

Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Tecnologia de Polímeros

“Quantificação da Influência da Composição de Terpolímeros de Polietilenotereftalato nas Propriedades Térmicas , na Morfologia e no Comportamento de Deformação, durante o Sopro”

Tese de Doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química como
parte dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

Aluno : Luís Alberto de Godoy Oriani

Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt

Campinas

23/02/2001

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE	BC
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	Or 49
V	EX
TOMBO BC/	51698
PROC.	16-837-02
C ☐	D ☒
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	07-12-02
Nº CPD	

CM00176955-1

BIB 10 271605

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

~~Or 49~~
Or 49

Oriani, Luís Alberto de Godoy

"Quantificação da influência da composição de terpolímeros de polietilenotereftalato nas propriedades térmicas, na morfologia e no comportamento de deformação, durante o sopro" / Luís Alberto de Godoy Oriani. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Edison Bittencourt.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polímeros - Propriedades térmicas. 2. Plásticos na embalagem. 3. Morfologia. 4. Containers. 5. Garrafas pet - Indústria. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Maria e Miriam ,

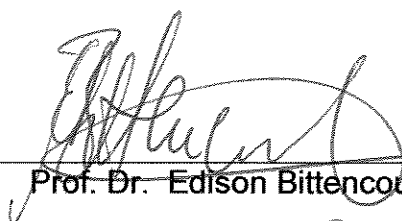
Este trabalho é dedicado a vocês, que se privaram de tantas coisas
mas nunca deixaram de me incentivar.

904752001

Agradecimentos:

1. A Deus e a Maria Knotenlösein (Desatadora dos Nós).
2. Ao professor Bittencourt, pela paciência, companheirismo e sincera amizade, ao longo destes anos.
3. A Rhodia-ster Fibras e Resinas Ltda por ter permitido e garantido os meios necessários para a execução deste trabalho.
4. Ao Ricardo e ao Laurito pelo incentivo.
5. Ao Wilson, Ideraldo, Cláudio e Cristiana que muito ajudaram.
6. A UNICAMP, em especial ao professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química.

Tese de Doutorado defendida por Luís Alberto de Godoy Oriani e aprovada em 23 de Fevereiro de 2001 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Edison Bittencourt - Orientador



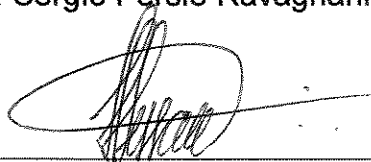
Prof. Dra. Lúcia Helena Innocentini Mei



Prof. Dra. Rosário Elida Suman Bretas

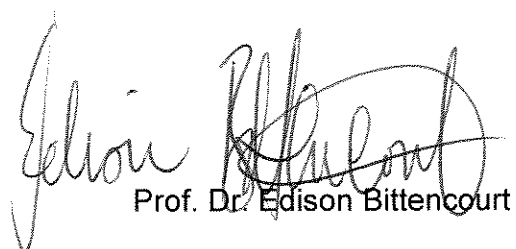


Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani



Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Luís Alberto de Godoy Oriani e aprovada pela comissão julgadora em 23 de fevereiro de 2002.



Prof. Dr. Edison Bittencourt

“É melhor ser sábio que ser forte, o conhecimento vale mais que a força.”

Pr 24:5

Resumo

As propriedades de terpolímeros de polietileno tereftalato (PET) são o objeto do presente estudo. A quantificação das propriedades relacionadas com o peso molecular e o teor dos comonômeros, até então praticamente inexistente, foi realizada de forma inédita em literatura.

O objetivo desse estudo é: a partir de 14 diferentes terpolímeros de PET, quantificar as propriedades térmicas, de estiramento e a estrutura morfológica formada durante a produção de garrafas (através do processo de estiramento-sopro).

Para caracterização térmica foi utilizada a técnica de calorimetria exploratória de varredura, tanto em análises isotérmicas como em não isotérmicas. O processamento dos polímeros foi feito através de: sopro em laboratório (sopro sem molde) e sopro em máquina industrial. Para caracterizar as garrafas e protogarrafas produzidas, utilizamos os seguintes aparelhos: coluna de gradiente de densidade (densidade aparente), picnômetro de hélio e porosímetro de mercúrio (densidade absoluta), espectrômetro de radiação infravermelha (cristalinidade e orientação), micrômetro (espessura) e um medidor da taxa de permeação de oxigênio (através da parede de toda a embalagem).

De forma geral, podemos dizer que a relação entre o peso molecular (M_n) e o teor de di-etileno glicol, rege grande parte das propriedades: térmicas (foi determinada a energia de ativação para cristalização durante resfriamento), de estiramento e a formação de estruturas porosas na parede da garrafa. Com respeito às propriedades de estiramento, o teor de DEG tem influência oposta ao peso molecular (M_n), mas com a mesma intensidade.

Propomos um modelo morfológico para representar a parede de uma garrafa PET. Este modelo faz uma analogia entre a parede da garrafa e uma membrana assimétrica. Em ambos os casos, existe uma variação estrutural ao longo da espessura. Na garrafa, de um lado da parede, temos uma estrutura

compacta e homogênea do outro lado uma estrutura porosa e com defeitos estruturais. O tamanho das estruturas formadas no interior da parede é função da temperatura de processamento e aparentemente independe da formulação do polímero. Pelos testes efetuados, a formação de poros e vazios estruturais na parede de uma garrafa, não é função somente das condições de processamento ou de quantos graus estamos acima da temperatura de transição vítrea. Aparentemente a composição do polímero, tem influência na tendência a formar poros. Observou-se ainda, uma forte interação entre peso molecular (M_n) e teor de DEG.

Foram desenvolvidos dois tipos de análise especiais: uma que permite a visualização da permeabilidade ao oxigênio em regiões determinadas de uma garrafa sem que seja necessário destruí-las. Na outra, foi desenvolvida uma composição de corantes que permite revelar diferenças estruturais. Ambas as técnicas podem ser de grande valia em pesquisa e controle de produção de garrafas.

Este estudo, por abranger diversos aspectos relacionados às propriedades de terpolímeros de PET, é de significativa importância em toda a cadeia de processamento desde a injeção de preformas, ao sopro de garrafas e as propriedades do produto final.

Abstract

PET terpolymers properties were never determined in a complete way. The quantification of the relationship between the molecular weight and the comonomers content is practically inexistent.

The objective of that study is, starting from 14 different PET terpolymer types, to quantify the thermal properties of stretching and the morphologic structure formed during the blowing of bottles through the stretching-blow process.

For the thermal characterization of the polymers, differential scanning calorimetry (DSC) was used, in isothermic analyses of dynamics the processing of polymers was made through blow in laboratory (blow without mold) and blow in industrial machine. For the characterization of the produced bottles, a density gradient column (apparent density), helium picnometry and mercury porosimetry (absolute density), infrared spectroscopy (crystalinity and orientation), thickness and oxygen permeation ratio through the overall packaging.

In a general way, one can say that the molecular weight (M_n) / di-ethylene glycol ratio, governs great part of the thermal properties of stretching and of porosity, in the studied samples. The activation energy for crystallization during cooling was determined. DEG is an exact opposite to the molecular weight (M_n), for the properties of stretching of PET.

A morphological model to represent the wall of a bottle PET was proposed. This model makes an analogy between the wall of the bottle and an asymmetrical membrane. In both cases, exists a structural variation along the thickness. In the bottle, on one side of the wall there is a compact and homogeneous structure on the other side a porous structure and with structural defects. The size of the structures formed inside the wall is function of the processing temperature and is apparently independent on the polymer formulation. The formation of pores and structural voids in the wall of a bottle due to the tests carried out, were not function only of the processing conditions or of how much above the glass transition

temperature the material was. Apparently, the composition of the polymer itself has influence in its tendency to form pores. In this sense, there is a strong interaction between molecular weight (M_n) and tenor of DEG.

Two special analysis types were developed. One of them allows the visualization of the permeability to the oxygen in certain areas of a bottle with no need to destroy the bottle. In the second technique it was developed a composition of colors that allows to reveal structural differences. Both techniques can be valuable in research and control of production of bottles.

For this study includes several aspects related to the properties of PET terpolimers, it is of significant importance in the whole processing chain, from the preforms injection, to the blow of bottles and the properties of the final product.

Sumário

1. Introdução	1
1.1. Histórico	1
1.1. Proposta de trabalho	6
1.2. Contexto	7
2. Estado da Arte	11
2.1. Síntese química do PET	11
2.2. Estrutura Cristalina do PET	13
2.3. Cristalização	14
2.3.1. Conceitos gerais	14
2.3.2. Efeito do DEG	17
2.3.3. Efeito do IPA	18
2.4. Processos de Transformação PET	18
2.4.1. Fibras	19
2.4.2. Filmes	19
2.4.3. Garrafas	20
2.5. Estrutura e estiramento	23

2.5.1. Estiramento axial	23
2.5.2. Estiramento biaxial	24
2.6. Sopro	25
2.7. Garrafas – Morfologia e propriedades	27
2.8. Planejamento Experimental	29
2.8.1. Conceitos Básicos do Planejamento Experimental	31
2.8.2. Evolução da Estratégia Experimental	34
2.8.3. Regressão Linear Múltipla	40
3. Materiais	44
3.1. Condição de polimerização	44
3.2. Condição de pós-condensação em estado sólido	46
3.3. Polímeros produzidos	47
4. Processamento	48
4.1. Secagem	48
4.2. injeção de preformas	49
4.3. Sopro livre	51
4.4. Sopro	53

5. Métodos de Análise	55
5.1. Teor de comonomeros	55
5.2. Densidade aparente	55
5.3. Temperaturas de transição	56
5.4. Taxa de permeação de oxigênio	57
5.5. Espessura de garrafas	58
5.6. Peso molecular	59
5.7. Microscopia eletrônica de varredura	60
5.8. Microscopia Óptica	60
5.9. Ensaio de tração	61
5.10. Densidade absoluta	61
5.11. Porosimetria de mercúrio	62
5.12. Espectroscopia FTIR	64
5.13. Migração de corantes	64
5.14. Permeabilidade localizada ao oxigênio	67
6. Resultados e Discussões	70
6.1. Caracterização térmica de terpolímeros PET	73
6.1.1. transição vítrea	73
6.1.2. Temperatura de fusão	75
6.1.3. Cinética de cristalização	76

6.1.3.1. Temperatura de cristalização no aquecimento	76
6.1.3.2. Temperatura de cristalização no resfriamento	81
6.1.3.3. Cálculo da energia de ativação	86
6.1.3.4. Relação: Composição versus forma de cristalização	96
6.1.3.5. Taxa de cristalização	112
6.1.3.6. Conclusões Parciais	117
6.2. Caracterização do comportamento PET em função da temperatura de processamento – Aplicação do conceito de equivalência tempo-temperatura	118
6.3. Sopros de preformas sem molde : sopro livre	124
6.3.1. Capacidade de estiramento	124
6.3.2. Morfologia – MEV	148
6.3.2.1. Corte transversal – 100°C	148
6.3.2.2. Corte longitudinal – 95°C	154
6.3.3. Conclusões Parciais	157
6.4. Sopros com molde	158
6.4.1. Condições de processamento	158
6.4.2. Permeabilidade	162
6.4.2.1. Taxa de permeação ao oxigênio	162
6.4.2.2. Permeabilidade localizada ao oxigênio	165
6.4.2.3. Permeabilidade localizada – Tingimento	167
6.4.3. Análise de densidade e cristalinidade	170

6.4.4. Análise morfológica	175
6.4.4.1. Microscopia óptica de luz polarizada	174
6.4.4.2. Microscopia eletrônica de varredura	182
6.4.5. Orientação/cristalinidade – FTIR	197
6.4.6. Conclusões parciais	201
6.5. Sopros de diferentes terpolímeros	203
6.5.1. Análise de densidade	203
6.5.2. Análise da espessura	217
6.5.3. Análise da porosidade	221
6.5.4. Modelo morfológico da parede de garrafas PET	234
6.5.5. Análise da taxa de permeação	249
6.5.6. Conclusões parciais – Sopros de diferentes formulações	251
7. Conclusões Finais	252
8. Proposta de Novos Trabalhos	253
9. Referências Bibliográficas	254

1. Introdução:

1.1. Histórico

O polietileno tereftalato (PET), ganhou grande importância a partir do início da década de 80. Nessa época, o desenvolvimento tecnológico permitiu a obtenção de embalagens rígidas, do tipo garrafas, feitas a partir desse material.

Até então, este polímero era basicamente utilizado na indústria têxtil (confeção de fios contínuos e fibras cortadas) e na indústria de embalagens flexíveis. Embalagens flexíveis são aquelas feitas de filmes de pequena espessura, e portanto, altamente flexíveis.

Na centenária indústria têxtil, o polietileno tereftalato ou poliéster e o náilon, ambos descobertos pelo grupo de trabalho formado pelo Dr. Carothers, durante o esforço de guerra, provocaram uma revolução devido a suas propriedades e características únicas, que permitiram um grande aumento na produtividade dos teares.

O segundo segmento industrial onde o poliéster fez sucesso, foi na indústria de embalagens.

Esse polímero começou a ser empregado naqueles casos em que suas excelentes propriedades, tais como, baixa permeabilidade, resistência e capacidade de receber recobrimentos especiais, eram valorizadas e desejadas. Temos, como exemplo o módulo lunar "Eagle", utilizado no projeto Apolo : era totalmente revestido por um filme poliéster metalizado ou seja, com tratamento superficial metálico utilizado como barreira contra radiação proveniente do Sol.

O primeiro desafio a ser vencido para a obtenção de embalagens rígidas ou garrafas, foi o aumento do peso molecular do polímero . Isto, por dois motivos básicos :

1. Necessidade de Alta Resistência do Fundido

O primeiro processo desenvolvido para uso de PET em garrafas , era baseado na tecnologia de extrusão-sopro e utilizava "parisons" (patente Du Pont 350515 de 1974) [1.1] . Para formação de um "parison" estável, é fundamental que o material apresente uma elevada viscosidade quando em seu estado fundido. Neste processo, não há estiramento axial do "parison" e dessa forma, os níveis de orientação e, portanto, as propriedades obtidas, tendem a ser inferiores ao processo utilizado atualmente : estiramento-sopro (stretch-blow molding)

2. Necessidade de Alta Orientação Molecular nas Embalagens (garrafas)

Para obter as propriedades desejadas (alta barreira a gases , resistência a impacto, resistência ao "stress-cracking", transparência) , é necessário grande orientação da estrutura molecular , que é obtida através de altas taxas de estiramento .

Em um polímero de peso molecular em torno de $M_n = 19.000$, que possui uma "excessiva" capacidade de estiramento, não é possível garantir a orientação adequada , uma vez que há um limite físico/tecnológico para a razão : volume da garrafa/ volume da preforma .Quanto maior esta relação , maior a razão de estiramento .

Quanto menor o peso molecular, maior é a capacidade de deformação do material, devido ao menor número de pontos de contato (emaranhamento) entre as macromoléculas. Assim, dada uma relação entre as dimensões de uma garrafa e às de uma preforma, a orientação molecular na garrafa tenderá a ser maior, quanto maior for o peso molecular do polímero. Isto, em razão da existência de alto grau emaranhamento que aumenta a resistência ao fluxo (deformação), gerando uma estrutura molecular orientada.

A obtenção de polímeros com altos pesos moleculares $M_n > 24.000$ e aparência adequada (principalmente a cor), só foi possível com o advento da pós-condensação em estado sólido. Assim, um polímero de $M_n = 19.000$ pode chegar a até $M_n = 30.000$ através de uma reação de condensação, sob vácuo e alta temperatura (cerca de 50°C abaixo de seu ponto de fusão).

A elevação do peso molecular do polietileno tereftalato tem como consequência :

1. Diminuição de sua capacidade de estiramento (o que leva a uma maior capacidade de orientação molecular) .
2. Maior resistência a "stress-cracking".
3. Menor capacidade de cristalização esferulítica, o que permite a obtenção de "parisons" ou "preformas" de alta transparência (o que se reflete na aparência da embalagem).
4. Aumento do módulo de elasticidade .
5. Aumento da barreira a gases devido à orientação/cristalização da estrutura do polímero.

Tais propriedades são obtidas, sem que haja perda de transparência do produto final. Isto ocorre, porque a orientação molecular gera uma cristalização, na qual os cristais têm poucos nanômetros e, portanto, não refratam a luz visível

O segundo passo na evolução que culminou com o PET, como é hoje utilizado, foi a introdução de co-monômeros para mais uma vez diminuir a capacidade de cristalização esferulítica e, assim, aumentar a "janela de processamento" do polímero tanto na injeção como no sopro.

