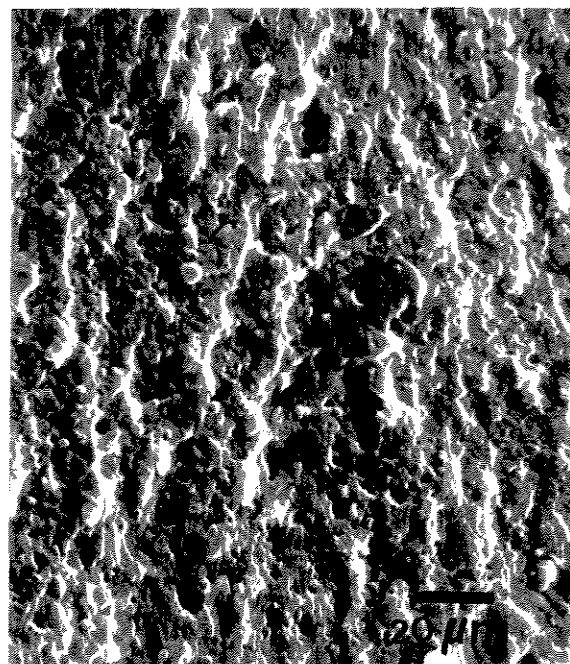
A utilização de um compatibilizante adequado, reduz a tensão superficial na interface de uma blenda polimérica, que atua no sentido de melhorar a dispersão e estabilidade da blenda, pois o compatibilizante localizado fisicamente na interface, também funciona como imobilizador das fases dificultando o deslocamento e coalescência das fases.

As fotos das amostras da blenda PET/PP, apresentadas na figura 4.9 revelam uma grande eficiência do compatibilizante na dispersão das fases. Este efeito é mais evidente na compatibilização da blenda PET/PP (90/10), onde a redução do diâmetro das fases foi bastante expressiva.

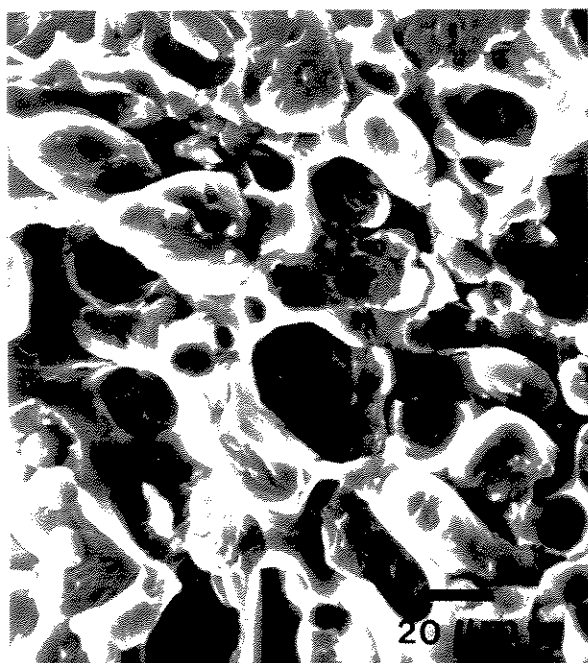
A figura 4.10 apresenta uma sequência de fotos da microscopia eletrônica de varredura nas quais são observadas a influência do tempo de processamento na compatibilização da blenda. A análise destas fotos revela que o processo de compatibilização exige um tempo mínimo de processamento, de tal forma que seja suficiente para que o compatibilizante possa reagir, formar o copolímero, e difundir nas interfaces dos polímeros.



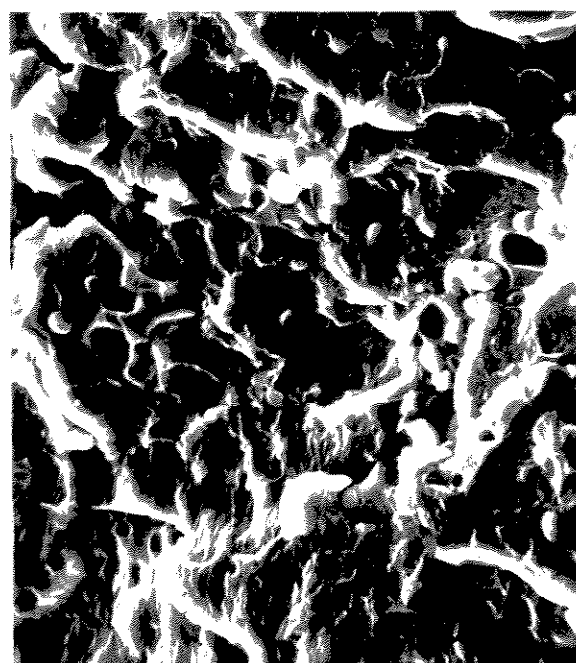
PET/PP (90/10)



PEP/PP (90/10) + 3% C

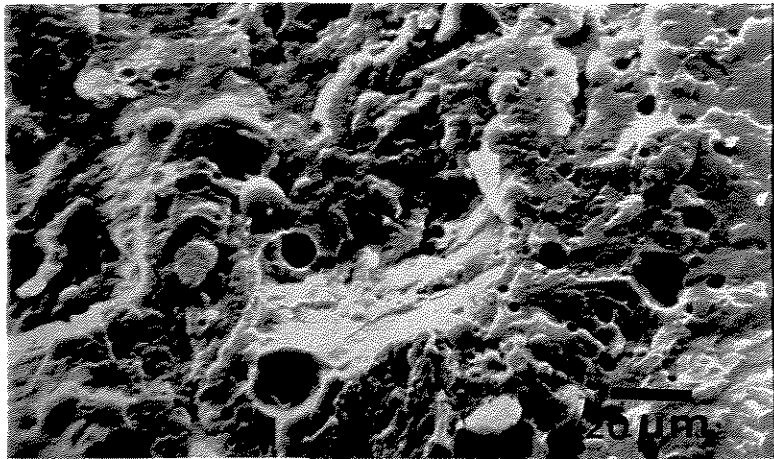


PET/PP (50/50)

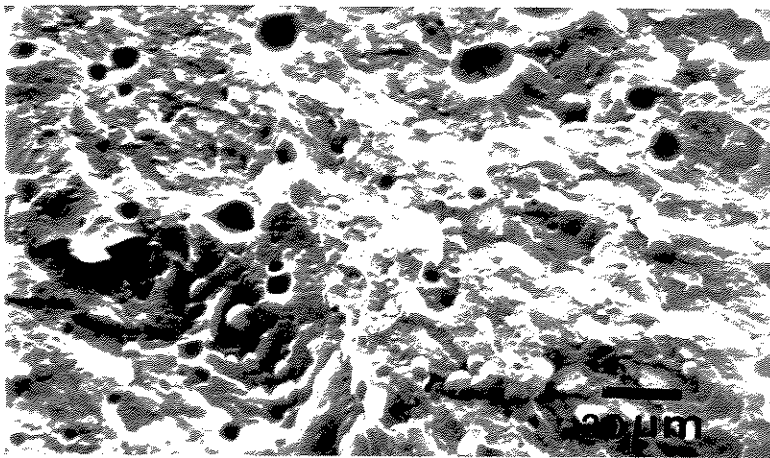


PEP/PP (50/50) + 3% C

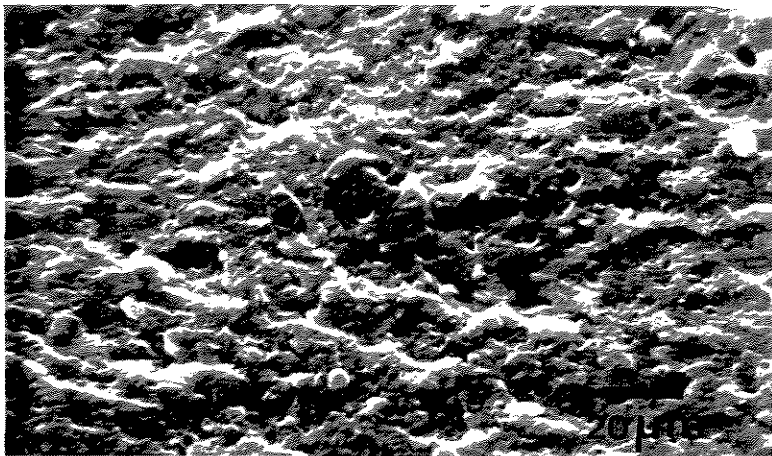
Figura 4.9 - Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente das blendas PET/PP (90/10) e (50/50) processadas em 15 minutos, com e sem a utilização de compatibilizante



(a)



(b)



(c)

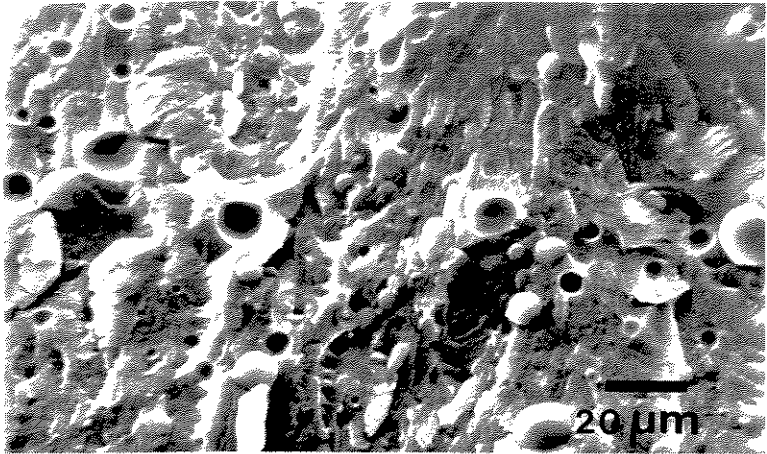
Figura 4.10 - Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente das blendas PET/PP (90/10), cujos processamentos foram realizados em: (a) 5 minutos; (b) 10 minutos e (c) 15 minutos, com 3% de compatibilizante

Utilizando o equipamento Mini Max Molder, foi necessário um tempo mínimo de 15 minutos para que o processo de compatibilização se realizasse de forma efetiva. A redução do tamanho da fase dispersa na blenda PET/PP (90/10), com 3% de compatibilizante, processada em 15 minutos, proporciona uma blenda morfológicamente compatível.

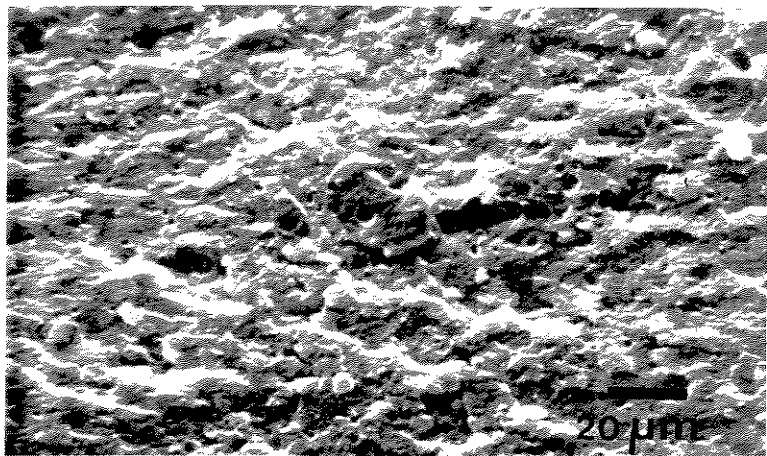
4.3.4 - Influência da quantidade de compatibilizante na morfologia da blenda.

As fotos das figura 4.11 revela que a quantidade de 1% de compatibilizante melhora o grau de dispersão das fases, porém com utilização de 3% de compatibilizante é observado a melhora significativa no grau de dispersão das fases. As blendas em que foram utilizadas a concentração de 3 e 5% de compatibilizante não apresentam diferenças significativas no diâmetro das fases, o que nos leva a concluir que a utilização de 3% de compatibilizante é suficiente para se conseguir uma grande dispersão das fases.

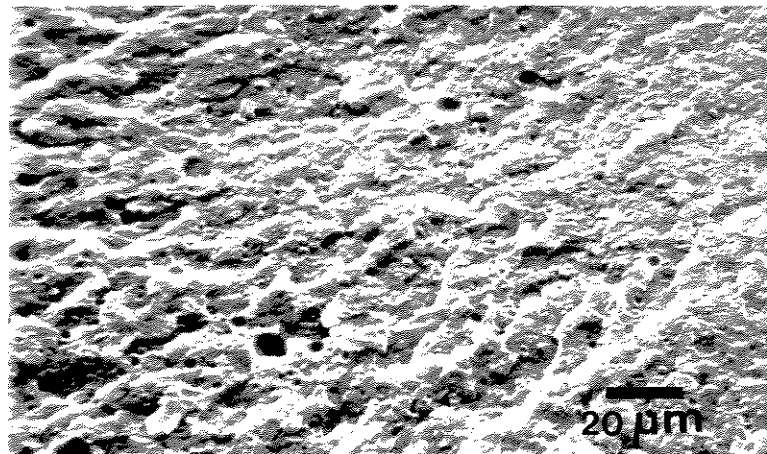
A figura 4.12 apresenta a superfície fraturada da blenda composta de 90% de PET e 10 % de compatibilizante PP-g-AM. Observa-se pela morfologia que o grau de dispersão alcançado por esta mistura é muito próximo ao grau de dispersão conseguido utilizando a concentração de 3% de compatibilizante em peso. Isto nos leva a concluir que o aumento da concentração de compatibilizante acima de 3% em peso, não provocaria melhoras significativas na morfologia da blenda.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11 - Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente das blendas PET/PP (90/10), processadas em 15 minutos, utilizando: (a) 1; (b) 3; e (c) 5 % de compatibilizante.

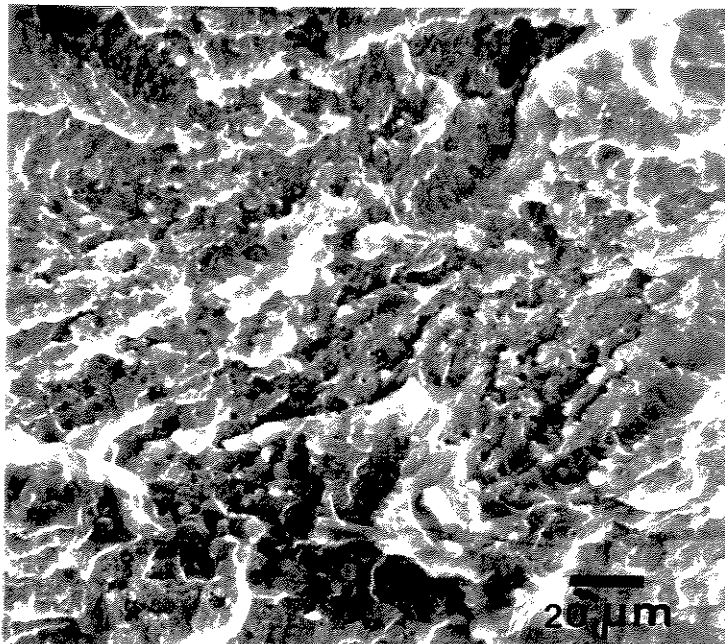


Figura 4.12 - Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura de 90% de PET com 10% de PP-g-AM .

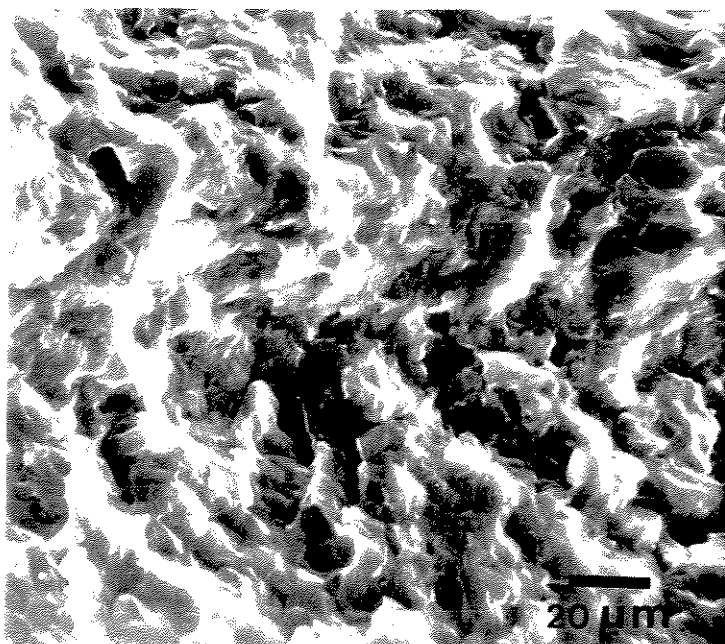


Figura 4.13 - Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura de 50% de PP com 50% de PP-g-AM .

Nenhum trabalho sobre a compatibilização da blenda PET/PP com o PP-g-AM foi encontrado na literatura. Porém, existem vários trabalhos sobre o estudo da compatibilização de blendas, que utilizam a microscopia eletrônica de varredura (SEM) para caracterização das blendas. Xanthos et.al. estudaram a compatibilização da blenda PET/PP com polipropileno graftizado com ácido acrílico PP-g-AC. As fotos indicam uma melhora significativa da dispersão das fases. Este resultado foi explicado pela redução das tensões interfaciais, como consequência do aumento da interação entre os componentes polares da blenda. Um sistema bastante estudado e que tem apresentado bons resultados na microscopia eletrônica de varredura é a compatibilização da blenda PP/PA-6 com PP-g-AM. [4-11].

4.4 - Caracterização reológica

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos a partir dos ensaios dinâmico-mecânicos de polímero fundido, realizados no reômetro ortogonal de eixos excêntricos, o Mini Max Dynamic Tester. Deve-se atentar que os resultados obtidos neste teste tem efeito somente comparativo, visto a grande variedade de fatores que afetam o método experimental. Porém teve-se o cuidado de realizar todos os testes experimentais de forma idêntica, de modo a eliminar qualquer interferência externa ao experimento.

Analogamente aos demais ensaios, foram avaliadas as variáveis: quantidade de PP; tempo de processamento e ação do compatibilizante

4.4.1 - Influência da quantidade relativa dos componentes nos módulos G' e G'' .

Os resultados dos ensaios reológicos apresentados na figura 4.14 ilustram o efeito antagônico da mistura PET/PP, ou seja, as propriedades da blenda são inferiores às propriedades dos polímeros puros, principalmente quando a concentração de PP na blenda é baixa. Este efeito deve se à grande tensão entre as fases dos polímeros, que os tornam imiscíveis e propiciando o deslizamento das fases. As amostras utilizadas nestes testes foram processadas em 15 minutos, pois como foi verificado nos testes morfológicos e térmico, este foi o tempo de processamento em que se conseguiu a melhor dispersão das fases.

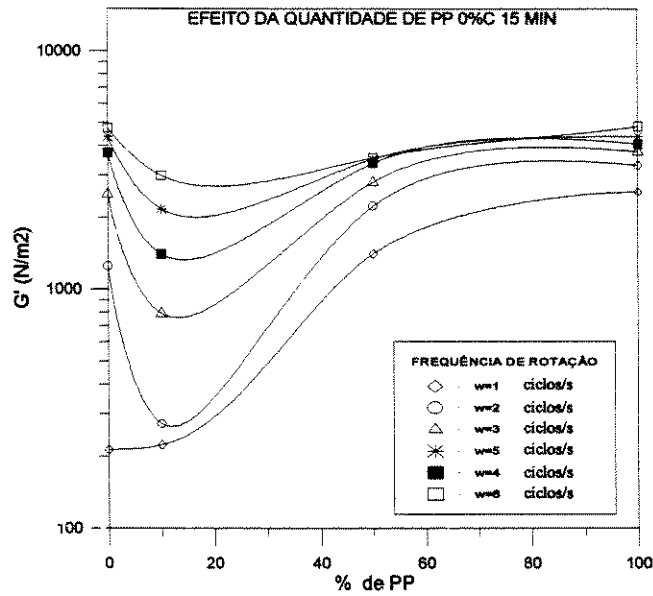


Figura 4.14 - Curvas do módulo G' versus concentração de PP em peso, das amostras processadas em 15 minutos sem uso de compatibilizante, em diferentes frequências de rotação, a 267°C.

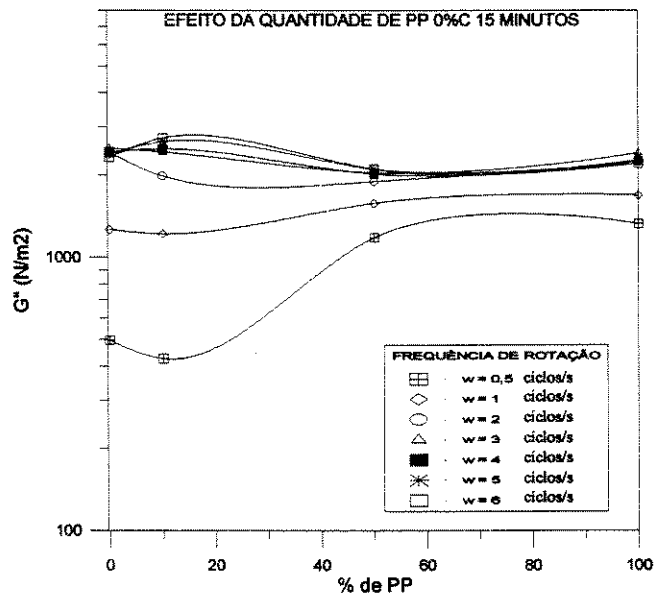


Figura 4.15 - Curvas do módulo G'' versus concentração de PP em peso, das amostras processadas em 15 minutos sem uso de compatibilizante, em diferentes frequências de rotação, a 267°C.