O termo janela de processamento, deve ser entendido de acordo com a lógica do processo de obtenção de garrafas .

Em primeiro lugar, devemos obter uma preforma através do processo de injeção. A capacidade de cristalização do polímero durante o resfriamento é o que fundamentalmente, controla este processo.

A largura da “janela de processo” de injeção dependerá da faixa de temperaturas e condições de operação, nas quais são obtidas preformas de boa qualidade ou seja: totalmente amorfas e uniformes.

De posse da preforma, deve ocorrer o sopro que a transformará em uma garrafa.

A “janela de sopro” (o conjunto de condições nas quais o material pode ser processado) será mais ou menos larga, dependendo da faixa de temperaturas e condições de processo, nas quais podemos obter uma garrafa com boa distribuição de material e totalmente transparente,

O uso de copolímeros é recente e foi uma consequência da adoção de embalagens com fundo “petaloide” (em forma de pétalas) e que substituíram as garrafas com suporte de polietileno de alta densidade (base cup). O fundo petaloide permitiu maior simplicidade de produção de garrafas e incrementou a reciclabilidade da embalagem 100% PET.

Cabe salientar, que é escasso o conhecimento de base existente quanto à relação estrutura-propriedade e comportamento de copolímeros PET, durante o processamento,.

Tal desconhecimento advém de dois fatores básicos :

1. A relativamente “nova” história do PET como polímero para garrafas
2. Dificuldades inerentes ao processo de síntese do polímero poliéster, o que restringe significativamente a capacidade de obtê-lo fora das indústrias.
3. Grande parte dos estudos realizados sobre processamento não foi e continua não sendo feito, em condições sequer próximas, àquelas encontradas em um processo industrial para produção de garrafas.

Quanto ao processamento, os estudos são feitos na sua absoluta maioria em filmes finos de poliéster . Assim, os trabalhos representam condições que estão muito longe do que encontramos em um “sopro real”, quais sejam :

- a) Espessura do corpo de prova/preforma 2 a 6 mm
- b) Condição não isotérmica da preforma : existe um Δ temperatura que varia de 5 a 15 °C entre as paredes externa e interna.
- c) Alta razão de estiramento (normalmente maior que 8x).
- d) Altas taxas de estiramento : o tempo envolvido é muito pequeno, cerca de 1 a 2 s .

O processo de sopro, apresenta uma condição extremamente severa e, portanto, bastante instável do ponto de vista morfológico/molecular. Isto ocorre , devido à instabilidade gerada pelas variáveis de contorno envolvidas, quais sejam: condição não isotérmicas, altas razões de estiramento, altas taxas de deformação (tempos curtos), polímeros com “alto” peso molecular (levando-se em consideração, tratar-se de um polímero de condensação).

Existe uma série de questões que ainda não foram esclarecidas ou mesmo estudadas . De forma até surpreendente, os poucos laboratórios com capacidade técnica para realizar estudos em condição real de sopro (todos fora de instituições de pesquisa), não têm se ocupado da compreensão da morfologia e das propriedades obtidas, dependendo das características do polímero.

Podemos completar, classificando os estudos até hoje realizados, com o PET, em duas classes :

1. Estudo de filmes finos (normalmente utilizando recozimento do material estirado). Estes estudos são realizados em homopolímeros em sua grande parte.
2. Estudo de garrafas, mas de escopo limitado, utilizando-se de 1 a 3 diferentes polímeros industriais, no geral, de produtores diferentes ,ou seja, de comparação restrita.

3. Isto porque, quase sempre os polímeros, de produtores diferentes, nem sempre são comparáveis, por não possuir: o mesmo sistema de catalisadores, o mesmo tipo de comonômero e processo de fabricação.

1.2.Proposta de Trabalho

Sempre tendo o foco no efeito causado pela composição e peso molecular em suas propriedades, podemos dividir este trabalho em três grandes eixos :

I. Estudo da cristalização PET

- Cristalização isotérmica a partir do fundido
- Cristalização dinâmica a partir do fundido
- Cristalização dinâmica a partir do material no estado de sólido amorfo

A caracterização e o equacionamento das propriedades de cristalização e transições de PET, é de grande importância por dois motivos:

a) A caracterização de copolímeros de poliéster, quanto a sua cristalização, nunca foi realizada anteriormente de forma a quantificar e equacionar simultaneamente a importância das seguintes variáveis : teor de di-etileno-glicol, teor de ácido iso-ftálico e peso molecular.

Embora haja informações sobre a influência destas variáveis de forma isolada, em literatura, pouco se conhece sobre sua inter-relação. É a primeira vez que tal estudo é realizado sendo de grande importância em processamento, tanto em injeção como em sopro.

b) Da mesma forma, qual a relação entre a composição do copolímero e suas transições de fase? São estas transições ou a formulação do polímero que regem o comportamento do material durante o seu processamento?

II. Propriedades de Estiramento

- Determinar o efeito da temperatura durante o sopro
- Quantificar o efeito da composição do material em seu comportamento

III. Morfologia do Material Processado

- Descrever e quantificar a estrutura formada durante o sopro.

Os dois últimos eixos constituem o centro do trabalho e devem ser entendidos, segundo a ótica dos dados apresentados a seguir.

Podemos afirmar, que nenhuma dos três eixos deste estudo, estão descritos em literatura com o enfoque e abrangência propostos.

1.3. Contexto

O conjunto dos dados que se seguem, são anteriores à realização do presente estudo. São ilustrativos, por colocarem em evidência questões que acabaram por motivar este trabalho de pesquisa, uma vez que se tratam de resultados inesperados.

O interessante destes dados, embora um estudo aprofundado não tenha sido efetuado na época, é a grande diferença de comportamento, quanto à

permeabilidade, entre garrafas feitas a partir da mesma preforma e possuindo praticamente as mesmas: espessura e cristalinidade.

Tabela 1.1 - Comparação entre a taxa de permeação para uma mesma forma de garrafa PET

Embalagem		Espessura (mm)	Cristalinidade (%)	Taxa de Permeação de Oxigênio TPO ₂ (cc/emb.dia)
peso	volume			
120g	1,5 l	0,350	25,5	0,0907
120g*	1,5 l	0,400	25,6	0,0429
120g**	1,5 l	0,320	25,7	0,0262
120g***	1,5 l	0,380	26,5	0,0337

* PET aditivado com 0,23% de aditivo anti-UV (radiação ultra-violeta)

** PET aditivado com 0,46% de aditivo anti-UV

*** PET aditivado com 0,4% de corante âmbar

Tabela 1.2 - TPO₂ Taxa de Permeação (cc/embalagem.dia)

Embalagem		TPO ₂
PET comum	(550 ml)	0,030
Multicamada PA	(550 ml)	< 0,005

PA = náilon meta-xilileno-adipamida

No caso da taxa de permeação ao oxigênio (tabela 1.2) , vemos uma queda acentuada de permeabilidade em embalagens (no caso embalagens de 37g com 550 ml de volume), quando utilizamos uma estrutura de três camadas (PET + POLIMERO 2 + PET) .

No entanto , algumas considerações teóricas devem ser feitas : a taxa de permeação na embalagem MULTI PA (Poliamida) , é 6 vezes menor, que na embalagem 100% PET .

Este resultado é inesperado, uma vez que não é o que se encontra em embalagens produzidas atualmente.

Uma embalagem constituída de três camadas [1.2] : PET/PA/PET apresenta uma permeabilidade dada pela equação :

$$\frac{1}{P_{emb}} = \frac{L_{PET}}{L \times P_{PET}} + \frac{L_{PA}}{L \times P_{PA}} + \frac{L_{PET}}{L \times P_{PET}} \quad (1.1)$$

onde :

P = permeabilidade do material

L = espessura da camada

Temos ainda que :

a) $P(PET) = 10 P(PA)$

b) A espessura da camada PA é 7% da espessura total da parede da embalagem

Resolvendo a equação acima, temos :

$$P_{emb} = 0,613 \times P_{PET} \quad (1.2)$$

Uma estrutura multicamada, com camada interna de espessura equivalente a 7% da espessura total, deveria apresentar uma taxa de permeação, duas vezes menor que a de um embalagem monocamada. Os valores obtidos, experimentalmente, são muito diferentes do teoricamente esperado.

Ganhos dessa ordem de grandeza foram obtidos em laboratório e estão muito acima daqueles encontrados em produtos industriais. Tal fato é explicado pela complexidade deste tipo de embalagem, e da máquina que a produz, o que torna o processo difícil de ser controlado. O controle preciso, é obtido em pequena escala.

Além de todo o equacionamento da relação composição/propriedades, este estudo tem como objetivo, tentar explicar como o processamento do material influencia comportamentos como os mostrados nas tabelas 1.1 e 1.2 e discutidos acima.

2. Revisão da Literatura (Estado da Arte) :

2.1. Síntese Química do PET

O polietileno tereftalato também chamado de poli-tereftalato de etileno ou ainda de poli-tereftalato de etileno glicol, é um poliéster aromático e um termoplástico de cadeias lineares. Em geral, é obtido pela policondensação do ácido tereftálico com o etileno glicol através da eliminação de água.

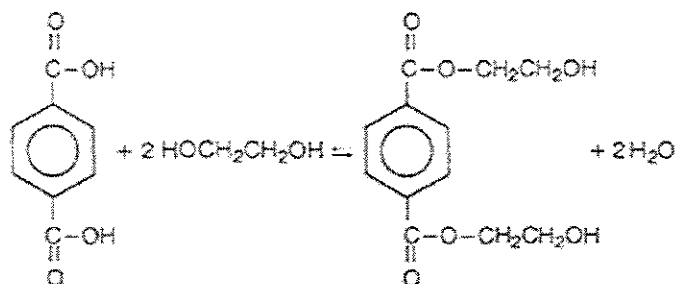


Figura 2.1 - Reação de Esterificação

Por ser um polímero de condensação, seu peso molecular é baixo comparado com o dos polímeros de adição (M_n de 20.000 contra 100.000 g/mol).

Entretanto, para muitas aplicações 20.000 g/mol não são suficientes para obtenção de propriedades adequadas de processo e de produto. Desta forma, é realizada uma pós-condensação em estado sólido, ou seja, a reação continua no material abaixo de seu ponto de fusão.

A molécula do PET é quase planar e isso confere ao polímero uma grande capacidade de compactação [2.1].

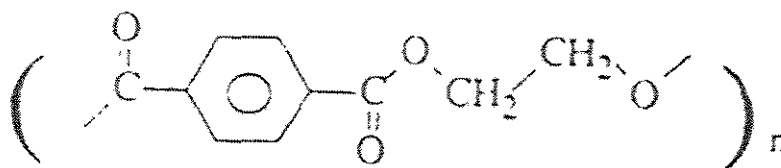


Figura 2.2 – Molécula do PET [2.2]

Neste estudo, dois diferentes comonômeros serão utilizados : ácido isoftálico – IPA (figura 2.3) e o di-etileno glicol – DEG (figura 2.4).

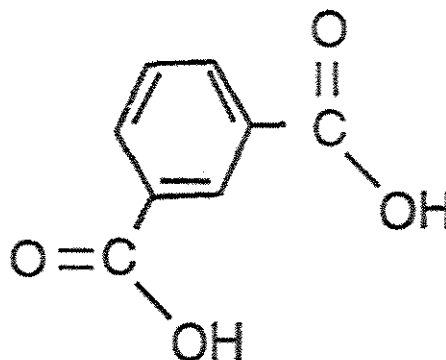


Figura 2.3 – Molécula do IPA

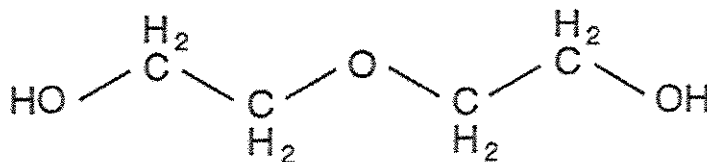


Figura 2.4 – Molécula do DEG

A estrutura molecular de ambos indica que sua ação deve ser diferente em termos de propriedades sobre o PET.

Ambos é claro, agem como agentes de descontinuidade estrutural, influenciando no comportamento de cristalização.

O DEG introduz na cadeia macromolecular grupos éter $[-O-]$, que possuem grande capacidade de flexibilização molecular [2.3].

A escolha destes dois comonômeros para a realização do trabalho, baseou-se no fato de que, atualmente, eles são utilizados por cerca de 85% da capacidade industrial instalada de PET e, a faixa de teores escolhida é mais ampla do que a existente nos produtos produzidos.

2.2. Estrutura Cristalina do PET

A estrutura cristalina do PET é triclínica e contém somente um elemento de repetição da cadeia molecular por célula unitária.

Os valores de seus parâmetros de rede são [2.4] :

$$a = 4,56 \text{ \AA}$$

$$b = 5,94 \text{ \AA}$$

$$c = 10,75 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 98,5^\circ$$

$$\beta = 118^\circ$$

$$\gamma = 112^\circ$$

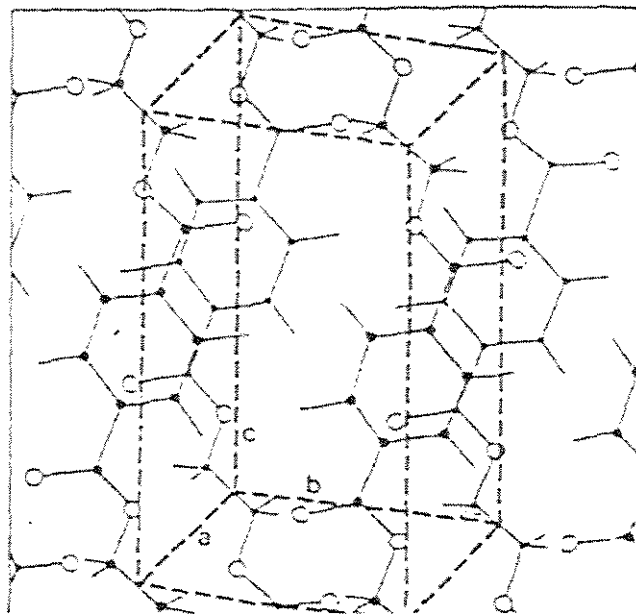


Figura 2.5 – Célula unitária do cristal do PET

2.3. Cristalização

2.3.1 – Conceitos Gerais

O PET é um polímero semicristalino, ou seja, é composto de regiões amorfas e cristalinas.

Uma grande variedade de microestruturas pode se desenvolver no PET, de acordo com as condições de cristalização. O tamanho e o formato dos cristalitos, sua fração volumétrica, orientação e perfeição podem ser variados, controlando-se o processo de cristalização.

O estudo do processo de cristalização em copolímeros, é fundamental e pode gerar conhecimento de base, para que possamos compreender o efeito do

processamento do material sobre a estrutura desenvolvida e as propriedades decorrentes.

Os produtos produzidos a partir do PET possuem as mais diversas formas e ser: semicristalino ou amorfo. Podem ainda ser utilizados processos de orientação, que levam a produtos com propriedades específicas como : fibras, filmes e garrafas.

O estudo da cristalização deve levar em consideração uma série de variáveis, quais sejam : teor de comonômeros [2.5-15] e catalisadores [2.16-17], tensão [2.18-2.24] e história térmica [2.25-2.26].

Para descrever quantitativamente a cinética de transformação de fase e o desenvolvimento da cristalinidade , é aplicada a equação de Avrami ou variações dela [2.5].

$$1 - x(t) = \exp(-kt^n) \quad (2.1)$$

onde :

$x(t)$ = grau de cristalinidade

t = tempo

k = constante de taxa de crescimento dos cristais

n = constante que representa o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais

Outra forma bastante utilizada para descrever a cristalização , é o tempo médio (ou $t_{1/2}$), que define o tempo necessário para conversão de 50% do material amorfo em cristais [2.5].

O tempo médio está correlacionado com as constantes da equação de Avrami pela relação :

$$t_{1/2} = \left(\frac{Ln2}{k} \right)^{1/n} \quad (2.2)$$

Esta equação indica, que o uso do inverso do $t_{1/2}$ como medida de taxa de utilização, só é válida quando n é constante o que para o PET, não é verdade . O n é uma função da temperatura.

A cristalização do PET pode ser estudada de três diferentes formas : a partir do material fundido, do amorfo ou do cristalizado. Vamos nos ater as duas primeiras formas.