G' é o módulo de estocagem, que corresponde à medida da elasticidade. Este parâmetro está associado à energia estocada numa deformação elástica. A redução do módulo G' das blendas, com relação aos polímeros puros, caracteriza a imiscibilidade da mistura mesmo em estado fundido. Em outras palavras, a grande imiscibilidade da mistura produz um material com fases descontínuas que reduz os módulos elásticos. Um outro fator que pode provocar a redução dos módulos G' e G'' é a aceleração do processo de degradação provocado pela mistura dos polímeros, e aumento da quebra das cadeias.

O processo de degradação das blendas deve ser considerado como uma reação não homogênea, especialmente quando produtos de baixo peso molecular são formados e catalisam o processo de degradação. A interface dos polímeros favorece a criação de centros de rápida degradação.

O módulo G'' está associado com a energia de dissipação viscosa. A grande repulsão entre os polímeros reduz a viscosidade do material.

4.4.2 - Influência do tempo de processamento nos módulos G' e G''

Nas figuras 4.16 e 4.17 são apresentadas as curvas dos módulos G' e G'' em função da frequência de rotação, das amostras: polímeros puros PET e PP; e blendas PET/PP (90/10) e (50/50). Ambos os módulos G' e G'' nas blendas PET/PP reduzem com o aumento do tempo de processamento, provavelmente provocado pelo aumento da superfície interfacial e de uma provável degradação térmica.

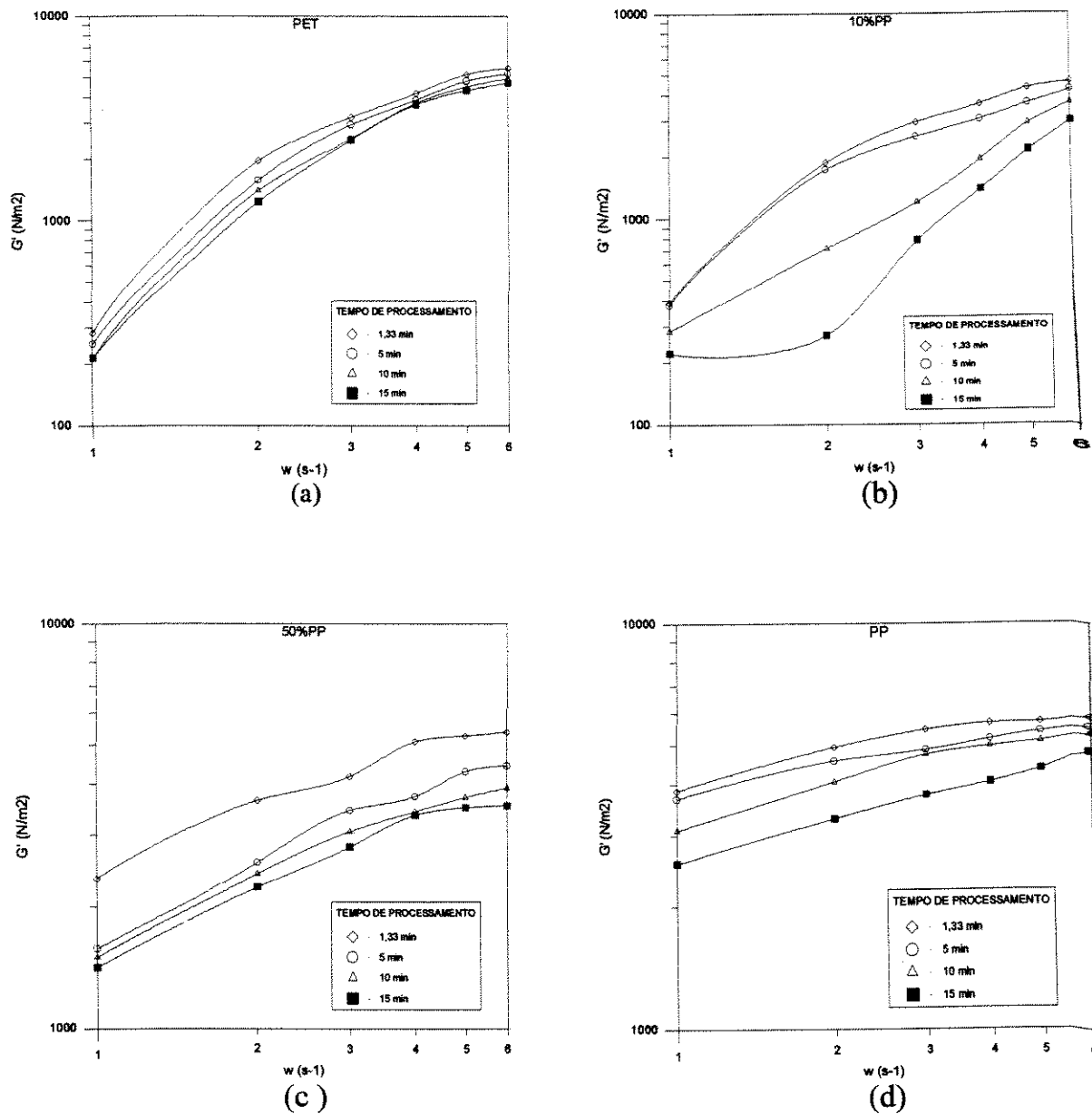


Figura 4.16 - Curvas do módulo G' versus a frequência ω , das amostras: (a) PET; (b) PET/PP (90/10); (c) PET/PP (50/50) e (d) PP. Processadas em: 1,3 ; 5 ; 10 e 15 minutos sem uso de compatibilizante, a 267°C.

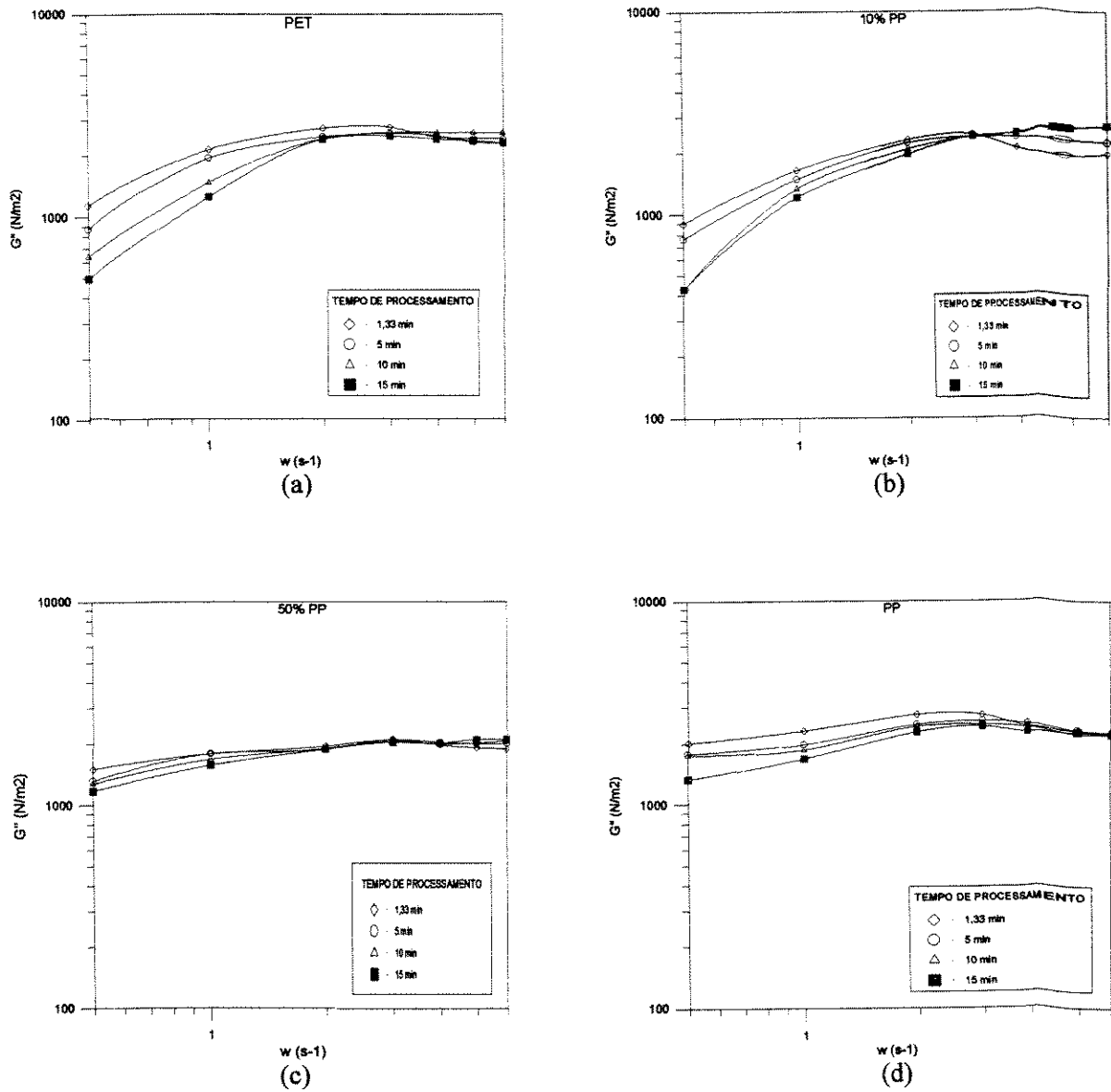


Figura 4.17 - Curvas do módulo G' versus a frequência ω , das amostras: (a) PET; (b) PET/PP (90/10); (c) PET/PP (50/50) e (d) PP. Processadas em: 1,3 ; 5 ; 10 e 15 minutos sem uso de compatibilizante, a 267°C.

4.4.3 - Influência do compatibilizante nos módulos G' e G'' .

A análise da influência do compatibilizante foi realizada nas blendas PET/PP em concentrações de (90/10) e (50/50), com 3% de compatibilizante e processadas em 15 minutos. O comportamento reológico das amostras compatibilizadas indicam uma alteração significativa na interface das blendas, verificado pelo aumento dos módulos de perda e de armazenagem.

Na blenda PET/PP (50/50) compatibilizada com 3% de PP-g-AM é observado um sinergismo no comportamento dos módulos G' e G'' , ou seja as funções reológicas G' e G'' apresentam valores superiores a média ponderada das propriedades dos polímeros puros.

A interação molecular que ocorre na interface, promovida pelo compatibilizante na blenda, pode estabilizar os domínios e melhorar a adesão interfacial, minimizando o efeito da descontinuidade das fases. O copolímero localizado na interface, funciona como uma ponte entre as duas fases, limitando o deslizamento das fases e melhorando a estabilidade do material.

Este efeito é mais evidente nos ensaios realizados com aplicação da deformação com baixa frequência, pois a resposta do material visco-elástico é atrasada em relação ao estímulo. Nos testes realizados com alta frequência as respostas ao estímulo se sobrepõem ao efeito do compatibilizante, reduzindo as diferenças causadas pelo último.

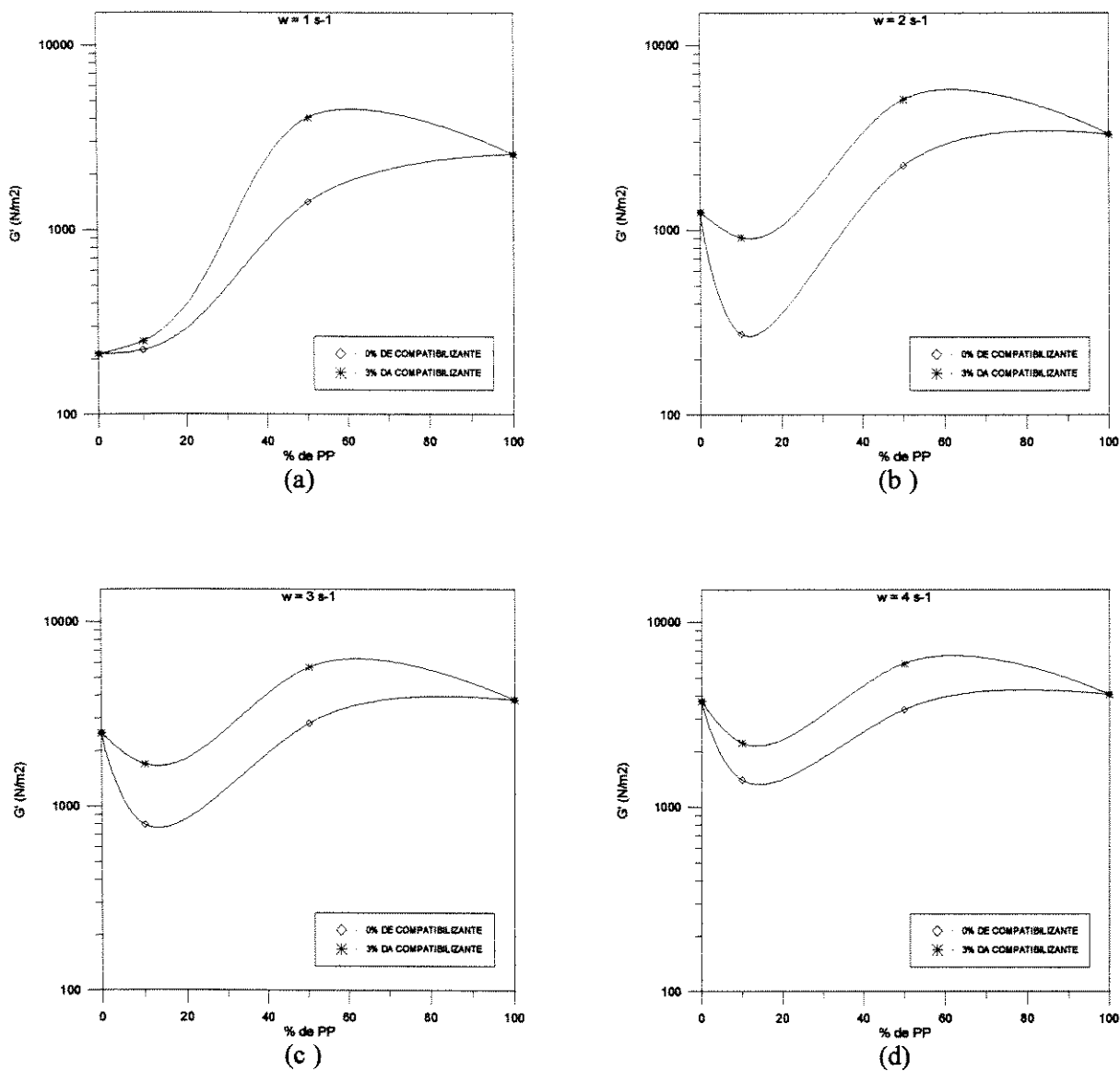


Figura 4.18 - Curvas do módulo G' versus a concentração de PP em peso, das amostras processadas em 15 minutos com e sem uso de compatibilizante, a 267°C , em diferentes frequências de rotação: (a) $w = 1$; (b) $w=2$; (c) $w = 3$; e (d) $w = 4 \text{ s}^{-1}$.

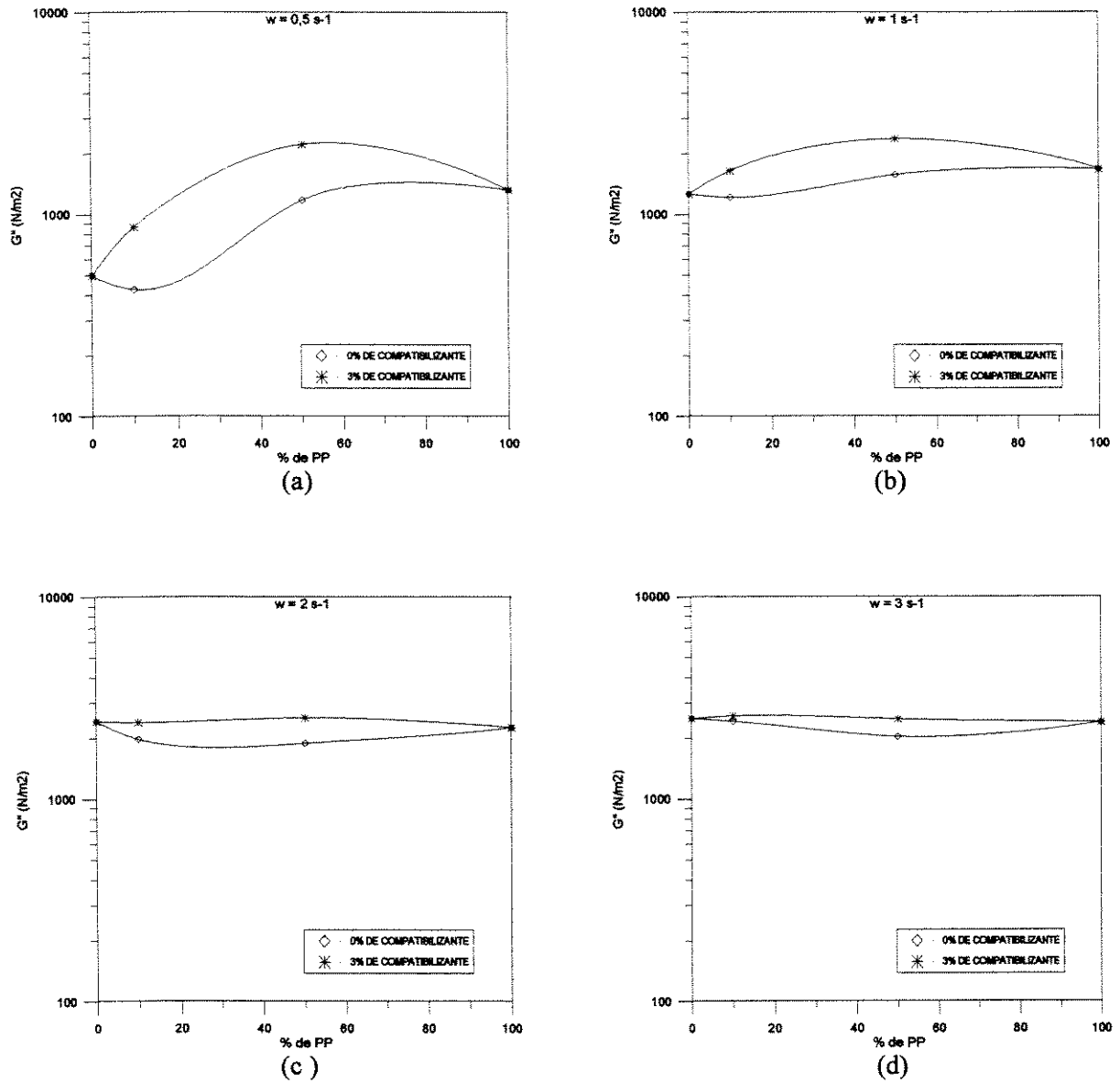


Figura 4.19 - Curvas do módulo G' versus a concentração de PP em peso, das amostras processadas em 15 minutos com e sem uso de compatibilizante, a 267°C , em diferentes frequências de rotação: (a) $w = 0,5$; (b) $w = 1$; (c) $w = 2$; e (d) $w = 3 \text{ s}^{-1}$

Os resultados obtidos nos testes reológicos deste trabalho estão coerentes com os resultados reológicos de estudos realizados por Valenza et.al. [12], sobre o efeito do compatibilizante PP-g-AM na blenda PP/PA-6. O aumento das funções reológicas, causados pela compatibilização, foi atribuída por Valenza et.al. a formação *in situ* do copolímero PP-g-PA-6, que também promoveu uma melhor dispersão das fases através da redução da tensão interfacial.

4.5 - Caracterização mecânica

O instrumento mais amplamente usado para a medida das propriedades mecânicas de sólidos são os testes de tração, nos quais a tensão é medida, enquanto a amostra é submetida a uma deformação, com velocidade constante.

As propriedades do material estão relacionadas com o tipo de processamento realizado para a confecção da peça e principalmente a velocidade de resfriamento dos corpos de prova.

As curvas obtidas nos testes mecânicos indicam um material de alto módulo, duro e quebradiço. Estas características apresentadas pelos materiais se devem em grande parte ao tipo de resfriamento que as peças foram submetidas, apesar destas terem sido submetidas a um tratamento térmico, afim de homogeneizar o resfriamento natural sobre a bancada, das peças moldadas.

O objetivo principal deste teste foi confirmar os resultados dos demais testes, referentes à compatibilização alcançada nas blendas com 3% de compatibilizante processada em 15 minutos.

4.5.1 - Influência da quantidade relativa dos componentes na tensão de ruptura.

A tensão de ruptura da blenda PET/PP é bastante inferior à tensão de ruptura dos componentes puros.