A cristalização a partir do fundido possui duas etapas : nucleação e crescimento. O processo de nucleação envolve a agregação das cadeias moleculares.

Este processo de nucleação é reversível até um tamanho crítico do núcleo do cristal. É necessário provocar o super resfriamento do material fundido até temperaturas abaixo da temperatura de fusão, onde a formação dos núcleos é facilitada [2.4].

A taxa de nucleação passa por um máximo à medida que a temperatura diminui. A mobilidade das cadeias diminui com a temperatura e como resultado, a cristalização do polímero é possível entre a temperatura de fusão e à de transição vítrea, quando a mobilidade molecular deixa de existir.

A cristalização, a partir do estado sólido, ocorre quando o material amorfo é aquecido acima da temperatura de transição vítrea (T_g). A taxa de cristalização, neste caso, também apresenta um máximo entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão.

Basicamente, os estudos de cristalização indicam que [2.6]:

1. A taxa decresce com o peso molecular
2. A taxa decresce com a presença de comonômeros
3. A taxa de cristalização do PET apresenta um máximo em 174°C
4. A cinética de cristalização do PET envolve cristalização secundária (inter e intracristais)

2.3.2. Efeito do DEG

Como foi comentado por Jog [2.6], a presença de DEG no PET modifica suas propriedades de cristalização, contudo, poucos estudos foram efetuados para quantificar esta modificação.

Podemos sintetizar seu efeito da seguinte forma :

1. Abaixamento das temperaturas de fusão e transição vítrea
2. Diminuição da taxa de cristalização
3. Redução da cristalinidade

O decréscimo do ponto de fusão, é atribuído a pequenas quantidades de DEG que participam, como impurezas, na formação dos cristais de PET, sem contudo, chegar a alterar os seus parâmetros de rede.

A queda da T_g é uma função do aumento da flexibilidade das cadeias pelo aumento da quantidade dos grupos alifáticos. A diminuição da taxa de cristalização é atribuída à irregularidade estrutural causada por este comonômero, o que leva à queda de temperatura de fusão e à inibição da cristalização [2.5].

Conclusões análogas são relatadas por Patkar e Jabarin [2.10].

Em [2.5], polímeros estudados apresentavam um peso molecular em torno de 36.000 e em [2.10], 24.000 g/mol. Em ambos os trabalhos, foram estudados copolímeros com apenas DEG.

2.3.3. Efeito do IPA

São poucos os estudos significativos realizados com o ácido tereftálico, como comonômero do PET.

Em [2.7], encontramos uma série de dados sobre três formulações básicas: 0, 2 e 4 % (mol) de IPA com um teor de DEG constante em 3% (mol).

Este estudo mostra a redução do ponto de fusão e a diminuição da taxa de cristalização com o aumento do teor de IPA. Como o DEG é um fator constante, não há conclusão sobre possíveis interações entre os dois comonômeros.

Li *et al.* [2.8] trabalhando com três composições (0,5 e 10% IPA), concluíram que para descrever a cristalização não isotérmica desses polímeros, a equação de Avrami não é adequada, mas sim a de Ozawa.

2.4. Processo de Transformação PET

O PET possui uma flexibilidade muito grande em termos de processamento.

Este fato é uma decorrência da sua capacidade em ser obtido no estado amorfo o que permite, através de orientação controlada, produzir o material em diversas formas sempre com excelentes propriedades mecânicas e alta transparência. Esta característica é na realidade seu grande diferencial em relação a grande maioria dos outros polímeros.

Seguindo sempre a lógica : *fusão* → *conformação* → *estiramento*, são vários os processos de fabricação que usam o PET.

2.4.1. Fibras

É o processo mais antigo.

O material é fundido, extrudado através de uma matriz capilar e durante seu tracionamento, ocorre a solidificação do material pelo ar, na forma de um fio.

A figura 2.3 ilustra o processo.

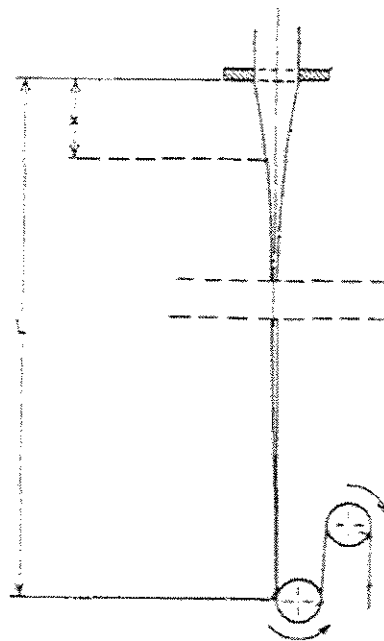


Figura 2.3 – Esquema de fiação fundida do PET [2.25]

2.4.2. Filmes

É uma derivação do processo de fiação realizada comparativamente a baixas velocidades de tracionamento. A diferença fundamental é a matriz de extrusão possuir um único furo retangular e de grande razão largura/espessura.

O material é puxado e resfriado por um sistema de rolos e, a seguir, preparado para a etapa do estiramento (figura 2.4).

O estiramento biaxial pode ocorrer de diferentes formas : seqüencial ou simultâneo . Inicialmente longitudinal ou inicialmente transversal .

Normalmente, o filme estirado é tratado termicamente, sob tensão, para garantir as propriedades desejadas. Isso leva a uma grande perfeição cristalina e à alta cristalinidade.

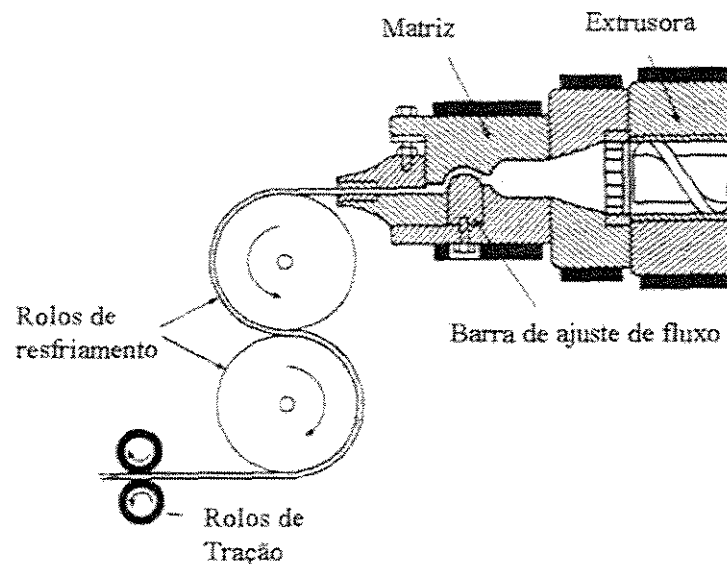


Figura 2.4 –Esquema produção de filmes planos [2.52]

2.4.3 - Garrafas

É o processo mais recente e é diferente dos demais por não ser feito de forma contínua .

No sopro, são produzidas unidades chamadas de preformas ou “parisons”, totalmente transparentes devido a sua baixa cristalinidade , cerca de 2 a 4%.

A preforma é, então, preparada para o estiramento, através de aquecimento e depois inflada dentro de um molde com a forma desejada.

As figuras 2.4 e 2.5 ilustram o processo chamado de dois estágios, no qual as preformas são aquecidas em um forno com lâmpadas infravermelho, antes do sopro.

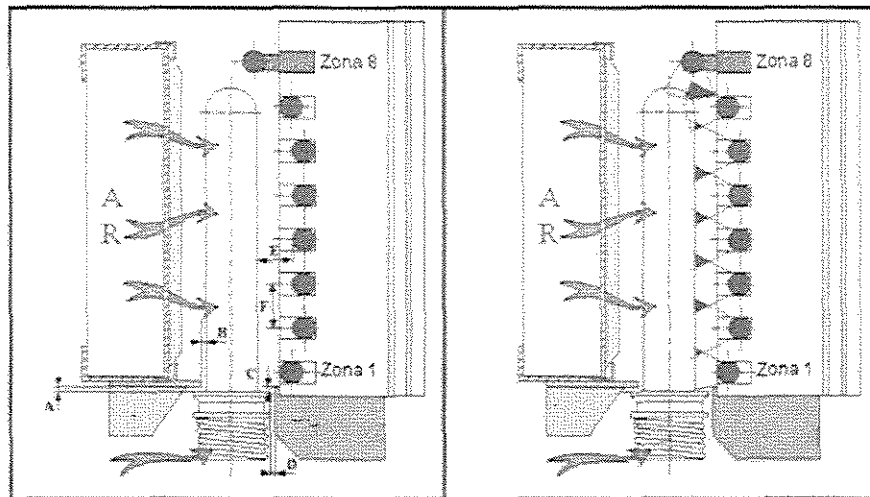


Figura 2.5 – Representação forno de radiação infravermelha [2.53]

Existem dois processos de estiramento-sopro: o visto nas figuras 2.5 e 2.6 , chamado de processo dois estágios ou ciclo frio, onde a preforma sai da injetora , e posteriormente processada. Neste caso, existe a necessidade de duas máquinas distintas : uma injetora e uma sopradora.

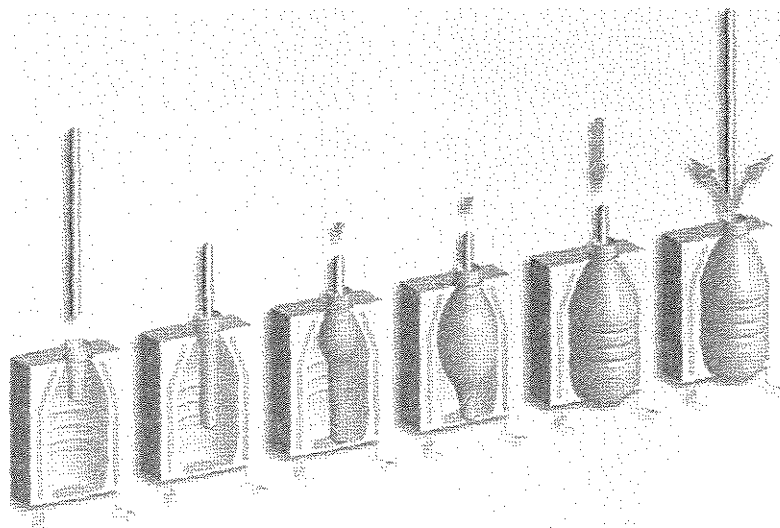


Figura 2.6 – Processo estiramento-sopro [2.53]

No segundo processo , chamado de ciclo quente ou um estágio, um só equipamento é responsável tanto pela injeção como pelo sopro. Assim, a preforma não chega à temperatura ambiente; ela é soprada após a injeção (quando sua temperatura está próxima a 100°C).

2.5. Estrutura e Estiramento

O estudo de estruturas orientadas em polímeros, tem como texto de referência o trabalho de Ward [2.54]

Praticamente toda a literatura mais recente sobre orientação de PET, fala de filmes planos.

O texto a seguir, é uma coletânea dos principais pontos sobre o tema.

2.5.1. Estiramento Uniaxial

A orientação de filmes amorfos e isotrópicos de PET , através de estiramento uniaxial, implica diferentes tipos de transformações morfológicas, principalmente, quanto á conformação das cadeias macromoleculares.

A cristalização induzida aparece, em princípio, localmente (ponto de estrição) e depois se expande por todo o material.

A morfologia cristalina é controlada tanto pela taxa de estiramento como pela temperatura.

Para descrever a estrutura formada, é utilizado um modelo chamado de três fases e descrito por Dargent [2.30] e Ajji [2.20] :

1. Uma fase cristalina , em que as cadeias estão unicamente em conformação *trans*; inicialmente agrupadas em pequenos cristais, alastra-se pela estrutura, tornando-se mais e mais perfeita à medida que o estiramento ocorre.
2. Uma "mesofase", constituída de cadeias de conformação *trans* não participa da fase cristalina , mas possui uma grande orientação molecular e forte interação intercadeias, que unem as regiões cristalinas.
3. Uma fase desordenada composta de cadeias de conformação *gauche* (região amorfa)

2.5.2. Estiramento Biaxial

a) Seqüencial (longitudinal seguido de transversal)

Segundo Faisant [2.21] temos :

1. Destruição ou erosão dos cristais maiores , à medida que se processa o segundo estiramento, a qual favorece a presença inicial de cristais de tamanho reduzido.

2. Formação de novos cristais ao longo do eixo transversal, devido ao alinhamento das cadeias moleculares a esta nova solicitação. Provavelmente, as estruturas formadas no primeiro estágio, são os sítios de nucleação para as estruturas formadas no segundo estágio do estiramento.

b) Simultânea

O estiramento simultâneo leva a uma orientação molecular mais aleatória e isotrópica. Gohil [2.31] relata em detalhe a evolução dessa estrutura .

Outros trabalhos, trazem aspectos interessantes que podem ser citados.

Segundo Chang *et al.* [2.32], trabalhando a várias taxas de deformação e a várias temperaturas, concluíram que a cristalização induzida está mais relacionada á temperatura do que à taxa propriamente dita. Isto ocorreria, porque entre as temperaturas de fusão e transição vítrea, o processo de relaxação térmica das cadeias compete , e em sentido oposto, com a deformação imposta.

Cahndran e Jabarin [2.33-35] publicaram um extenso estudo sobre o comportamento das curvas tensão-deformação com estiramento biaxial simultâneo, de filmes de homopolímero PET com $VI = 0,80$ dl/g. Segundo os

autores, a condição de orientação conveniente , é aquela nas quais a taxa de relaxação molecular são suplantadas pela taxa de deformação molecular.

Nesta condição, a orientação imposta pelo processo é mantida e pode ser controlada. Os autores mencionam ainda, a falta de dados sobre como os tempos de relaxação variam para o PET, em função de peso molecular e composição dos polímeros. A temperatura ideal para o processo de estiramento seria entre 80 e 110°C, ou seja, pouco acima da transição vítrea.

2.6. Sopro

O sopro é um processo único dentre os que são utilizados na transformação do PET.

A compreensão das etapas que levam a preforma até a garrafa, é alvo de extensos estudos.

Grande parte do que está sendo feito nos últimos anos para compreensão do processo, tem por finalidade tentar equacionar o projeto da preforma e de como as condições de sopro influenciam na distribuição de material ao longo da garrafa.

A figura 2.7 [2.36] , mostra um tipo de modelização do preenchimento da cavidade do molde.

Dentro desta linha de pesquisa podemos citar os trabalhos de Hartwig e Michaeli [2.37] , Haessly e Ryan [2.38], Ryan e Garcia-Rejon [2.39], Schimit [2.40,2.41], Vigny [2.42] .

Com exceção da referência [2.38], pouca ou nenhuma ênfase é dada à estrutura final ou as propriedades da garrafa.

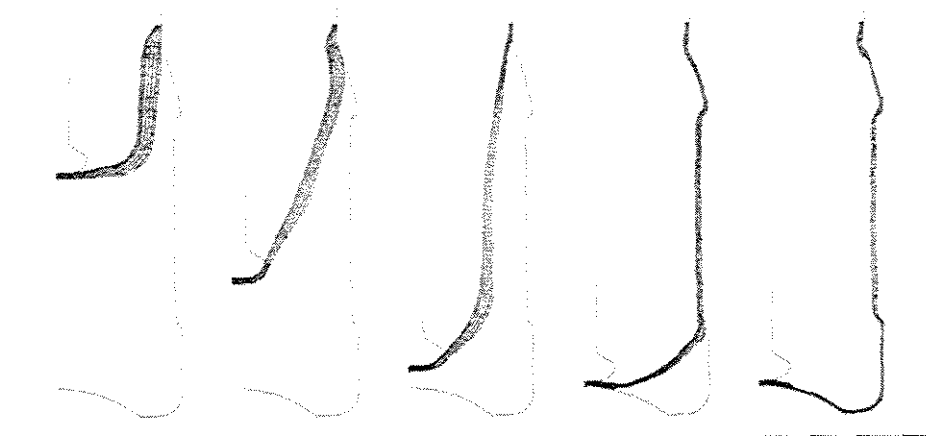


Figura 2.7 – Preenchimento da cavidade do molde - Modelo

Logicamente, o entendimento do preenchimento da cavidade é de vital importância porque isto terá reflexo muito provavelmente na estrutura do material.

Como será discutido adiante no texto, com exceção da temperatura, trabalhamos com as demais condições de sopro fixas, justamente para que as propriedades medidas nas embalagens sejam função apenas da temperatura e da composição do polímero.

2.7. Garrafas - Morfologia e Propriedades

O primeiro trabalho de relevância sobre o efeito das características do polímero nas propriedades obtidas em sopro, foi publicado em 1981. O estudo realizado por Bonnebat, Rouillet e Vries [2.43] é referência nesta área, até hoje.

O conceito de estirabilidade (capacidade de deformação) foi proposto e estudado pelos autores, para sugerir um peso molecular adequado para uso em garrafas.

As principais conclusões do estudo foram:

- a) Garrafas com excelentes propriedades podem ser obtidas com homopolímeros de viscosidade intrínseca entre 0,65 e 1,0 dl/g.
- b) Para obter boa distribuição de material em uma garrafa são necessárias altas taxas de deformação.
- c) Quanto maior o peso molecular, menor estiramento possível

Outro trabalho clássico foi desenvolvido por Kin [2.44], que pela primeira vez mostrou evidências de porosidade em regiões superestiradas de garrafas, sopradas com homopolímeros de viscosidade intrínseca de 0,72 dl/g e a baixa temperatura.

A presença de micro-vazios em garrafas produzidas a baixa temperatura e apresentando superestiramento é citada por Venkateswaram *et al.* [2.45].

Estes autores abordam uma série de pontos de interesse com respeito a não uniformidade de temperatura através da parede de uma preforma produzida a partir de um copolímero com ciclo hexano di-metanol (CHDM) e com $VI = 0,74$ dl/g.

Os principais pontos abordados são :

1. A densidade das paredes é maior quando as garrafas são sopradas a altas temperaturas. Segundo o artigo, isso se deve a maior facilidade que as moléculas teriam em se alinhar e cristalizar nesta situação,

2. Preformas com temperatura de parede interna menor que 100°C, geram garrafas com efeito perolizado (esbranquiçado).

Cakmac, White e Spruiell em 1985 [2.46] produziram um artigo que até hoje é muito referenciado. Trata do estudo da orientação do PET na forma de filme, mas também contém dados e distribuição de espessura versus condição de sopro, obtidos com a utilização de um molde instrumentado. O polímero utilizado era um homopolímero e possuía $VI=0,92$ dl/g . A abordagem foi bastante inovadora na época.

A falta de uniformidade de espessura em uma garrafa é atribuída por Axell e Haworth [2.40] a uma boa distribuição de temperatura na preforma.

A pressão de sopro, segundo os autores, não tem influência no processo. Chegaram a esta conclusão utilizando um modelo matemático e obtiveram dados experimentais em polietileno de baixa densidade . Caracterizaram reologicamente vários outros polímeros para gerar dados para suas simulações .Trabalharam com PET homopolímero, PEAD, PP e PS.

Chevalier *et al.* [2.48] e Chevalier [2.49] apresentam dados sobre a cristalinidade obtida em garrafas em função da taxa de estiramento. Estes trabalhos podem ser referenciados como os únicos nos quais foram utilizadas para uma mesma garrafa, diferentes preformas, e dessa forma obter variação na razão de estiramento biaxial. Segundo os autores, a cristalinidade passa de 25% para 35% quando a razão passa de 9 para 13,5x

Como comentado na introdução, uma das motivações para este trabalho, advém de dados experimentais de taxa de permeação em embalagens .

Neste aspecto, além do trabalho publicado por Gohil [2.31], podemos citar os trabalhos de Orchard *et al.* [2.50], que trabalhando com filmes planos chegam a

conclusão de que o coeficiente de permeabilidade é função de orientação e densidade apenas, sendo a densidade o fator dominante.

Vieth e Laird [2.51], encontraram uma forte correlação entre o tipo de mecanismo de difusão e a quantidade de material em conformação *gauche*. Segundo os autores, esta conformação controla a quantidade de volume livre na amostra sendo fundamental na cinética do transporte de gás carbônico.

Outros trabalhos que abordam este tema mas de forma limitada, são o de Kim e o de Venkateswaran.

2.8. Planejamento Experimental

No presente estudo, empregou-se a técnica estatística do planejamento experimental.

O planejamento experimental ou DOE (Design of Experiments) permite realizar experiências e avaliar o efeito de muitas variáveis de forma simultânea. Ao usar DOE, as variáveis x 's controladas (ou fatores, ou "inputs") são modificadas sistematicamente e simultaneamente, e os efeitos destas mudanças são medidos, modelados e mapeados (Figura 2.8).

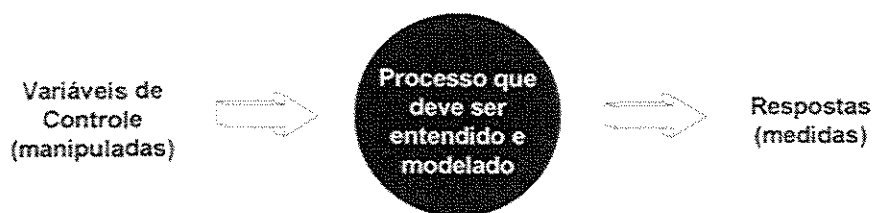


Figura 2.8 – O processo como um Sistema de entradas e saídas

O Sistema constituído pelas variáveis de controle e as respostas é modelado através de equações estatísticas. A aplicação do DOE, junto com o conhecimento científico disponível e aplicável, dá ao pesquisador uma compreensão sem paralelo do processo. Não existe outro enfoque que produza o mesmo nível de compreensão da forma em que um processo trabalha. Esta informação é produzida com o menor número possível de experiências e em um tempo curto.

O uso do DOE permite:

- "Melhorar as variáveis": o DOE permite aos pesquisadores compreender quais são as variáveis que influenciam a qualidade dos produtos e, desta forma, muda-las ou controla-las.
- Diminuir o tempo para o desenvolvimento de um produto novo: a experimentação clássica de uma variável por vez, pode durar indefinidamente. Com DOE os pesquisadores sabem exatamente o que fazer para atingir as respostas que estão procurando.
- Maximizar a produtividade do processo: DOE mostra aos integrantes da equipe como trabalha o processo, de forma que eles podem incrementar a produtividade, se for possível.
- Minimizar a sensibilidade dos produtos às variações nas condições do processo: com DOE podemos mapear a relação entre variáveis e respostas, de forma que os pesquisadores podem conhecer quais são as variações nas variáveis de controle que têm pouco ou nenhum efeito na resposta. As áreas onde o efeito na resposta é pequeno ou nulo ao mudar as variáveis de controle, são denominadas: "áreas planas". Se trabalharmos com o processo nestas áreas, mantemos a qualidade dos produtos e minimizamos a sensibilidade dos mesmos.
- Realizar sintonia fina de novos processos ou processos em lançamento, incluindo aqui tanto processos produtivos como métodos analíticos.

- Maximizar o quociente benefício/custo dos ensaios: o DOE produz a máxima quantidade de informação por ensaio. Usando DOE o pesquisador pode planejar e orçar os gastos, de forma que o quociente benefício/custo pode ser determinado com antecedência.

2.8.1 Conceitos básicos do planejamento experimental

Há diversas maneiras de obter dados de um processo (Figura 2.9).

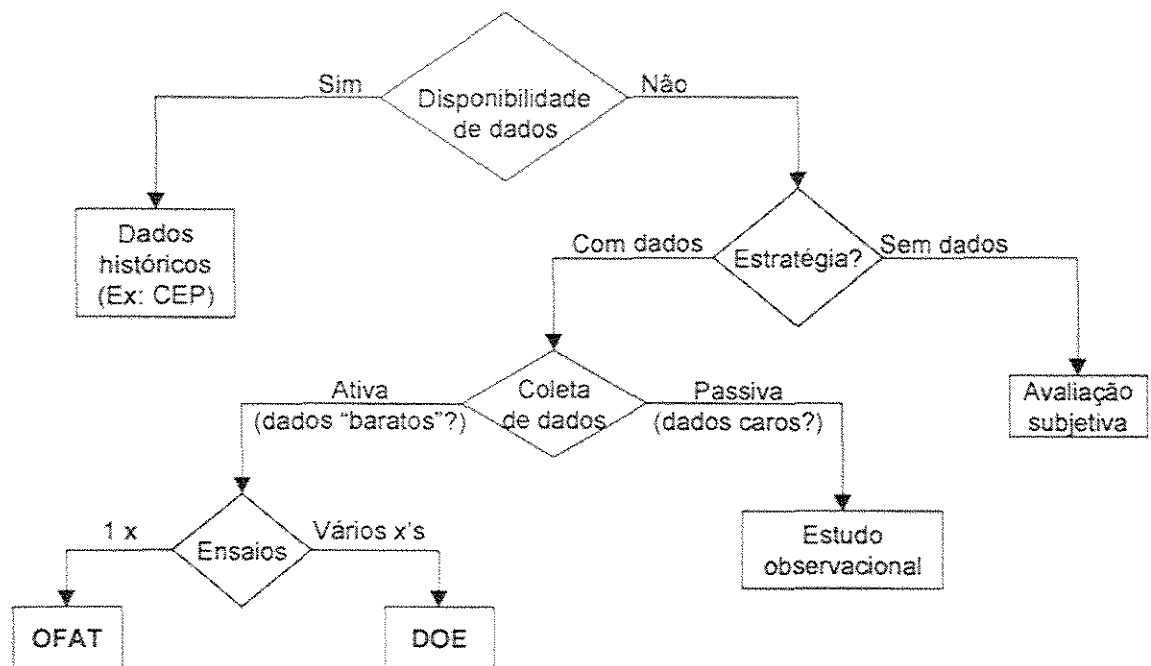


Figura 2.9 – Forma de obter dados para pesquisar relações Causa-Efeito

A **experimentação** avalia o efeito de uma ou mais variáveis x sobre uma ou mais variáveis y . Os experimentos envolvem a realização de mudanças intencionais nos x 's mais do que simplesmente coletar observações. Os experimentos podem ser úteis em várias situações:

- A resistência de um fio depende do número de torções, da porcentagem PES/CO, da regularidade da matéria prima, do título da fita, etc. Como se pode melhorar a resistência e diminuir a variabilidade?
- A afinidade tintorial de uma fibra poliéster pode depender de propriedades do polímero, da temperatura dos rolos de estiramento, do próprio estiramento da fibra, da taxa de encolhimento, etc. Como conhecer quais são as variáveis mais importantes para o controle dos processos? Como saber qual deve ser a largura das especificações para diminuir a variabilidade de afinidade?
- Um novo método de análise foi introduzido recentemente em um laboratório. Deseja-se comparar o método novo com o velho e depois avaliar a sensibilidade do mesmo a variações do analista, temperatura e umidade ambiente, tipo de aparelho, tempo de acondicionamento da amostra, etc. Como podemos fazer isto?

Todas estas questões podem ser resolvidas fazendo experimentos. Em todos os exemplos há variáveis (x 's, ou fatores ou variáveis independentes) que afetam uma resposta (y , ou variável dependente).

As variáveis associadas com um processo (número de torções, porcentagem PES/CO, título da fita, tipo de corante, número de defeitos) podem ser divididas em dois grupos (Figura 11):

- **Variáveis de entrada** (x 's⁶, ou variáveis **independentes**, variáveis de processo, fatores, tratamentos, variáveis manipuladas) são as variáveis que afetam o processo (influenciam o produto que está sendo fabricado). Elas podem ser classificadas em controladas e não controladas (perturbação). As variáveis controladas serão as variáveis modificadas durante a experimentação.

- **Variáveis de saída** (y 's, ou variáveis **dependentes**, variáveis do produto, variáveis resposta ou características) são as variáveis afetadas/influenciadas pelo processo. Elas serão analisadas para avaliar a influência das variáveis independentes.

Tanto as variáveis independentes como as dependentes podem ser quantitativas (são variáveis que apresentam valores numéricos, discretos ou contínuos, por exemplo: comprimento da fibra, temperatura de uma máquina, velocidade de uma carda, tensão de enrolamento, velocidade do rotor) e qualitativas ou nominais (variáveis que apresentam valores que podem ser separados em classes, por exemplo: cor, máquina, operador). Neste curso faremos maior referência a x 's contínuas e somente serão consideradas variáveis y 's contínuas.

Nem sempre uma variável vai ser variável dependente ou independente. Por exemplo, o título de uma fita de algodão em um processo têxtil poderá ser uma variável resposta para os processos de cardagem ou passador, mas uma variável independente para o processo de fiação.

Em um experimento desenhado estatisticamente, são modificados os níveis dos fatores e é medida a resposta nas novas condições. Cada nova condição considerada constitui um **ensaio**, e o conjunto de ensaios dá lugar ao **experimento** (ou matriz de ensaios).

⁶ Ao trabalhar com variáveis codificadas substituiremos a letra x pela letra z .

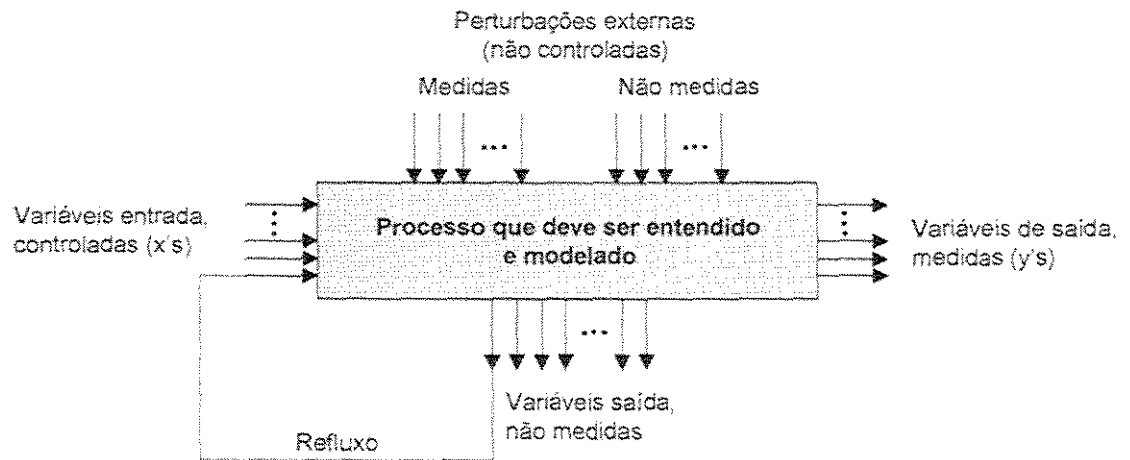


Figura 2.10 – Variáveis que afetam os resultados de um processo

2.8.2 Evolução da estratégia experimental

As estratégias de experimentação recomendadas dependem do conhecimento que o pesquisador dispõe acerca das variáveis em estudo. Estas estratégias podem ser resumidas na Figura 2.11.

A etapa mais importante na definição de uma estratégia de experimentação é o estabelecimento dos objetivos. Neste momento devemos responder à pergunta: Que desejo obter ao finalizar o experimento?

Quando o objetivo for bem específico e simples, pode ser suficiente a realização de ensaios com um fator x e um y :

- Se o fator x for qualitativo (exemplo: métodos, tipos de corantes, tipo de matéria prima, máquinas), está-se ante um problema de comparação (exemplo: comparação de duas ou mais médias);
- Se o fator x for quantitativo (exemplo: %PES na mistura PES/CO, concentração de um corante em um processo de tingimento, temperatura de um reator) o problema é de regressão simples.

Quando o objetivo for mais amplo ou complexo, como por exemplo levantar as relações entre várias variáveis do processo e variáveis do produto, o problema é de planejamento experimental.

Neste segundo caso, os objetivos do experimento determinarão a qualidade da previsão requerida. Nas etapas preliminares de um programa experimental, aceita-se um “poder de predição” menor (mais grosseiro) que nas etapas definitivas, para separar os fatores mais importantes responsáveis pela condução do sistema. Em estágios mais avançados do programa, necessita-se um poder de predição maior para permitir o controle e otimização do processo através das variáveis mais importantes.

Na Figura 2.11, o pesquisador avança de uma situação onde há pouca ou nenhuma informação sobre muitas variáveis potencialmente importantes, a outra na qual se deseja obter informação precisa de poucas variáveis críticas. Nesta evolução do Meio Experimental, se existe qualquer conhecimento científico do processo sob estudo (físico, químico), ele deve ser incluído em cada etapa.