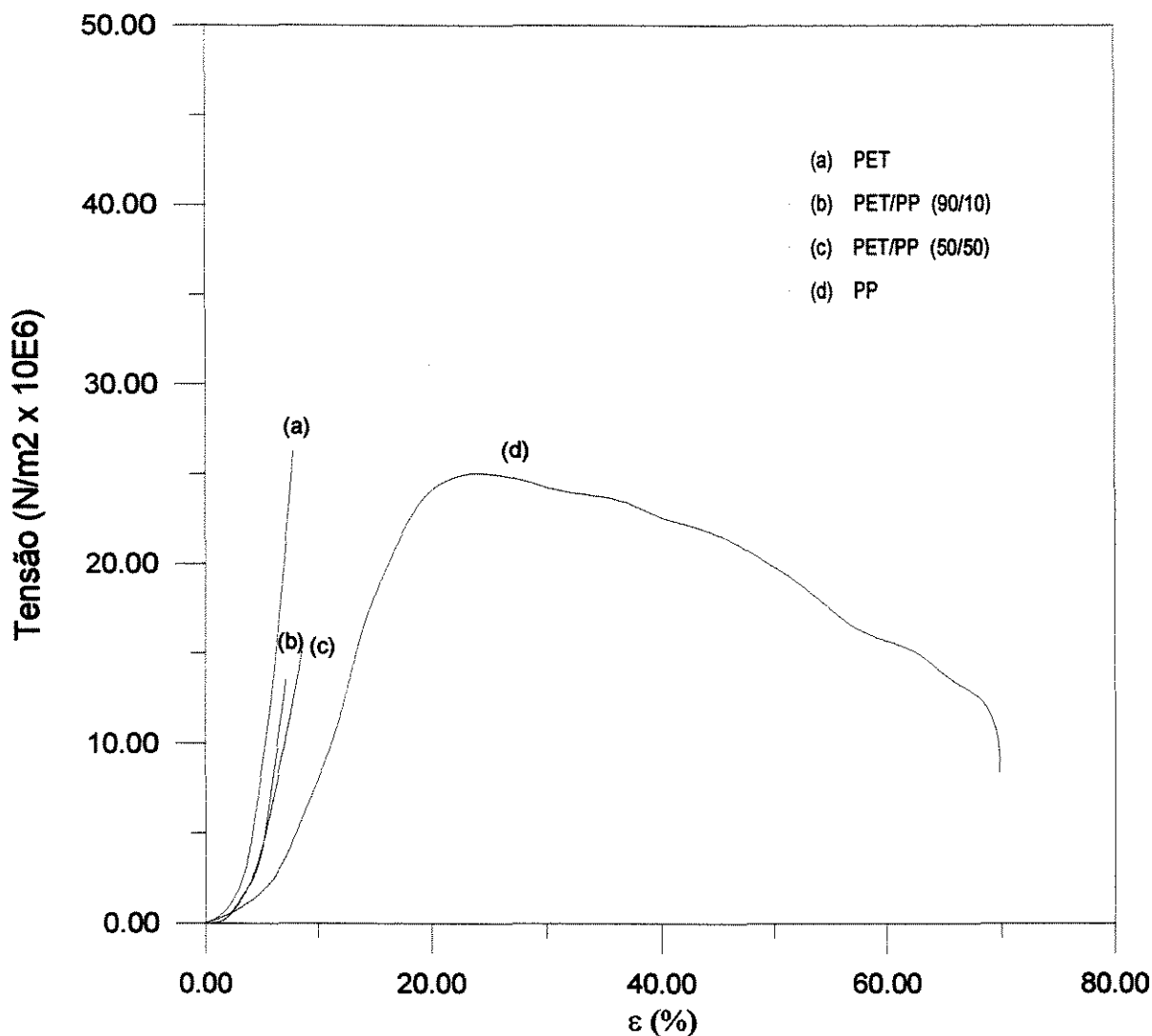


Figura 4.20 - Curvas da tensão-deformação, das amostras processadas em 15 minutos sem uso de compatibilizante, a 28°C.

O efeito antagônico da tensão de ruptura da blenda PET/PP, também foi verificado por Bataille et.al. [02], ou seja a tensão de ruptura blenda é inferior a média ponderada da tensão dos componentes puros.

É observado nas curvas do gráfico tensão-deformação que as blendas PET/PP apresentam menor resistência a tração que os materiais puros. A fraca adesão interfacial verificada nos demais testes é confirmada neste teste. Uma interface fraca propicia o aumento de pontos de concentração de tensões.

Observa-se também um leve aumento da elongação na ruptura da blenda com relação ao PET puro. Este incremento da elasticidade se deve ao PP. O aumento da quantidade de PP aumenta a flexibilidade do material.

As características físicas e até mesmo químicas dos polímeros são influenciadas pelo processo de preparação dos corpos de prova, podendo ser, desde um material mole e flexível, até um material rígido e quebradiço.

Verifica-se na figura 4.20 que a curva PET é característica de materiais rígidos e quebradiços, pois quando o PET é injetado em um molde à temperatura superior a 150 °C e resfriado lentamente, o polímero apresentará alta cristalinidade. Porém os cristais formados neste processo são grandes tornando o material mais duro e quebradiço, com baixa resistência ao impacto, pois a interface destes cristais tornam-se zonas de acúmulo de tensões.

4.5.2 - Influência do uso de compatibilizante

Nas figuras 4.21 e 4.22 são apresentadas as curvas tensão deformação da blenda PET/PP (90/10) e (50/50), respectivamente. Em cada figura são apresentadas as curvas das blendas com e sem compatibilizante.

É observado um grande aumento da tensão e elongação de ruptura quando a amostra é compatibilizada com o polipropileno graftizado com anidrido maleico.

O compatibilizante promove a continuidade das fases, que provoca o aumento do módulo e maior deformação na ruptura. Observam-se que as blendas compatibilizadas apresentam praticamente a mesma tensão de ruptura que o PET puro, porém, apresentam uma maior elongação de ruptura.

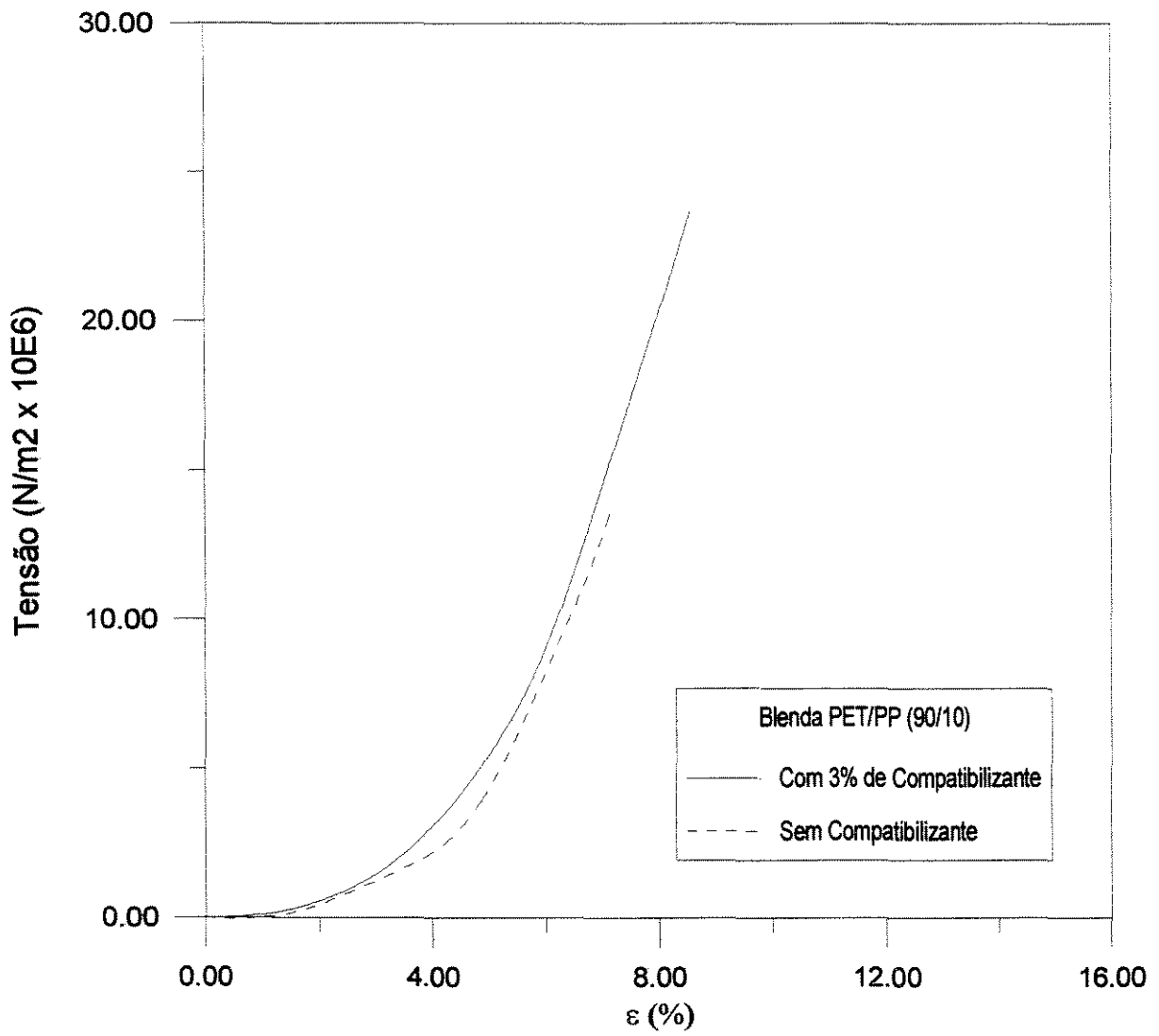


Figura 4.21 - Curvas da tensão-deformação, das amostras PET/PP (90/10) processadas em 15 minutos, cujo teste foi realizado a 28°C.