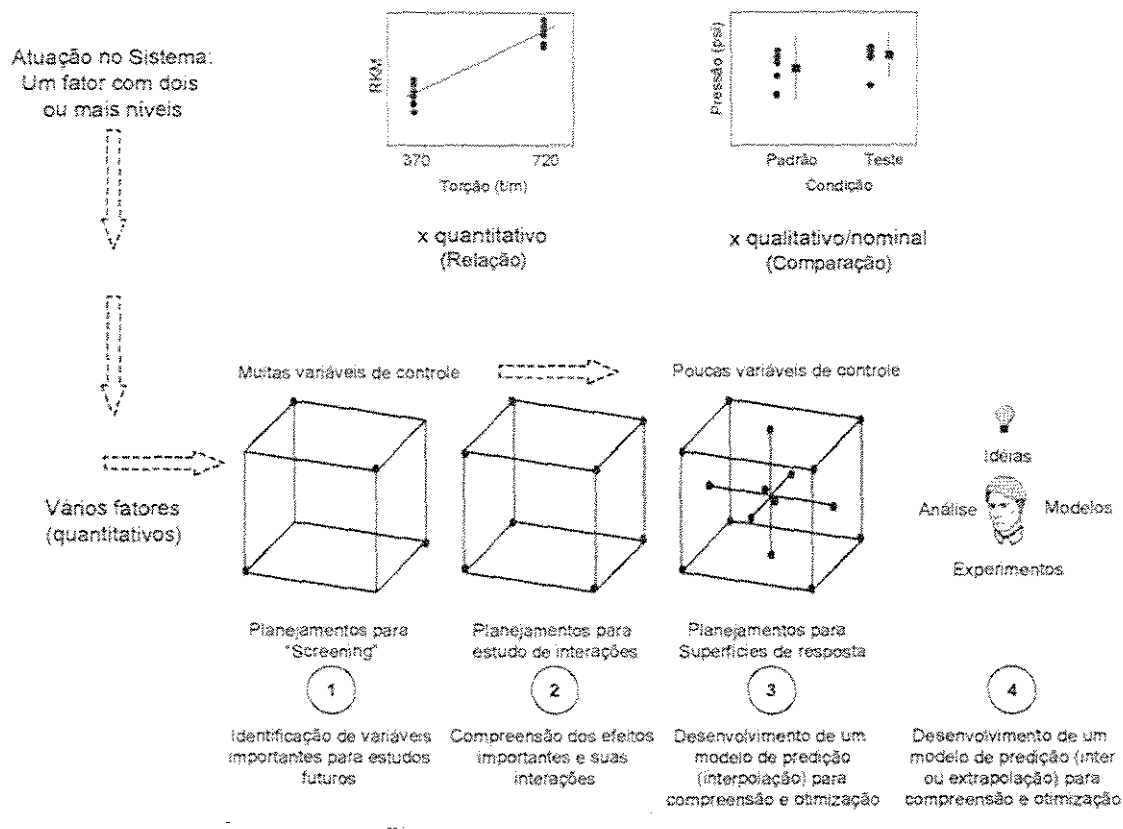


Figura 2.11 – Evolução do meio experimental

Um tipo de planejamento experimental que se adapta muito bem a este tipo de pesquisa, denomina-se: *Planejamento Fatorial*. Neste tipo de planejamento, os ensaios são realizados combinando os níveis de todos os fatores entre si.

Um caso particular dos planos fatoriais é aquele em que cada fator é avaliado em dois níveis. Neste caso, se forem estudados k fatores, o número total de ensaios será igual a 2^k : por esta causa este tipo de planejamentos denomina-se 2^k .

A experimentação através de DOE e especialmente através do uso dos planos fatoriais, tem várias vantagens:

- Permite a realização de um grande número de comparações, estimulando, deste modo a criação de modelos.

- Fornece estimações das constantes dos modelos com a variância mínima: é o meio de extrair a máxima quantidade de informação de um certo espaço experimental, com o mínimo número de ensaios.
- É possível prever antecipadamente o custo, em tempo e dinheiro, que será necessário para satisfazer um certo objetivo.
- Provê informação sobre as interações entre as variáveis de controle e sobre a forma em que o sistema opera.
- Os cálculos necessários para a análise dos resultados são simples e estão amplamente difundidos em programas estatísticos. As tendências presentes nos dados podem ser visualizadas através de distintos tipos de gráficos.

1 Planejamentos para “screening”

Os planejamentos usados nesta etapa são especialmente indicados quando o pesquisador tem pouca informação sobre o sistema e há muitas variáveis candidatas que podem influenciar o mesmo. Estes planejamentos são úteis, por exemplo, quando:

- Estão sendo iniciados os estudos sobre um novo processo em uma planta piloto e há um sem-número de fatores que podem influenciar o sistema, e paralelamente dispõe-se de pouco conhecimento sobre quais destes fatores podem ser importantes para estudos futuros.
- Durante o lançamento de uma nova máquina ou de um aparelho de análise, situação na que, novamente, há um desconhecimento grande sobre os fatores influentes.

Nesta etapa pode ser comum trabalhar com um número grande de fatores (por exemplo 7 a 10). Como o número de fatores é grande, cada fator só é estudado em 2 níveis. Mesmo considerando dois níveis, o número de ensaios que deveriam ser realizados ao usar um fatorial completo seria muito grande (Tabela 5).

Tabela 2.1 – Número de ensaios em fatoriais completos 2^k

Número de fatores k	Número de ensaios $n = 2^k$
5	32
7	128
10	1024
15	32768

Nesta etapa os planejamentos somente permitem avaliar “efeitos principais”.

Os planejamentos são saturados ou quase saturados; isto é, o número de ensaios é próximo ao número de fatores analisados. A partir deste tipo de ensaios é possível estimar modelos da forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 \quad (2.3)$$

2 *Planejamentos para o estudo de efeitos principais e interações*

Uma vez que as variáveis mais importantes que afetam o sistema foram selecionadas, utilizam-se planejamentos com maior número de ensaios, que permitem avaliar interações. Nesta etapa o objetivo é a compreensão do sistema: o entendimento de como a inter conexão entre as variáveis de controle influencia a resposta.

A partir deste tipo de ensaios é possível estimar modelos da forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad (2.4)$$

3 *Planejamentos para otimização e cálculo de especificações*

Na Etapa 2 estudam-se como interagem as variáveis mais importantes do sistema: através do conhecimento adquirido nesta etapa, o processo pode ser conduzido à região do ótimo¹⁰. Quando se detecta a presença de efeitos quadráticos no espaço experimental, deve-se aumentar o número de níveis das variáveis de controle para obter um modelo que descreva melhor o fenômeno. Através deste

¹⁰ Normalmente os processo maduros já estarão trabalhando em uma região próxima do ótimo.

modelo, o pesquisador pode otimizar a produtividade e qualidade do processo, e definir as especificações adequadas para que a variação dos y's esteja dentro dos limites desejados pelo cliente.

A partir deste tipo de ensaios é possível estimar modelos quadráticos da forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 \quad (2.5)$$

2.8.3 Regressão linear múltipla

A ferramenta regressão raramente será útil para a criação de modelos com dados históricos. Os dados levantados desta forma estão muito contaminados por uma série de fatos:

- Atuações de controle no processo, muitas vezes mexendo simultaneamente em vários controles;
- Faixas de variação relativamente estreitas;
- Correlação entre variáveis de processo que “caminham” conjuntamente;
- Etc. etc. etc.

Por esta causa o maior ênfase que se dará a esta ferramenta será na situação em que sejam realizados ensaios (ou “produções controladas”), com objetivos específicos de determinar relações do tipo: $y = f(x\text{'s})$. O maior uso desta ferramenta virá na etapa de Melhoria do ciclo DMAIC.

Os modelos de regressão múltiplas têm a forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k \quad (2.6)$$

Note que os modelos abaixo também pertencem à esfera dos modelos de regressão linear múltipla:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{111} x_1^3 \quad (2.7)$$

Nos modelos de regressão linear múltipla os coeficientes da equação multiplicam linearmente as variáveis independentes. Note que o modelo acima pode ser colocado na forma:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 z_1 + \beta_3 z_2 \quad (2.8)$$

$$\text{fazendo } \beta_{11} = \beta_2, \beta_{111} = \beta_3, z_1 = x_1^2 \text{ e } z_2 = x_1^3. \quad (2.9)$$

O modelo abaixo não é um modelo de regressão linear múltipla:

$$y = \beta_0 e^{\beta_1 x} \quad (2.10)$$

mas note que se pode “linearizar” aplicando logaritmo natural a ambos membros da equação:

$$\ln y = \ln \beta_0 + \beta_1 x \quad (2.11)$$

ou também:

$$z = \beta'_0 + \beta_1 x \quad (2.12)$$

onde $\beta'_0 = \ln \beta_0$.

Nem sempre este artifício será possível. Considere por exemplo a equação:

$$y = \beta_0 + e^{\beta_1 x} \quad (2.13)$$

As equações exponenciais apresentadas são equações não lineares: uma pode ser linearizada por transformação; a outra não. No curso estudaremos equações lineares.

Para que podem ser utilizados os modelos de regressão múltipla ?

Toda a teoria do planejamento experimental (DOE) utiliza os métodos de regressão múltipla para construir modelos do processo que permitam otimizar o mesmo. Esta otimização é realizada encontrando interações interessantes, achando patamares em que o processo é mais robusto e permitindo o cálculo de especificações realistas (nos x 's) para o controle dos processos.

3 . Materiais

Para a realização do presente estudo trabalhou-se com uma série de polímeros . Todos eles são copolímeros de PET com ácido isoftálico e com di-etileno glicol. Trata-se, portanto, de ter-polímeros.

Todos foram sintetizados em instalações industriais descontínuas (ou em batelada). Na figura 3.1, podemos ver um esquema da instalação industrial utilizada.

A catálise foi feita por antimônio e a pós-condensação em estado sólido, foi realizada em uma unidade piloto de pós-condensação no estado sólido, com capacidade para até 400 kg de polímero (figura 3.2).

3.1. Condições de Polimerização :

Reator Industrial Descontínuo (figura 3.1)

Matérias Primas : Ácido tereftálico purificado , Etileno glicol e Ácido Iso-ftálico.

Massa produzida por operação : 1300 kg

Catálise : trí-óxido de antimônio (Sb_2O_3)

Temperatura de esterificação : 200°C

Tempo de esterificação : 200 minutos

Temperatura de policondensação : 290°C

Tempo de policondensação : 220 minutos

Peso molecular na saída da polimerização : 19.000 g/mol

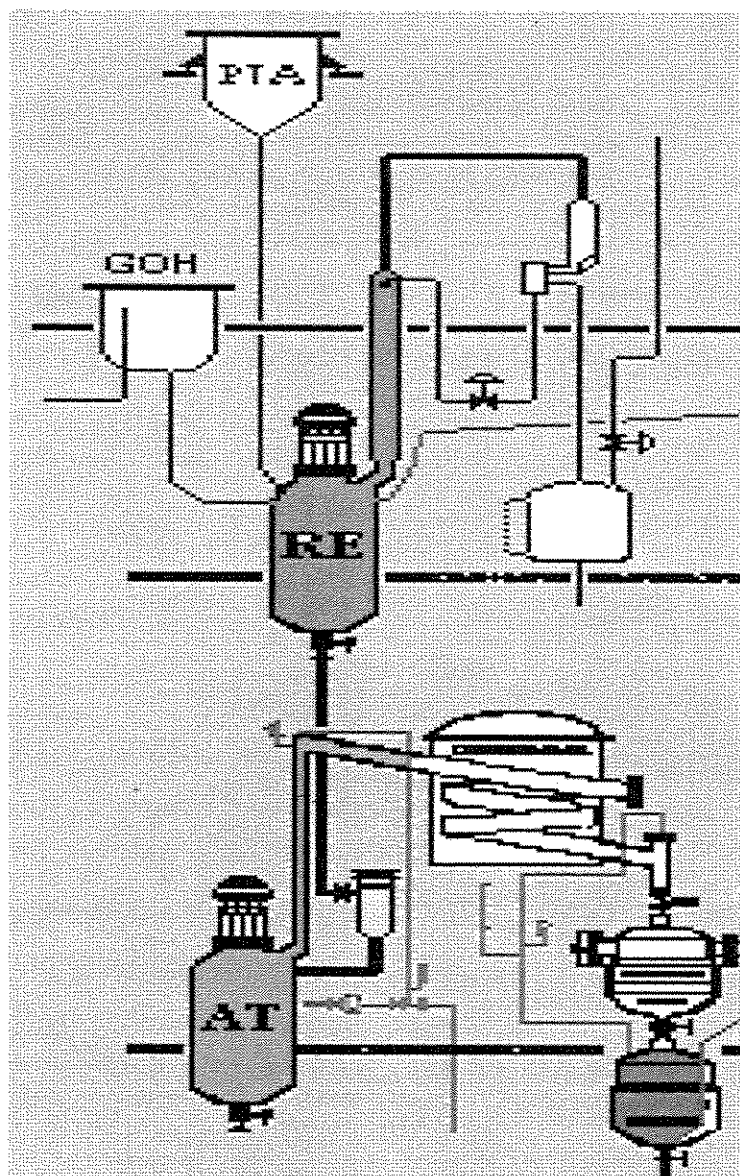


Figura 3.1 - Unidade de esterificação e polimerização PET

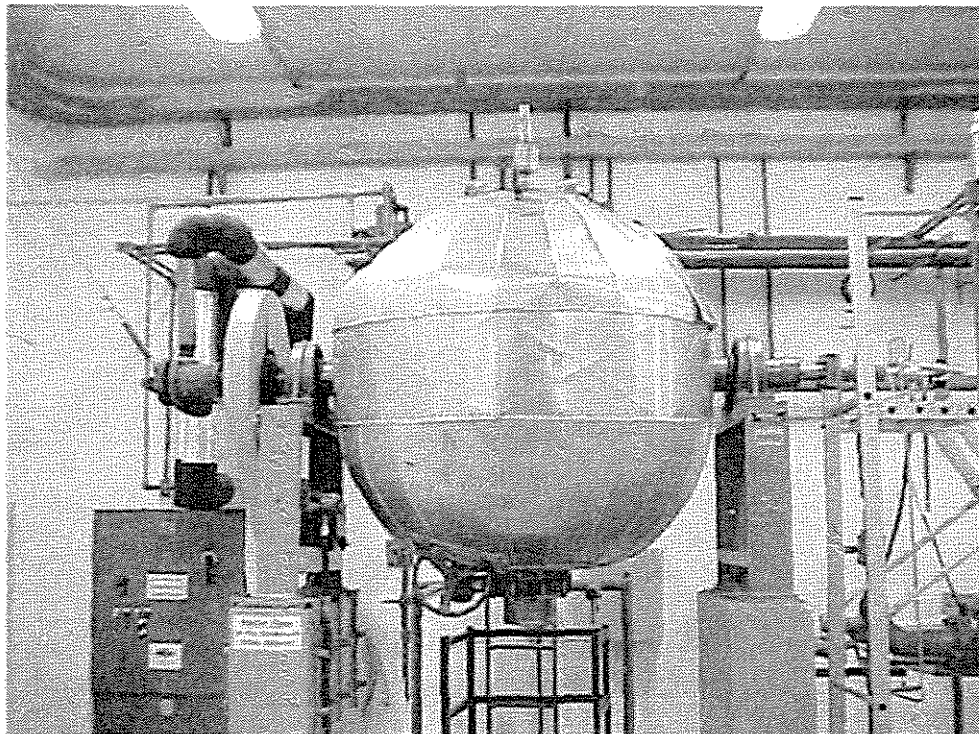


Figura 3.2 - Unidade piloto de pós-condensação sólida

3.2. Condição de Pós-condensação em Estado Sólido :

Reator Piloto Descontínuo (figura 3.2)

Capacidade de operação : 400 kg

Massa produzida por operação : 150 kg

Temperatura : 200°C

Pressão : Vácuo de 5 mmHg

Tempo de reação : variável de acordo com peso molecular desejado

Peso molecular : variável

3.3. Polímeros Produzidos

Tabela 3.1- Relação dos polímeros produzidos

	Peso Molecular(Mn)	DEG(%mol)	IPA(%peso)
1	29.402	3,17	1,71
2	29.728	3,17	1,71
3	24.710	3,21	1,82
4	28.200	3,21	1,82
5	33.076	3,21	1,82
6	24.933	6,15	1,14
7	29.867	6,15	1,14
8	31.227	6,15	1,14
9	25.741	6,42	3,41
10	31.368	6,42	3,41
11	23.424	2,96	1,08
12	32.314	2,96	1,08
13	22.896	3,10	3,46
14	31.039	3,10	3,46

A escolha destas formulações, seguiu dois critérios básicos :

1. A faixa de teores de comonômeros e peso molecular, deveria ser ampla .
2. A formulação dos polímeros um planejamento estatístico prévio sendo peso molecular, teor de IPA e teor de DEG as variáveis independentes

Os pesos moleculares calculados a partir dos valores de viscosidade intrínseca segundo o procedimento MA-PD.12017 da Rhodia-ster [3.1] e do uso da fórmula:

$$[\eta] = 2,98 \times 10^{-4} (Mn)^{0,77} \quad (3.1)$$

Índices calculados por I.M. Ward , Nature, 180, 141 (1957) [3.2] .

4. Processamento dos Polímeros

4.1. Secagem

A secagem foi realizada em um equipamento da marca PIOVAN e que possui : um funil de estocagem/secagem com capacidade para armazenar até 40 kg de material e uma unidade de desumidificação modelo TSN 508HE , que permite trabalharmos com ar com ponto de orvalho de -40°C .

Condição de secagem :

tempo : 6 h

temperatura : 170 °C

4.2. Injeção de Preformas

A injeção dos polímeros na forma de preformas apropriadas ao sopro de garrafas, foi realizada em uma máquina de injeção-sopro NISSEI ASB-50H com capacidade de processamento de até 400 g.

Na figura 4.1, temos um esquema da injetora-sopradora e na figura 4.2 uma foto da máquina.

4.2.1. Condições de injeção :

Zona	temperatura (°C)
Z1 (rosca)	280
Z2 (rosca)	280
Z3 (rosca)	280
Z4 (cabeça)	280
Z5 (bico)	280
Canais quentes	280

Rotação da rosca - 100 RPM

Molde - 12°C

LS:Limit Switch
 PRS:Proximity Switch
 SQ:Limit Switch

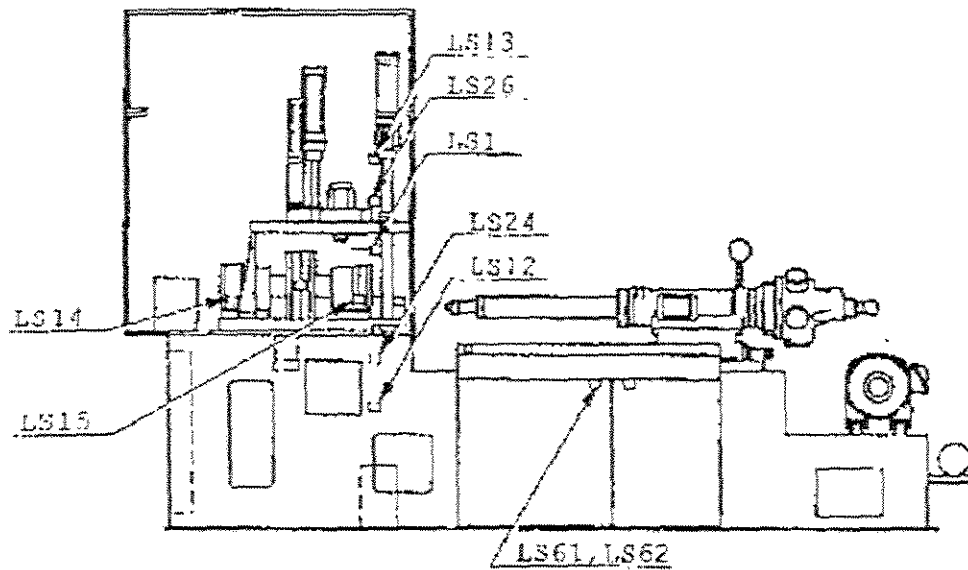


Figura 4.1 - Injetora-sopradora NISSEI - ASB 50H

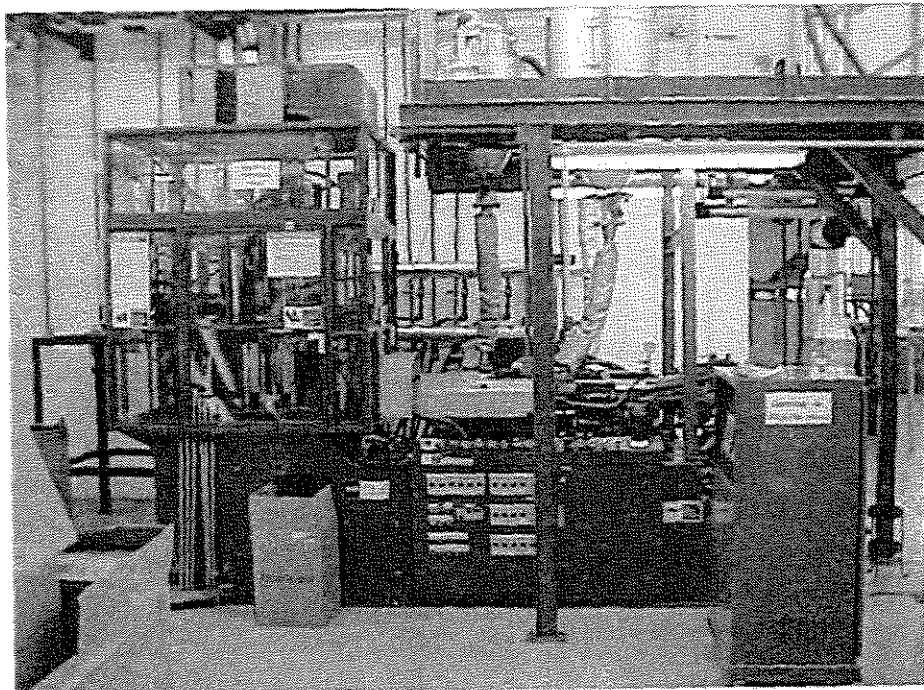


Figura 4.2 - Injetora-Sopradora NISSEI - ASB 50H

4.3. Sopro-Livre

A técnica de sopro livre consiste em aquecer uma preforma à temperatura desejada e promover o seu enchimento a pressão constante.

O aquecimento ocorre por convecção em um forno apropriado onde somente o corpo (e não o gargalo) sofre o aquecimento. Uma vez atingida a temperatura desejada, a preforma é colocada no dispositivo de sopro onde é feita sua expansão, sem que haja a restrição de um molde. Forma-se um balão alongado.

No presente estudo, esta técnica foi utilizada de forma a quantificar a influência das características do polímero (peso molecular e teor de comonomeros) na sua estirabilidade e conseqüentemente sua processabilidade .

Na figura 4.3 , podemos ver uma fotografia do dispositivo de sopro.

Para a quantificação da estirabilidade de um dado polímero, um círculo de área inicial conhecida (raio = 9,5mm) foi desenhado na superfície das preformas. Com a expansão da preforma , a área do círculo aumenta até atingir um máximo quando cessa a expansão do balão (para a pressão de teste).

A relação entre os parâmetros do círculo (inicial) e elipse formada durante a deformação do material, nos dá uma medida da capacidade de estiramento do polímero .

Este teste é realizado sob várias pressões para determinação do ponto de máximo estiramento ou seja, a maior pressão na qual se forma um balão, sem que haja um superestiramento em sua parede. O superestiramento, é caracterizado pelo esbranquiçamento da parede do balão ou garrafa.

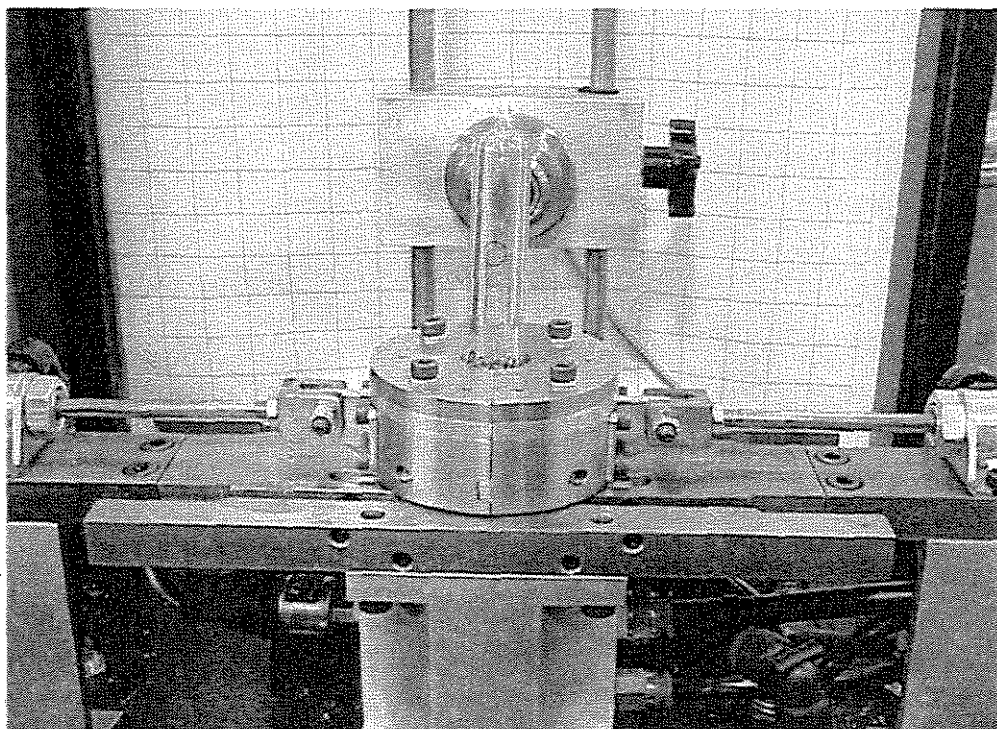


Figura 4.3 - Teste de Sopro Livre : colocação da amostra

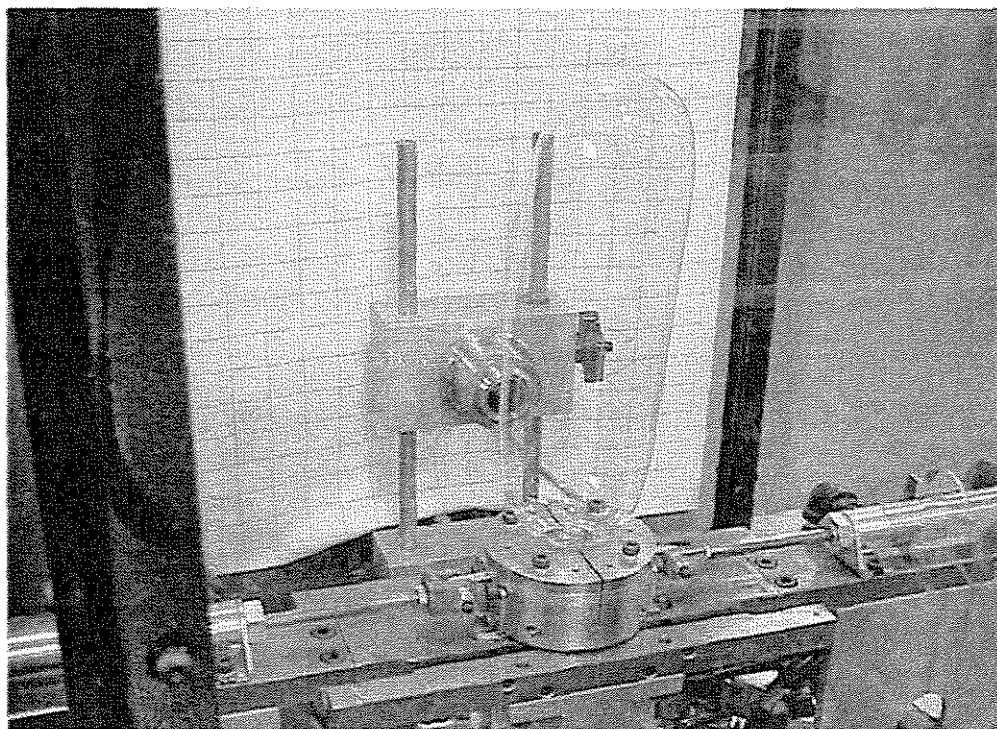


Figura 4.4 - Teste de Sopro Livre : formação da bolha

4.4. Sopro

O sopro “real” das preformas , foi realizado em uma máquina piloto industrial totalmente instrumentada SIDEL tipo SBO-1LABO/HR , com capacidade para soprar até 1200 garrafas/hora.

O aquecimento das preformas é feito por fornos que produzem radiação na região do infravermelho.

Condições de sopro :

1. pressão de sopro : 40 bar
2. pressão de pré-sopro : 12 bar
3. temperatura da preforma : entre 95 e 115 °C (parede externa)
4. temperatura do molde : 10°C
5. cadência : 1200 garrafas/hora

Nas figuras 4.4 e 4.5 , encontramos fotos da máquina e de seu sistema de moldes.

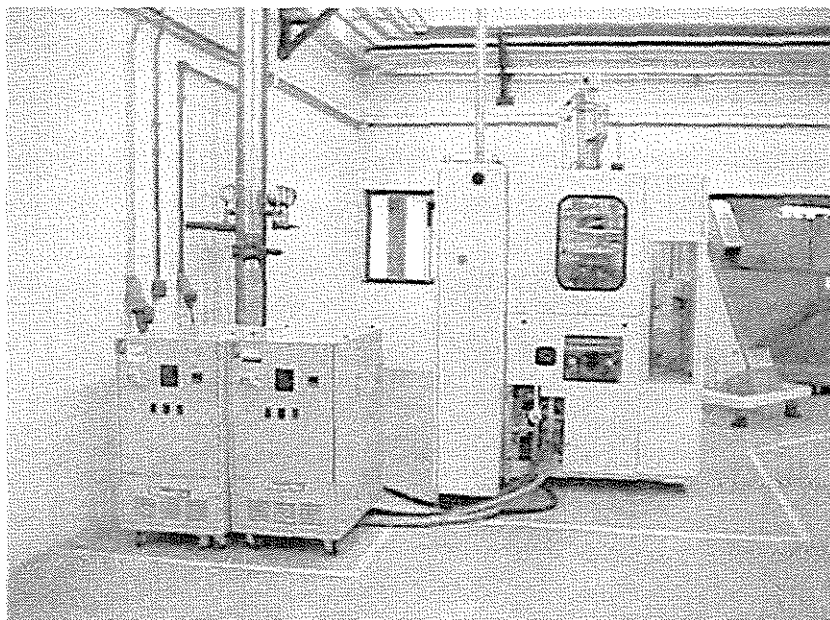


Figura 4.4 – SOB1-Labo Esquema de Funcionamento

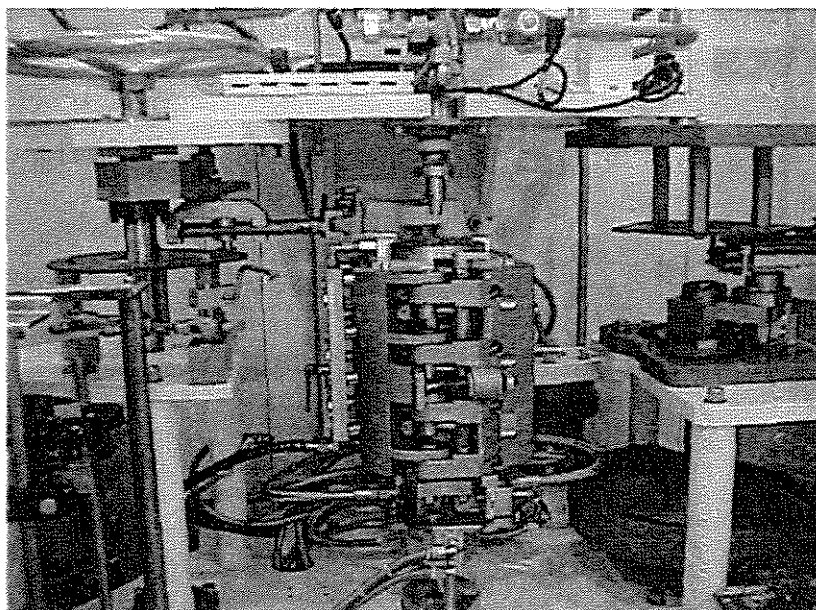


Figura 4.5 – Sistema de molde

5. Métodos de Análise

5.1. Teor de comonômeros

A determinação do teor de co-monômeros foi realizada através de cromatografia gasosa.

Equipamentos :

Cromatógrafo : HP 5890

Integrador : HP modelo 3396A

Método Cromatográfico :

tipo : padronização interna

5.2. Densidade Aparente

A densidade das amostras foi utilizada para determinação da cristalinidade.