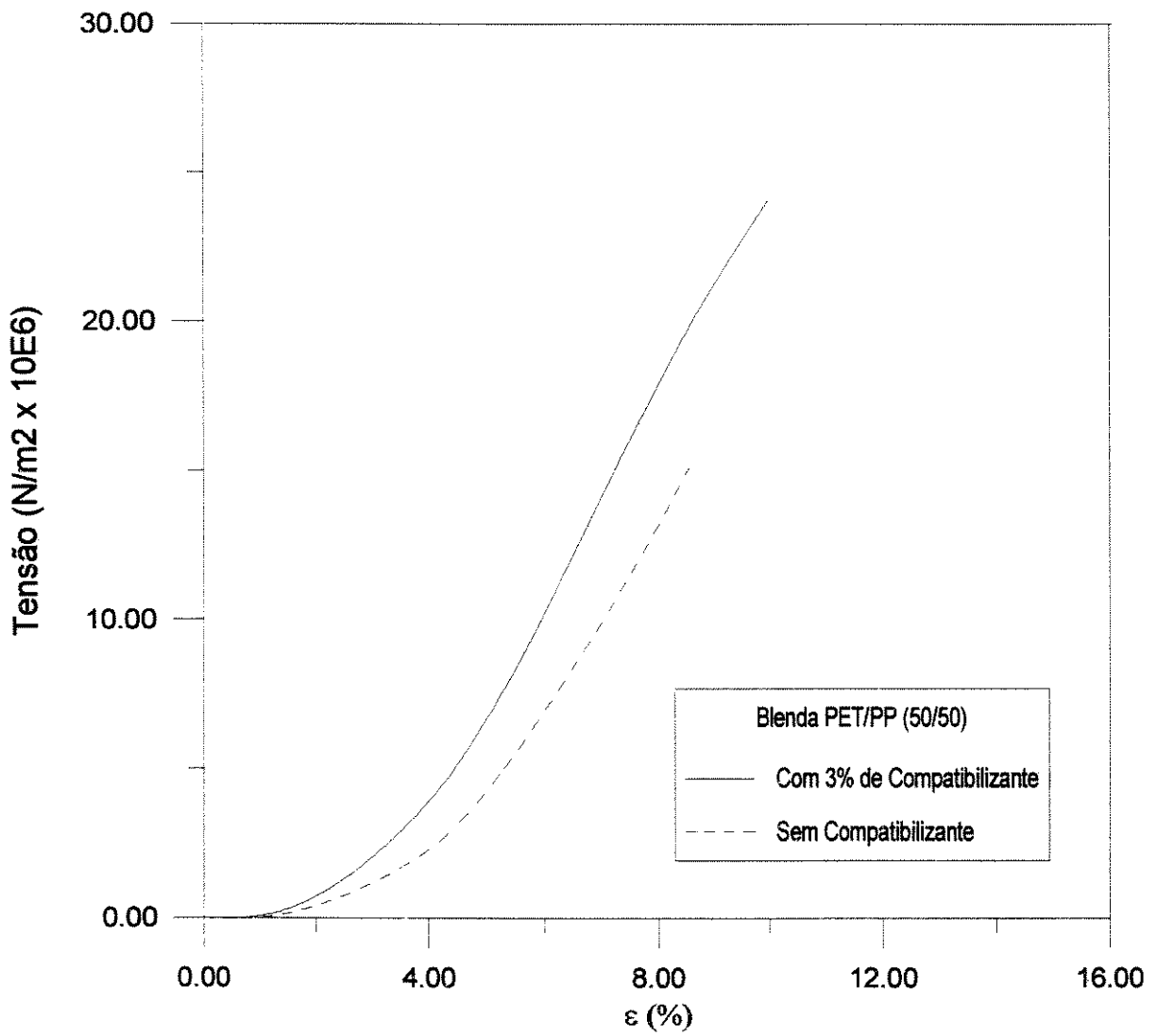


Figura 4.22 - Curvas da tensão-deformação, das amostras PET/PP (50/50) processadas em 15 minutos, cujo teste foi realizado a 28°C.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 - Conclusões

A influência das variáveis: quantidade relativa dos componentes da blenda; tempo de processamento e uso de compatibilizante, estudadas através dos ensaios térmico, morfológicos, reológicos e mecânicos apresentaram resultados coerentes entre si.

A imiscibilidade da mistura PET/PP é revelada nas fotos da microscopia eletrônica de varredura, caracterizada pelos grandes domínios das fases separadas e pelo tipo de fratura ocorrido entre as fases, que é característico de uma mistura com interface fraca.

A imiscibilidade da blenda também é verificada nos termogramas não isotérmicos. A coexistência dos picos de cristalização do PET e PP separados, indicam que a mistura não ocorreu a nível molecular. Porém o deslocamento dos picos de cristalização indicam alterações no processo de cristalização provocado pela presença do segundo componente.

O estudo da influência do PP sobre o processo de cristalização do PET, realizada através da calorimetria diferencial de varredura isotérmica, apresentou uma aceleração no processo de cristalização do PET, provavelmente provocado pela grande tensão interfacial entre os polímeros e pela ação catalítica da superfície do

PP neste processo. Este efeito é acentuado com o aumento do tempo de processamento e quantidade de PP, pois estes dois fatores aumentam a área interfacial. A ação do compatibilizante reduz o efeito do PP sobre o processo de cristalização do PET, provocado pela redução da tensão interfacial.

A compatibilização da blenda PET/PP, foi conseguida através da extrusão reativa, utilizando o compatibilizante PP-g-AM. Através do ajuste das condições de processamento, se obteve uma blenda com morfologia mais homogênea e fases mais finamente dispersas. A ação do compatibilizante é bastante evidente nas fotos da microscopia eletrônica de varredura.

A utilização do compatibilizante adequado não garante a compatibilização dos polímeros, é fundamental a determinação das condições de processamento para que a compatibilização possa acontecer de forma efetiva. Foi verificado que existe um tempo mínimo para que ocorra a reação e dispersão do copolímero gerado *in situ*. Neste sistema foi determinado um tempo mínimo de processamento de 15 minutos, para que o PP-g-AM possa reagir com o PET e formar o copolímero PET-g-PP e este por sua vez se disperse na interface. Deve se observar que estas condições foram determinadas para o processamento no Mini Max Molder.

Em termos morfológicos os resultados mais evidentes da compatibilização foi conseguida em blendas PET/PP (90/10) com utilização de 3% de compatibilizante, processadas em 15 minutos.

O processo de compatibilização é evidenciado nos testes reológicos, através do aumento do módulo elástico G' e do módulo de perda G'' , provocado pelo aumento das interações entre as fases, reduzindo a descontinuidade das fases.

O aumento do tempo de processamento favorece o processo de compatibilização, porém também favorece o processo de degradação do polímero, provocado pela quebra das cadeias e produção de subprodutos de degradação.

Em blendas sem compatibilizantes, o aumento do tempo de processamento provoca a redução das funções reológicas, provavelmente devido ao processo de degradação e a uma melhor homogeneização, que por consequência aumenta a área interfacial, aumentando o efeito da descontinuidade das fases.

Os ensaios mecânicos revelaram a eficiência do compatibilizante, caracterizada pelo aumento da tensão e alongação de ruptura, nas blendas PET/PP (90/10) e (50/50), processadas em 15 minutos com 3% de compatibilizante em relação ao peso total da blenda.

Uma das grandes vantagens deste método de compatibilização é a pequena quantidade de compatibilizante necessário para se conseguir uma boa dispersão. Neste sistema, a utilização de 3% de compatibilizante foi suficiente para se conseguir uma dispersão das fases muito próxima à dispersão alcançada com a utilização da mistura somente de PET e compatibilizante na proporção em peso (90/10).

Uma outra grande vantagem deste método também está relacionada ao custo pois é possível realizar este método de compatibilização em extrusoras, com apenas alguns ajustes nas condições de processamento, não necessitando do desenvolvimento de uma nova tecnologia para se conseguir a compatibilização.

Este sistema pode ser bastante interessante para o processo de reciclagem destes plásticos, pois para o reprocessamento de misturas poliméricas imiscíveis é necessário o desenvolvimento de uma técnica de compatibilização eficiente. Este método é interessante para o processo de reciclagem, devido a necessidade de pequena quantidade de compatibilizante.

5.2 - Sugestões para trabalhos futuros

- Estudo da influência da adição sequencial dos componentes no processo de compatibilização da blenda PET/PP com PP-g-AM.

Justificativa - A formação do copolímero e sua distribuição pode ser influenciada pelas diferentes seqüências de adição dos polímeros e compatibilizante durante o processamento. A pré mistura de um dos polímeros com o compatibilizante, seguida da adição do outro componente, pode produzir resultados bastante interessantes no processo de compatibilização. A determinação da melhor seqüência de mistura pode melhorar a compatibilização desta blenda.

Estudo da influência do tempo de processamento no processo de compatibilização da blenda PET/PP com PP-g-AM, numa extrusora.

Justificativa - O processo de compatibilização realizado no Mini Max Molder apresentou resultados bastante interessantes, devido à eficiência de mistura deste equipamento. Porém, é importante estudar este sistema em um equipamento industrial, que provavelmente apresentará resultados diferentes.

Estudo da reciclagem do PET e PP utilizando como compatibilizante o PP-g-AM.

Justificativa - A reciclagem de plástico é um assunto que tem despertado bastante interesse, pois o lixo plástico é um dos grandes problemas atuais. A caracterização do material reciclado PET e PP, utilizando como compatibilizante o PP-g-AM, pode determinar um aplicação para este material.

Determinação da tensão interfacial nas blendas PET/PP e o grau de compatibilização promovido pelo PP-g-AM.

Justificativa - confirmar as hipóteses levantadas na discussão deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Liu, N.C. and Baker, W.E. **Reactive Polymers for Blend Compatibilization**, *Advances in Polymer Technology*, **11 (4)** 249-262 (1992).
2. Bataille, P.; Boissé, S. and Schreiber, H.P. **Mechanical Properties and Permeability of Polypropylene and Poly(ethylene terephthalate) Mixtures**, *Polym. Eng. Sci.* **27 (9)** 622-626 (1987).
3. Xanthos, M.; Young, M. W. and Biesenberger, J. A. **Polypropylene / Polyethylene Terephthalate Blends Compatibilized Through Functionalization**, *Polym. Eng. Sci.* **30 (6)**, 355-365 (1990).
4. Duvall, J.; Sellitti, C.; Myres, C.; Hiltner, A. and Baer, E. **Effect of Compatibilization on the Properties of Polypropylene/Polyamide-66 (75/25 Wt/Wt) Blends** *J. Appl. Polym. Sci.* **52** 195-206 (1994).
5. Duvall, J.; Sellitti, C.; Myres, A.; Hiltner, A. and Baer, E. **Interfacial Effects Produced by Crystallization of Polypropylene with Polypropylene-g-Maleic Anhydride Compatibilizers** *J. Appl. Polym. Sci.* **52** 207-216 (1994).
6. Hietaoja, P. T.; Holstie-Miettinen, R. M.; Seppälä, J. V. and Ikkala, O. T. **The Effect of Viscosity Ratio on the Phase Inversion of Polyamide 66 / Polypropylene Blends**, *J. Appl. Polym. Sci.* **54** 1613-1623 (1994),
7. Sang, J. P.; Byung, K. K.; Han, M. J. **Morphological, Thermal and Rheological Properties of the Blends Polypropylene / Nylon-6, Polypropylene / Nylon-6 / (Maleic Anhydride-g-Polypropylene) and (Maleic**

- Anhydride-g-Polypropylene) / Nylon-6. *Eur. Polym. J.* 26 (2) 131-136 (1990),**
8. Moon, H.-S.; Ryoo, B.-K.; Park, J.-K. **Concurrent Crystallization in Polypropylene/Nylon-6 Blends Using Maleic Anhydride Grafted Polypropylene as a Compatibilizing Agent** *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics* 32 (8) 1427-1435 (1994),
 9. Ikkala, O. T.; Holsti-Miettinen, R. M.; Seppala, J. **Effects of Compatibilization on Fractionated Crystallization of PA6/PP Blends** *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (7) 1165-1174 (1993).
 10. La Mantia, F. P. **Blends of Polypropylene and Nylon 6: Influence of Compatibilizer, Molecular Weight, and Processing Conditions** *Adv. in Polym. Technology* 12 (01) 47-59 (1993),
 11. Xiaosan, L. and Dexi, W. **Enhancement of Compatibility of Polypropylene and Nylon-66 by Maleated Polypropylene** *Chinese J. Polym. Sci* 10 (04) 328-335 (1992),
 12. Valenza, A.; La Mantia, F. P.; Demma, G. B.; Romano, V.; and Acierno, D. **Effect of a Compatibilizer on the Viscosity of Polypropylene/Nylon-6 Blends** *Polym. Networks Blends* 01 (02) 71-78 (1991),
 13. Utracki, L. A. and Bata, G. L. **Melt Rheology of Blends of Semi-Crystalline Polymers; Part II, Dynamic Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) - Poly(Amide-66) Molten Blends**, in *Polymer Science and Technology - Vol.20; Polymer Alloys III - Blends Blocks, Grafts and Interpenetrating Networks*,

- Edited by Daniel Klempner and Kurt C. Frisch, Plenum Press, New York (1983),
14. Utracki, L. A., *Polymer Alloys and Blends*, Hanser Publishers, Munich (1990).
 15. Krevelen, D. W. V., *Properties of Polymers*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam (1990).
 16. Utracki, L. A. and Sammut, P., **Rheological Response of Polyamide/Polypropylene Blends . Part 1: Shear Flow Polym. Networks Blends 2 (1)** 23-39 (1992).
 17. Mark; Bikales; Overberger; Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 12, John Wiley & Sons, (1985).
 18. Sedláček, B.; Overberger, C. C.; Mark, H. F.; and Fox, T. G. *Degradation and Stabilization of Polyolefins* John Wiley & Sons New York, NY (1977),
 19. Allen, N. S. *Degradation and Stabilization of Polyolefins* Applied Science Publishers, New York, NY (1983),
 20. Nadkarni, V. M.; Shingankuli, V. L. and Jog, J. P. **Effect of Blending on the Crystallization Behavior of PET** *J. Appl. Polym. Sci.* 46 339-351 (1992).
 21. Cardoso, G. **Tese de Mestrado** Departamento de Tecnologia de Polímeros / Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP (1994).
 22. Maxwell, B. and Chartoff, R. P., **Studies of a Polymer Melt in a orthogonal Rheometer**, *Transactions of the Society of Rheology*, 11 (01), 41-52 (1965),
 23. Tadmor , Z. and Gogos, C. G., *Principles of Polymers Processing*, John Wiley & Sons, New York (1979).

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- Acierno, D.; Demma, G. ;LaMantia, F.P.; Martuscelli, E.; Romano,V. and Valenza, A. **Rheological Properties and Morphology in LLDPE and PC Based Blends** *Eur. Polym. J.* **26** (10) 1049-1054 (1990),
- Agassant,J.-F.; Avenas,P.; Sergent,J.-Ph.; Carreau,P.J. *Polymer Processing - Principles and Modeling*, Hanser Publishers, Munich, (1991).
- Alfonso, G. C.; and Russel, T. P. **Kinetics of Crystallization in Semicrystalline/Amorphous Polymer Mixtures**, *Macromolecules* **19** 1143-1152 (1986),
- Allen, N. S. *Degradation and Stabilization of Polyolefins* Applied Science Publishers, New York, NY (1983).
- Anastasiadis, S. H.; Gancarz, I. and Koberstein, J. T. **Interfacial Tension of Immiscible Polymer Blends: Temperature and Molecular Weight Dependence** *Macromolecules* **21** 2980-2987 (1988).
- Barnes,H.A.; Hutton,J.F.; Walters,K, *An Introduction to Rheology*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1989).
- Bataille, P.; Boissé and Schreiber, H. P. **Mechanical Properties and Permeability of Polypropylene and Poly(ethylene terephthalate) Mixtures** *Polym. Eng. Sci.* **27** (9) 622-626 (1987).
- Bianchi,R.; Chiavacci, P.; Vosa, P. and Guerra, G. **Effect of Moisture on the Crystallization Behavior of PET from the Quenched Amorphous Phase**, *J.Appl.Polym.Sci.* **43** 1087 -1089 (1991).

- Billiani, J.; and Fleischmann, E. **Influence of Injection Rate and Melt Temperature on Polypropylene During Injection Moulding without Packing**, *Polymer Degradation and Stability*, **28** 67-75 (1990).
- Bird, R.B.; Armstrong, R.C.; Hassager, O. *Dynamics of Polymer Liquids - Vol 1- Fluid Mechanics Second Edition*, Jhon Wiley & Sons New York (1987).
- Chu, L.; Guo, S.; Chiu, W. and Tseng, H. **Viscosity-Morphology-Compatibility Relationship of Polymer Blends**, *J. Appl. Polym. Sci.* **49** 1791-1797 (1993).
- Dagli, S. S.; Kamdar, K. M. **Effects of Component Addition Protocol on the Reactive Compatibilization of HDPE//PET Blends**, *Polym. Eng. Sci.* **34** (23) 1709-1719 (1994).
- Dagli, S. S.; Xanthos, M. and Biesenberger, J. A., **Kinetics Studies and Process Analysis on the Reactive Compatibilization of Nylon6/Polypropylene Blends** *Polym. Eng. Sci.* **34** (23) 1720-1730 (1994),
- De Winter, W.; Marien, A.; Heirbaut, W. and Verheijen, J., **Recycling of Poly(ethylene terephthalate) (PET)**, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **57**, 253 -263 (1992).
- Dealy, J.M. *Rheometers for Molten Plastics* Van Nostrand Reinhold Company, New York (1982).
- Demarquette, N. R. and Kamal, M. R. **Interfacial Tension in Polymer Melts. I: An Improved Pendant Drop Apparatus** *Polym. Eng. Sci.* **34** (24) 1823-1833 (1994),
- Douillard, A; Dumazet, Ph; Chabert, B. and Guillet, J. **A Comparative Model for Anisothermal and Isothermal Crystallization of Poly(ethylene Terephthalate)** *Polymer* **34** (8) 1702-1708 (1993),

- Duvall, J.; Sellitti, C.; Myres, C.; Hiltner, A. and Baer, E. **Effect of Compatibilization on the Properties of Polypropylene/Polyamide-66 (75/25 Wt/Wt) Blends**, *J.Appl.Polym.Sci.* **52** 195-206 (1994).
- Duvall, J.; Sellitti, C.; Myres, A.; Hiltner, A. and Baer, E. **Interfacial Effects Produced by Crystallization of Polypropylene with Polypropylene-g-Maleic Anhydride Compatibilizers**, *J.Appl.Polym.Sci.* **52** 207-216 (1994).
- Favis, B. D.; Willis, J. M. **Phase Size/composition Dependence in Immiscible Blends. Experimental and Theoretical Considerations.** *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics* **28** (12) 2259-2269 (1990).
- Fayt, R.; Jerome,R. and Teyssie, P. **Interface Modification in Poltmer Blends**.in *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, edited by Utracki,L.A. and Weiss, R. A. ,American Chemical Society, Washington, DC 38-66 (1989).
- Frensch, H.; Harnischfeger, P. and Jungnickel, B.-J. **Fractionated Crystallization in Incompatible Polymer Blends** in *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, edited by Utracki,L.A. and Weiss,R.A. ,American Chemical Society, Washington,DC 1-35 (1989).
- Fujiyama, Mitsuyoshi; Kawasaki, Youtoku **Rheological Properties of Polypropylene/High-Density Polyethylene Blend Melts. I. Capillary Flow Properties.** *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (2) 467-480 (1991).
- Fujiyama, Mitsuyoshi; Kawasaki, Youtoku **Rheological Properties of Polypropylene/High-Density Polyethylene Blend Melts. II. Dynamic Viscoelastic Properties.** *J. Appl. Polym. Sci.* **42** (2) 481-488 (1991).

- He, J.; Zoller, P. **Crystallization of Polypropylene, Nylon-66 and Poly (ethylene terephthalate) at Pressures to 200 MPa: Kinetics and Characterization of Products** *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics* **32** (6) 1049-1067 (1994)
- Heino, M. T. and Sepällä, J. V. **Extruded Blends of a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer with Poly(ethylene Terephthalate), Polypropylene and Polyphenylene Sulfide.** *J.Appl.Polym.Sci.* **44** 2185-2195 (1992),
- Hietaoja, P. T.; Holstie-Miettinen, R. M.; Seppälä, J. V. and Ikkala O. T. **The Effect of Viscosity Ratio on the Phase Inversion of Polyamide 66/ Polypropylene Blends,** *J.Appl.Polym.Sci.* **54** 1613-1623 (1994),
- Ho, R. M.; Su, A. C.; Wu, C. H. and Chen S. I. **Functionalization of Polypropylene via Melt Mixing Polymer** *Polymer* **34** (15) 3264-3269 (1993),
- Hu, G.-H.; Flat, J.-J.; and Lambla, M., **Exchange and Free Radical Grafting Reaction in Reactive Extrusion,** *Makromol.Chem.,Macromol.Symp.***75,** 137-157 (1993).
- Hudec, I.; Saim, M. M. and Kozankova, J. **Scanning Electron Microscopy Methodes for Studying Interfacial Interaction in Polymer Blends** *Polymer Testing* **10** 387-397 (1991).
- Ikkala, O. T.; Holsti-Miettinen, R. M.; Seppala, J. **Effects of Compatibilization on Fractionated Crystallization of PA6/PP Blends** *J. Appl. Polym. Sci.* **49** (7) 1165-1174 (1993).
- Isayev, A. I.; Chan, T. W.; Shimojo, K. and Gmerek, M. **Injection Molding of Semicrystalline Polymers. I. Material Characterization.** *J.Appl.Polym.Sci.* **55** 807-819 (1995),

- Isayev, A. I.; Chan, T. W.; Shimojo, K. and Gmerek, M. **Injection Molding of Semicrystalline Polymers. II. Modeling and Experiments.** *J.Appl.Polym.Sci.* **55** 821-838 (1995),
- Janeschitz-Kriegl, H.; and Eder, G., **Basic Concepts of Structure Formation During Processing of Thermoplastic Materials** *J.Macromol.Sci.-Chem.,A27* (13-14) pp. 1733-1756 (1990).
- Janeschitz-Kriegl, H.; Wippel, H.; Paulik, C. and Eder, C. **Polymer Crystallization Dynamics, as Reflected by Differential Scanning Colorimetry. Part 1: On the Calibration of the Apparatus** *Colloid and Polym.Sci.* **271**(12) 1107-1115 (1993),
- Joshi, M.; Maiti, S. N. and Misra , A. **Poly(buthylene Terephthalate)/ High Density Polyethylene Alloys. Mechanical Propeties and Rheology** *J.Appl.Polym.Sci.* **45** 1837-1847 (1992),
- Kamal, M. R.; Lai-Fook, R. and Demarquette, N. R. **Interfacial Tension in Polymer Melts. Part II Effects of the Temperature and Molecular Weight on Interfacial Tension** *Polym.Eng.Sci.* **34** (24) 1834-1839 (1994),
- Kammer, H.-W. **Phase Behavior of Polymer Blends** *J.Macromol.Sci.-Chem.,A27* (13-14) pp. 1713-1732 (1990).
- Klotz, H. C.; Mathias, P. M. and Robeson, L. **An Equation of State for Polymer/Polymer Systems** *Fluid Phase Equilibria* **53** 311-322 (1989).
- Kiang, C. T. and Cuculo, J. A. **Influence of Polymer Characteristics and Melt-Spinning Conditions on the Production of Fine Denier Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers. Part 1. Rheological Chracterization of PET Polymer Melt** *J.Appl.Polym.Sci.* **45** 55-65 (1992).