A técnica utilizada para determinação da densidade foi a de "Gradiente de Densidade" , segundo a norma ASTM- 1505- 85 [5.1].

Os solventes utilizados foram : tetra-cloreto de carbono ($\rho = 1,589 \text{ kg/m}^3$) e o xilol ($\rho = 0,868 \text{ kg/m}^3$). Misturados e mantidos a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ em uma coluna da marca Ray-Ran modelo RR-DGA

A cristalinidade das amostras foi calculada a partir dos dados de densidade. Considerando que a densidade da fase amorfa do PET é $1,333 \text{ kg/m}^3$ e a densidade calculada da fase cristalina é $1,455 \text{ kg/m}^3$ (3.2) e utilizando-se da relação [5.1] :

$$\%CR = \left(\frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

onde :

%CR = porcentagem de cristalinidade da amostra

ρ = densidade da amostra (kg/m³)

ρ_A = densidade da fase amorfa (kg/m³)

ρ_c = densidade da fase cristalina (kg/cm³)

5.3. Temperaturas de Transição

A determinação das temperaturas de fusão (Tf), cristalização durante aquecimento (Tc_a), cristalização durante resfriamento (Tc_r) e transição vítrea (Tg) foram feitas empregando-se a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) com metodologia baseada na norma ASTM D 3418-82 [5.2].

O aparelho utilizado foi um "Thermal Analysis System 7 Series" a Perkin-Elmer.

A determinação das temperaturas de Tf, Tg e Tc_a, é feita após aquecimento da amostra, sob atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de 10°C/min até 290°C (esta temperatura é mantida por 10 minutos para destruição da história térmica). Após resfriamento sob nitrogênio a 200°C/min, faz-se um reaquecimento a taxa de 10°C/min cuja curva é utilizada na determinação dos pontos de transição.

A temperatura de cristalização no resfriamento (T_{c_r}) foi determinada após aquecimento da amostra a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 290°C e manutenção da temperatura por 10 min. As taxas de resfriamento empregadas foram : 5, 20, 40 e $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

No caso da cristalização isotérmica, o resfriamento é feito a $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura desejada ($140, 160, 170, 180$ e 200°C) e mantida para o acompanhamento da cristalização da amostra

5.4. Taxa de Permeação de Oxigênio

A medida da taxa de permeação em embalagens (garrafas), foi realizada em aparelhos com sensores coulométricos, produzidos segundo a norma ASTM 3985 [5.3].

O aparelho utilizado foi um OXTRAN 2/20 produzido pela MOCON e mantido em ambiente a $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$, com umidade relativa de $65 \pm 10\%$.

A taxa de permeação, no caso de garrafas, é dada por : volume (cm^3) de oxigênio permeado por dia/embalagem a uma pressão de 0,2 atm de oxigênio.

No caso de filmes, temos : volume de oxigênio (cm^3) por metro quadrado. dia / 1 atm de pressão de oxigênio.

O tempo para realização de uma medida em garrafas, é de cerca de 72 horas, gastos entre o acondicionamento das embalagens e a obtenção de permeação em estado estacionário.

No caso de filmes, o tempo gasto para o mesmo procedimento é de cerca de 24 horas.

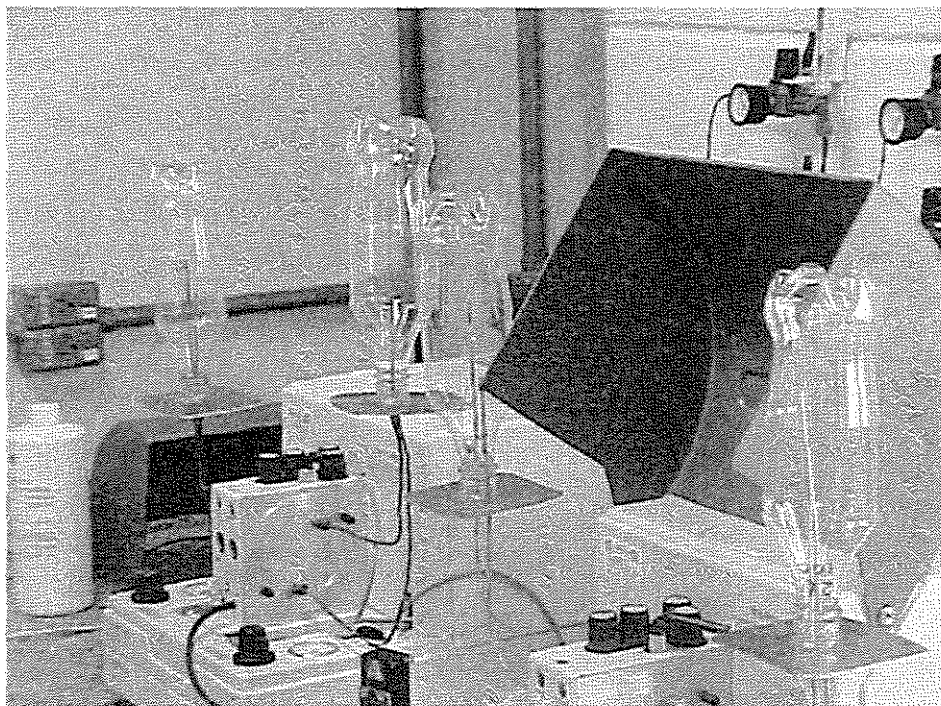


Figura 5.1 - Montagem das garrafas para medida da taxa de permeação ao oxigênio

5.5. Espessura de Garrafas

Medida realizada com um aparelho da marca MAGNA-MIKE 8500 que determina a espessura através de efeito eletromagnético (Hall) . Neste caso, é determinada a distância que separa duas bolas metálicas , das quais uma está fixa à extremidade de uma sonda móvel e outra está colocada no interior da garrafa que será analisada.

As medidas são feitas, deslizando-se lentamente a garrafa horizontalmente em contato com a sonda colocada verticalmente sobre sua base. A bola interior segue a sonda, delineando assim o perfil da garrafa.

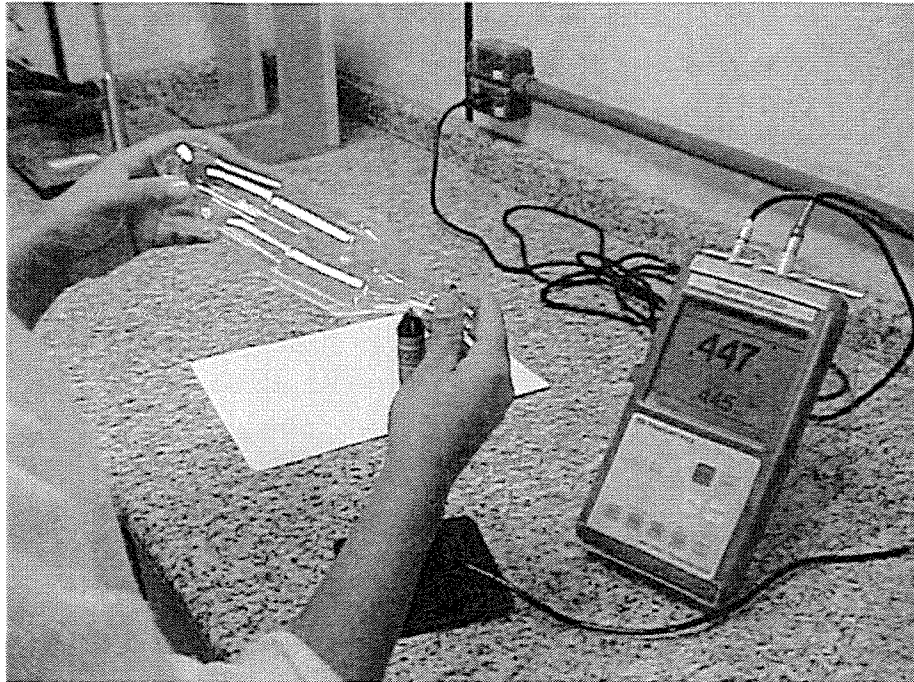


Figura 5.2 - Medida de espessura de uma garrafa - equipamento Magna-Mike 8500

5.6. Peso Molecular

A determinação do peso molecular foi feita através de viscosimetria .

A norma utilizada foi : “Viscosidade Intrínseca no Polímero Poliéster - MA-PD.12017” da Rhodia-ster [5.4].

Esta norma utiliza uma solução 4% de polímero em orto-clorofenol e como viscosímetro um CANNON FENSKE Tipo 300 . As medidas são realizadas a $25 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

Os valores obtidos de viscosidade intrínseca são numericamente iguais aos obtidos aplicando-se a norma ASTM D 4603-96 : “Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer” (5.5) . No caso desta norma, o solvente utilizado é uma mistura 60/40 (%peso) de fenol/1,1,2,2-tetra-cloro-etano e a temperatura de medida é $30,00 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ e viscosímetro CANNON UBBELOHDE tipo 1B.

5.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um aparelho da marca JEOL tipo JSM 5800LV.

Durante as análises, as amostras sofreram tratamento de metalização (ouro) sob vácuo de 0,1 mBar. Foi utilizada uma tensão de 20kV com distância canhão/amostra de 20,36mm.

Todas as amostras sofreram corte sob imersão em nitrogênio líquido, para garantir a manutenção da estrutura original.

5.8. Microscopia Óptica

Foi utilizado um microscópio óptico de transmissão e reflexão, marca Leitz com polarizador , acoplado a um sistema de monitor/impressora que permite tanto a visualização como a obtenção de fotos das amostras.

Esta técnica foi utilizada na análise das superfícies interna e externa das garrafas . As amostras analisadas, não sofreram qualquer tipo de tratamento.

5.9. Ensaio de Tração

Foram realizados em um equipamento INSTRON modelo 4401, com câmara de climatização acoplada , segundo a norma ASTM D 638M-84, para corpos de prova métricos.

O corpo de prova utilizado é do tipo M-I com 4 mm de espessura e 170 mm de comprimento (região central de 80 mm), injetados em uma máquina de injeção Romi.

As velocidades utilizadas foram : 5, 50 e 500 mm/minuto. As temperaturas utilizadas foram : -70, -30, 30, 50, 80 , 90, 100 e 120 °C. Para a obtenção das baixas temperaturas, utilizou-se nitrogênio líquido.

5.10. Densidade Absoluta

A determinação da densidade absoluta foi feita através de picnometria de hélio.

A densidade absoluta, também conhecida como real ou verdadeira, é obtida através de técnicas, nas quais o volume medido não leva em consideração a porosidade da amostra.

Até relativamente pouco tempo, a densidade absoluta era determinada, utilizando-se água ou outro líquido que esperava se, preenchesse os poros.

Atualmente , existem picnômetros de grande precisão baseados em diversos gases, sobretudo o Hélio, que permitem a medida da densidade absoluta de forma rápida e precisa [5.6].

A técnica consiste em calcular o volume da amostra pela diferença de pressão causada pela expansão do gás em uma câmara contendo a amostra e uma outra câmara sem amostra .

O equipamento utilizado foi um Ultrapycnometer tipo 1000 da Quantachrome.

A determinação da porosidade de uma amostra , é dada pela seguinte relação [5.6]:

$$\%Porosidade = \left[1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{ab}} \right] \times 100 \quad (5.2)$$

5.11. Porosimetria de Mercúrio

Técnica utilizada para análise dos poros existentes em uma amostra .

O mercúrio não molha a grande maioria das substâncias e não penetra em seus poros por capilaridade; assim sendo, ele deve ser forçado a entrar pelos poros do material . A entrada do líquido nos poros requer que as pressões aplicadas sejam inversamente proporcionais ao tamanho do orifício .

Quando o mercúrio está em contato com a abertura de um poro de secção circular, sua tensão superficial age sobre o perímetro do orifício. Portanto, a força com que o mercúrio resiste é igual a $-\pi D \gamma \cos\theta$, onde D é o diâmetro do poro, γ tensão superficial e θ o ângulo de contato.

Para poros circulares temos que :

$$D = -4\gamma \cos\theta / P$$

onde :

D = diâmetro do poro

γ = tensão superficial

θ = ângulo de contato

P = pressão aplicada

No caso de materiais que possuem poros entre placas, temos :

$$I. W = - 2 \gamma \cos \theta / P$$

onde :

W = largura entre placas

γ = tensão superficial

θ = ângulo de contato

P = pressão aplicada

Em vista disso, é possível determinar a área total dos poros , seu tamanho médio (diâmetro) e distribuição de tamanho (5.6) .

O equipamento utilizado nesta análise , foi um Poresizer modelo 9320 da Micromeritics que mede tamanho de poros de 360 μm a 0,006 μm como pressão máxima de 30.000 psi.

5.12. Espectroscopia de Radiação Infra-Vermelho com Transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia de radiação infravermelha, com reflexão interna múltipla, foi utilizada para caracterizar a conformação molecular *trans/gauche* existente nas cadeias do PET e determinar o grau de cristalização da região próxima à superfície.

O trabalho utilizado como referência foi publicado por Galli *et al.* em 1983 [5.7].

A existência de conformação *gauche* é dada pela banda próxima a 1337 cm^{-1} e a *trans*, pela banda próxima 1370 cm^{-1} . A divisão da área dos picos existentes nessas regiões, nos fornece o que os autores chamaram de *trans index*, que é uma medida da cristalinidade desenvolvida por orientação em PET.

O aparelho empregado foi um MIR/FTIR da Perkin Elmer, modelo 1600 com dispositivo para reflexão interna que utiliza um prisma de cristal de KRS-5.

Nesta técnica, a amostra é colocada em ambos os lados de um prisma. O feixe de radiação infravermelha penetra pelo prisma e por reflexões múltiplas analisa as duas amostras. O resultado obtido é um valor médio das duas amostras.

Foram analisadas tanto as paredes externas quanto as internas das embalagens no eixo longitudinal das garrafas.

5.13. Migração de Corantes

A técnica de migração de corantes foi criada para facilitar a visualização das regiões da embalagem onde a permeabilidade é maior ou menor. A

necessidade desta informação surge da natureza das medidas de permeabilidade realizadas em aparelhos tipo OXTRAN. Neste caso, a informação obtida é a permeabilidade da embalagem como um todo, ou seja, uma taxa de permeação média . Entretanto, não se pode garantir que a taxa de permeação é a mesma em toda a embalagem, devido a fatores como espessura da parede, orientação molecular, cristalinidade .

A técnica desenvolvida é bastante simples : uma composição de corantes é colocada no interior das embalagens . A concentração de corantes é tal que temos uma “condição de banho infinito”, ou seja, de concentração constante.

Várias formulações de corantes foram testadas mas somente uma delas apresentou um resultado interessante como identificadora de variabilidade estrutural.

Todos os corantes são colocados em água, na concentração de 0,1g/litro de água (banho de tingimento).

Para a visualização das diferenças estruturais, dois procedimentos foram adotados :

1. Tingimento Interno : neste caso, o banho de tingimento é colocado no interior das garrafas . As garrafas são colocadas em água a temperatura de 60°C por um tempo de 35 minutos.

2. Tingimento Externo : neste caso as garrafas são cheias com água e colocadas no banho de tingimento à 60°C por 35 minutos.