- Koningsveld, R. **Polymer Blends: Influence of Pressure and Shear on Phase Stability** *Polym. Networks Blends* 1 (3) 117-127 (1991).
- Koningsveld, R.; Solc, K. and William, J. M. **Thermodynamic Aging of Immiscible Polymer Blends** *Macromolecules* 26 6676-6678 (1993).
- Krevelen, D.W.V. *Properties of Polymers*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1990).
- Kroschwitz, J.I. *Polymers - Polymer Characterization and Analysis* John Wiley & Sons, New York (1990).
- La Mantia, F. P. **Blends of Polypropylene and Nylon 6: Influence of Compatibilizer, Molecular Weight, and Processing Conditions** *Adv. in Polym. Technology* 12 (01) 47-59 (1993).
- Lambla, M.; Yu, R. X.. **Coreactive Polymer Alloys**. in *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, edited by Utracki, L.A. and Weiss, R.A. , American Chemical Society, Washington, DC 67-83 (1989).
- Liang, Z. and Williams, H. L. **Dynamic Mechanical Properties of Polypropylene-Polyamide Blends: Effect of Compatibilization** *J. Appl. Polym. Sci.* 44 699-717 (1992).
- Liang, Z.; Williams, H. L. **Interfacing Polypropylene/Poly(BPA Carbonate) Blend. Phases with Graft Copolymers: Thermal and Dynamic Mechanical Analyses** *J. Appl. Polym. Sci.* 43 379-392 (1991),

- Lin, Chi-Wen **Modification of Polypropylene by Peroxide-Catalysed Grafting of Maleic Anhydride for Adhesive Bonding: Surface and Interface** *J. Mat. Sci. Letters* **12** (8) 612-614 (1993).
- Liu, N. C. and Baker, W. E. **Reactive Polymers for Blend Compatibilization,** *Advances in Polymer Technology*, **11** (4) 249-262(1992).
- Mark, H.F.; Bikaled, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **3, 12, 13, 14, Supplement**, John Wiley & Sons, (1985).
- Mark, H.F.; Othmer, D.F.; Overberger, C.G.; Seaborg, G. *Encyclopedia of Chemical Technology Vol 14* John Wiley & Sons New York, NY (1977).
- Maxwell, B. **Apparatus for Measuring the Response of Polymeric Materials to an Oscillation Strain,** *ASTM Bulletin* **215** 76-80 (1956)
- Maxwell, B. and Chartoff, R. P., **Studies of a Polymer Melt in a Orthogonal Rheometer** *Transactions of the Society of Rheology* **11** (1) 41-52 (1965).
- Maxwell, B. **The Dynamic Behavior and Stress Relaxation of Polymer Melts** *Polym. Eng. Sci.* **8** (4) 252-258 (1968).
- Möglinger, B.; Lutz, C. Polsak, A. and Fritz, U. **Influence of the Processing on the Mechanical Properties and Morphology of PBT,** *Kunststoffe German Plastics* **81** (3) 42-43 251-255 (1991),
- Moon, Hyuk-Soo; Ryoo, Byung-Kyu; Park, Jung-Ki **Concurrent Crystallization in Polypropylene/Nylon-6 Blends Using Maleic Anhydride Grafted Polypropylene as a Compatibilizing Agent** *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Physics* **32** (8) 1427-1435 (1994),

- Nadkarni, V. M.; Shingankuli, V. L. and Jog, J. P. **Effect of Blending on the Crystallization Behavior of PET**, *J.Appl.Polym.Sci.***46** 339-351 (1992).
- Nielsen,L.E. *Mechanical Properties of Polymers and Composites - Vol 1*, Marcel Dekker Inc, New York
- Nishio,T.; Suzuki, Y.; Kojima, K. and Kakugo, M. **Morphology of Maleic Anhydride Grafted Polypropylene and Polyamide Alloy Produced by Reactive Processing** *J.Polym.Eng.* **10** (1-3) 123-149 (1991).
- Okoroafor, E. U.; Villemaire, J. P.and Agassant, J. F.,**The Viscosity of Immiscible Ploymer Blends, Influence of the Interphase and Deformability** *Polymer* **33** (24) 5264-5271 (1992)
- Olabisi,O.; Robeson,L.M.; Shaw, M.T. *Polymer-Polymer Miscibility* Academic Press, New York (1979).
- Pardon , P.; Hendra, P. J. and Willis, H. A. **Viscoelastic and Structural Study of Reapededly Extruded Polyethylene Melts** *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* **20** (5) 271-274 (1993).
- Paul,D.R.; Newman ,S. *Polymer Blends - Vol 1* Academic Press ,Orlando (1978).
- Pfandl, W. **Rheology of Polymer Blends** *SiemensForsch.-u Entwickl.-Ber. Bd.16* (3) 84-89 (1987).
- Prentice, P.; Papapostolou, E. and Williams, J. G. **The Morphology and Mechanical Properties of Ethylene-Propylene Copolymers and Blends** *Multicomponent Polymer Materials*, American Chemical Society, Washington DC.(1986).
- Rätzsch, M.; Haudel, G.; Pompe, G.; and Meyer, E. **Interaction Between Polymers** *J.Macromol.Sci.-Chem.*, **A27** (13-14) pp. 1631-1655 (1990).

- Rudin, A.; Loucks, D. A. and Goldwasser, J. M. **Oriented Monofilaments from Blends of Poly(Ethylene Terephthalate) and Polypropylene**, *Polym.Eng.Sci.* **20** (11) **741-746** (1980).
- Sathe, Sachin N.; Srinivasa Rao, G. S.; Devi, Surekha **Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene: Synthesis and Characterization** *J. Appl. Polym. Sci.* **53** (2) **239-245** (1994).
- Sang, J. P.; Byung, K. K.; Han, M. J., **Morphological, Thermal and Rheological Properties of the Blends Polypropylene/Nylon-6, Polypropylene/Nylon-6/(Maleic Anhydride-g-Polypropylene) and (Maleic Anhydride-g-Polypropylene)/Nylon-6.** *Eur. Polym. J.* **26** (2) **131-136** (1990),
- Sawyer,L.C.; Grubb, D.T. *Polymer Microscopy* Chapman and Hall, New York (1987).
- Schnabel,W. *Polymer Degradation - Principles and Practical Applications*, Hanser International, Munchen (1981).
- Seadan, M.; Graebing, D.; and Lamba, M. **Polyolefins-Polyamide Blends by Reactive Extrusion**, *Polym.Networks Blends* **03** (03) **115-124** (1993).
- Sedláček, B.; Overberger, C. C.; Mark, H. F.; and Fox, T. G. *Degradation and Stabilization of Polyolefins* John Wiley & Sons New York, NY (1977).
- Sibilía, J.P. *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis* VCH Publishersn New York (1988).
- Sondergaard, K.; Valenza, A.;and Lyngaae-Jorgensen J.,**Effect of a Compatibilizer on the Morphology of Polymer Blends Revealed by Light Scattering Measurements During Flow**, *Polym.Networks Blends* **02(03)** **159-165** (1992).

- Tadmor,Z.; Gogos,C.G. *Principles of Polymer Processing* Jhon Willey & Sons, New York (1979).
- Tang, T. and Huang, B. **Interfacial Behavior of Compatibilizers in Polymer Blends** *Polymer* **35** (2) 281-285 (1994).
- Tang, Tao; Huang, Baotong **Fractionated Crystallization in Polyolefins-Nylon 6 Blends** *J. Appl. Polym. Sci.* **53** (3) 355-360 (1994)
- Utracki,L.A. , *Polymer Alloys and Blends*, Hanser Publishers, Munich, (1990).
- Utracki, L. A. **Polymer Alloys and Blends - State of the Art** *Polym. Networks Blends* **1** (2) 61-69 (1991).
- Utracki, L. A. and Sammut, P. **Rheological Response of Polyamide/Polypropylene Blends . Part 1: Shear Flow** *Polim. Networks Blends* **2** (1) 23-39 (1992).
- Utracki, L..A. and Sammut, P. **Rheological Response of Polyamide/Polypropylene Blends Part 3: Solid State Behavior**, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications* **16** (4) 221-229 (1991).
- Utracki, L. A. and Bata, G. L. **Melt Rheology of Blends of Semi-Crystalline Polymers; Part II, Dynamic Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) - Poly(Amide-66) Molten Blends**, in *Polymer Science and Technology - Vol.20*; *Polymer Alloys III - Blends Blocks, Grafts and Interpenetrating Networks*, Edited by Daniel Klempner and Kurt C. Frisch, Plenum Press, New York (1983),

- Utracki, L. A., Walsh, D. J.; and Weiss, R. A., **Polymer Alloys, Blends and Ionomers, an Overview**.in *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, edited by Utracki,L.A. and Weiss,R.A. , American Chemical Society, Washington, DC 1-35 (1989).
- Valenza, A.; La Mantia, F. P., Demma, G. B.; Romano, V.; Acierno, D. **Effect of a Compatibilizer on the Viscosity of Polypropylene/Nylon 6 blends** *Polym.Networks Blends* **01** (02) 71-78 (1991).
- Varlet, J.; Perez, J.; Vassoille, R.; Vigier, G.; Glotin, M.; Cavaille, J.Y. **Microstructure and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene (iPP)/Polyamide 12 (PA12) Blends** *J. Mat. Sci.* **28** (20) 5560-5568 (1993)
- Wilfong, D. L.; Hiltner, A.; Baer, E.; **Toughening of Polyesters Resins through Blending with Polyolefins**, *J.Mat.Sci.* **21** 2014-2026 (1986),
- Willard, H.H.; Merritt, L.L.; Dean,J.A.; Settle, F.A.*Instrumental Methods of Analysis - Sixth Edition* Van Nostrand Company, New York (1981).
- Willis, J. M.; Favis, B. D.; Lavallee, C., **Influence of Interfacial Interactions on the Morphology and Thermal Properties of Binary Polymer Blends** *J. Mat. Sci.* **28** (7) 1749-1757 (1993)
- Wypych, J. **Degradation of Polymer Blends** *Polym. Network Blends* **2** (1) 53-64 (1992).
- Xanthos, M.; Young, M. W. and Biesenberger, J. A. **Polypropylene/Polyethylene Terephthalate Blends Compatibilized Through Functionalization**, *Polym. Eng. Sci.* **30** (6), 355-365 (1990).

- Xiaosan, L. and Dexi, W. **Enhancement of Compatibility of Polypropylene and Nylon-66 by Maleated Polypropylene** *Chinese J. Polym. Sci* **10** (04) 328-335 (1992),
- Yongchen, Y.; LaMantia, F. P.; Valenza, A.; Città, V.; Pedretti, U. and Roggero, A. **Characterization of Blends of Polypropylene with Semirigid Liquid-Crystal Copolyester.** *Eur. Polym. J.* **27** (7) 723-727 (1991).