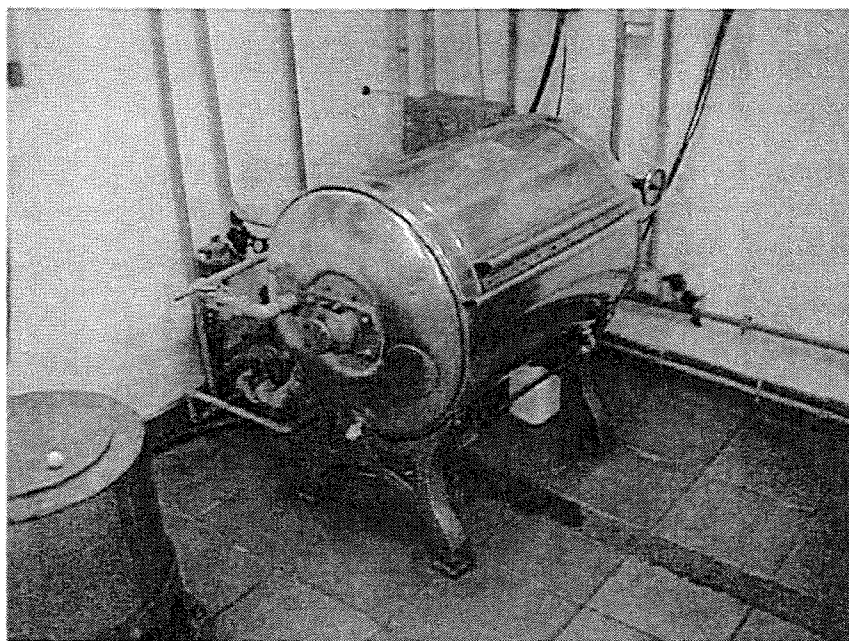


Figura 5.3 – Equipamento para Tingimento

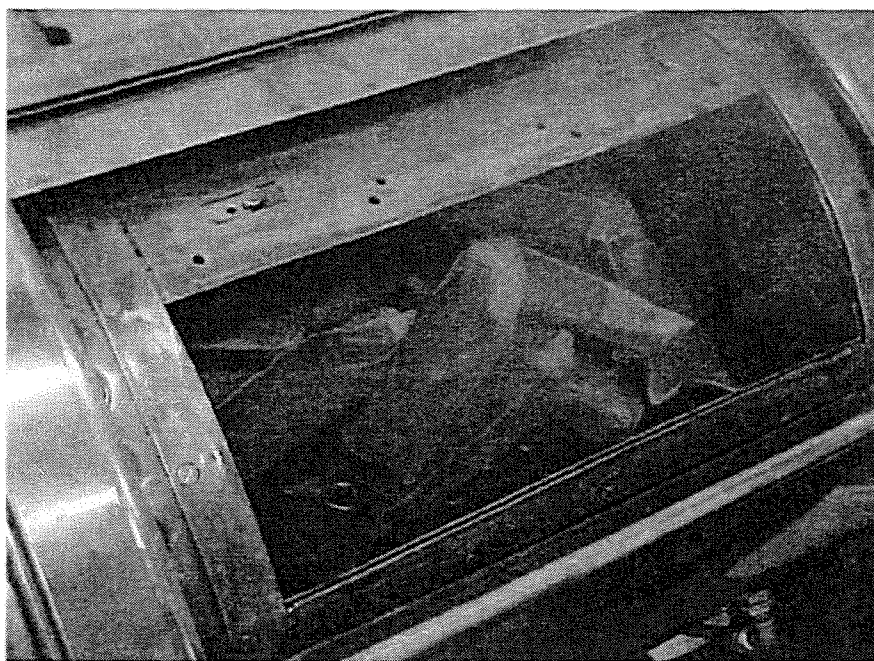


Figura 5.4 – Detalhe da colocação da amostras

A análise visual das garrafas tratadas, permite identificar as regiões mais e menos permeáveis das embalagens.

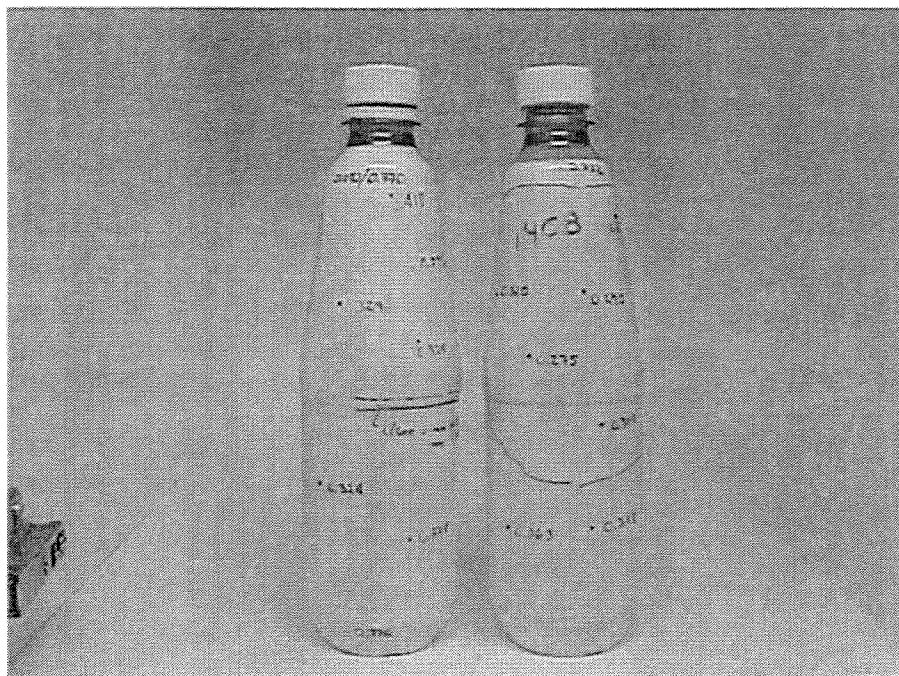


Figura 5.5 - Garrafas submetidas ao tingimento interno

5.14. Permeabilidade Localizada ao Oxigênio

A técnica de permeabilidade localizada (ao oxigênio), foi desenvolvida para evidenciar diferenças estruturais que levam a uma maior permeabilidade em determinadas regiões de uma embalagem .

Basicamente, é promovida uma reação de uma substância que ao reagir com o oxigênio sofre uma alteração na coloração.

Para garantir que a reação indique uma região bem determinada, ela ocorre em um meio de alta viscosidade : um gel inerte que adere à parede interna da embalagem.

Ao final de 24 a 48 horas, as regiões de coloração mais acentuadas são demarcadas como sendo às de maior permeabilidade ao oxigênio. Por outro lado, as regiões onde a cor não se desenvolveu são aquelas de menor permeabilidade.

As figuras 5.6 a 5.8 mostram uma sequência de testes realizados para testar a vedação promovida por uma tampa, e a distribuição de regiões mais e menos permeáveis em uma embalagem.

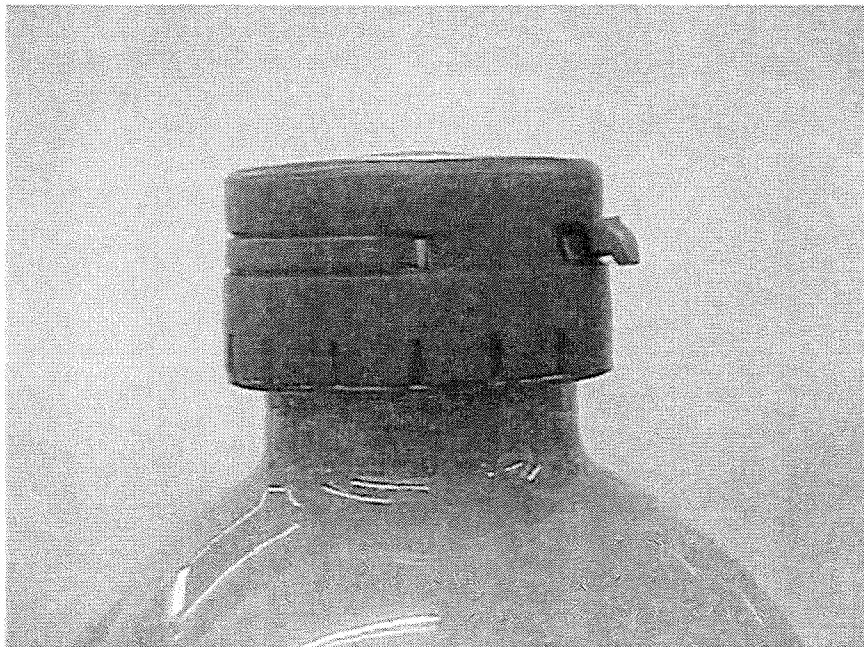


Figura 5.6 - Teste de tampa

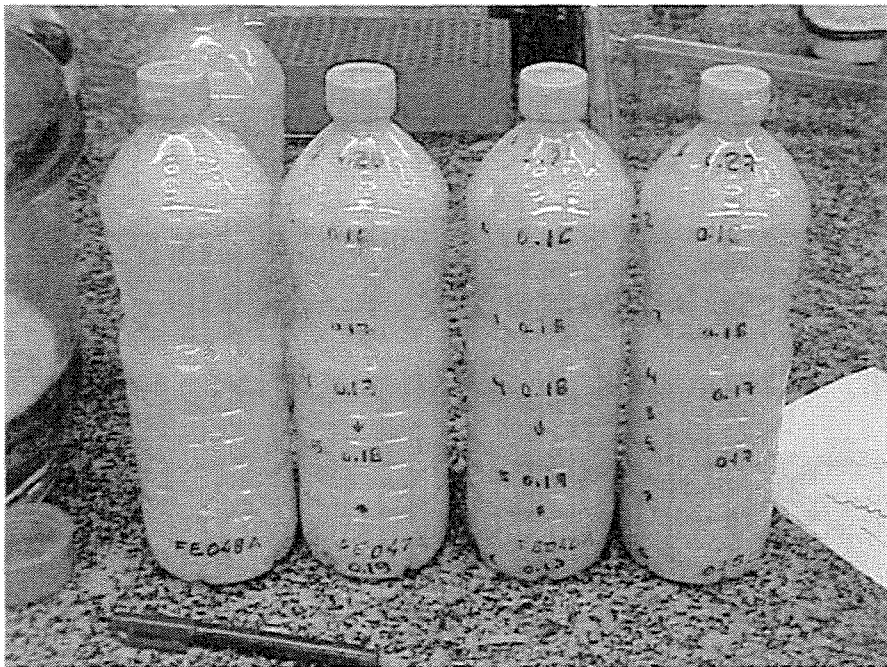


Figura 5.7 - Permeabilidade Localizada em Embalagem - inicial

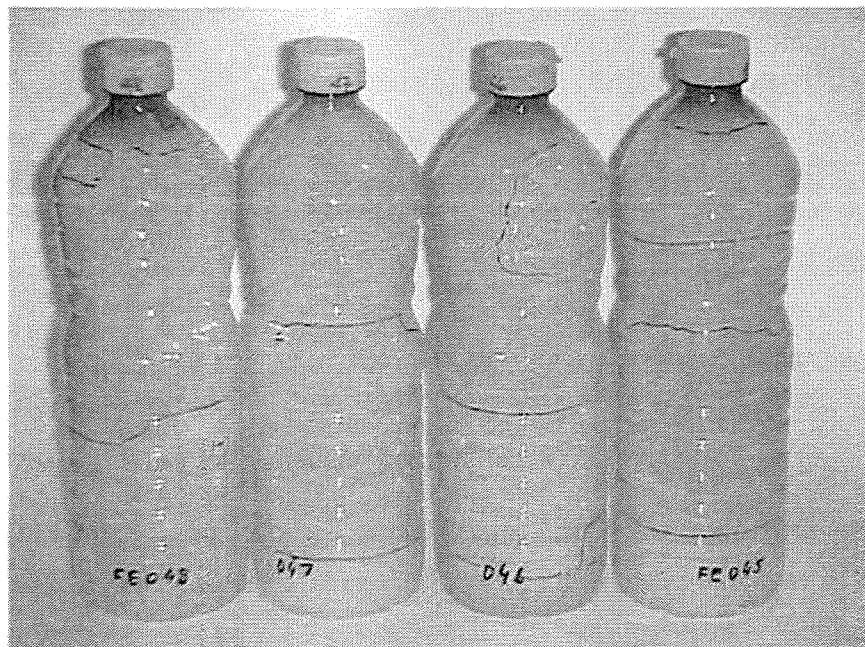


Figura 5.8 - Permeabilidade Localizada em Embalagem - final

6. Resultados e Discussões

Como variáveis temos duas classes : as variáveis resposta ou seja as que estão sendo analisadas geralmente as propriedades dos polímeros. Temos ainda, as variáveis independentes que são aquelas para as quais desejamos determinar e quantificar a influência sobre as propriedades dos polímeros. Em grande parte deste estudo trabalharemos com três variáveis independentes : peso molecular, teor de IPA e teor de DEG.

Visando a melhor compreensão dos dados e à determinação da importância real relativa de cada variável, em todas as análises de quantificação realizadas neste trabalho, foi adotado como critério a padronização de variáveis.

Desta forma, todos os coeficientes determinados referem-se à padronização adotada para cada variável.

Em todos os casos utilizamos o seguinte critério [6.1]:

$$V_n = \left(\frac{X - \bar{V}}{S_v} \right) \quad (6.1)$$

onde , para cada conjunto de valores :

V_n = Variável padronizada (que será utilizada nos cálculos)

X = Valor real da variável

$\bar{V}$ = Média dos valores do conjunto (para dada variável)

S_v = Desvio Padrão dos valores do conjunto (para dada variável)

Assim sendo, para um dado modelo estatístico/matemático, o coeficiente de uma variável independente corresponde exatamente ao seu peso relativo em comparação com as demais variáveis independentes.

Para compreender a resolução dos modelos, devemos salientar alguns pontos :

1. O sinal do coeficiente da variável indica sua influência sobre a variável resposta analisada. Um coeficiente positivo indica que a variável resposta aumenta quando a variável independente também aumenta . Um sinal negativo indica o inverso.

2. A análise da contribuição de cada variável independente não é tão simples, quando temos efeitos quadráticos e ou interações entre variáveis. Para podermos melhor visualizar estas situações, utilizaremos gráficos 3D e cortes planares destes gráficos 2D.

3. Serão utilizados ainda, gráficos de perturbação . Neste caso, fixamos 2 variáveis independentes (no geral as mais influentes e vemos como as demais variáveis respondem). Explicações adicionais serão dadas ao longo do texto.

4. Além da lógica e da fenomenologia envolvida, foram adotados dois critérios clássicos para escolha da validade de um modelo: o coeficiente de correlação ajustado (R^2Q) , que vem a ser o quadrado do coeficiente de correlação linear e a significância estatística P.

Modelos com $R^2Q > 75\%$ são considerados como representativos . Ao mesmo tempo, somente as variáveis independentes com $P < 0,05$ podem ser consideradas como “significativamente” importantes para o fenômeno analisado, por garantirmos que existe uma probabilidade de acerto na escolha dessa variável de no mínimo 95%. Quanto menor o valor de P , maior a probabilidade de acerto. Para as análises estatísticas, foram utilizados os seguintes programas:

Excell® 2000 (Microsoft), Design-Expert 5® (Stat-Ease Inc., v 5.0.8) e Minitab® 11 (Minitab Inc. release 11.12).

Os modelos tornam-se assim poderosas ferramentas de análise do comportamento/propriedade que está sendo objeto de estudo [6.1, 6.2].

Tabela 6.1 – Padronização Adotada

	Mn	IPA	DEG		Mnn	IPAn	DI
	29402	1,71	3,17		0,28	-0,31	-0
	29728	1,71	3,17		0,38	-0,31	-0
	24710	1,82	3,21		-1,08	-0,19	-0
	28200	1,82	3,21		-0,06	-0,19	-0
	33076	1,82	3,21		1,35	-0,19	-0
	24933	1,14	6,15		-1,02	-0,89	1
	29867	1,14	6,15		0,42	-0,89	1
	31227	1,14	6,15		0,82	-0,89	1
	25741	3,41	6,42		-0,78	1,43	1
	31368	3,41	6,42		0,86	1,43	1
	23424	1,08	2,96		-1,45	-0,95	-0
	32314	1,08	2,96		1,13	-0,95	-0
	22896	3,46	3,10		-1,61	1,48	-0
	31039	3,46	3,10		0,76	1,48	-0
média	28423	2,01	4,24				
S	3438	0,98	1,56				

6.1. Caracterização Térmica de Terpolímeros PET

As propriedades térmicas dos terpolímeros poliéster estudados estão resumidas na tabela 6.2 abaixo.

Tabela 6.2 – Propriedades e características dos polímeros analisados

Polímero	Mn(g/mol)	IPA(%)	DEG(%)	Tg(°C)	Tm(°C)	Tc (°C)
1	29402	1,71	3,17	78,82	242,24	170,31
2	29728	1,71	3,17	78,36	241,07	170,62
3	24710	1,82	3,21	78,17	243,24	163,22
4	28200	1,82	3,21	78,06	241,53	166,05
5	33076	1,82	3,21	78,35	240,33	171,12
6	24933	1,14	6,15	75,13	238,57	157,94
7	29867	1,14	6,15	75,29	237,36	163,33
8	31227	1,14	6,15	75,20	236,12	163,96
9	25741	3,41	6,42	74,03	232,50	165,05
10	31368	3,41	6,42	74,15	229,16	171,31
11	23424	1,08	2,96	78,70	246,20	157,86
12	32314	1,08	2,96	78,98	243,01	167,55
13	22896	3,46	3,1	77,65	240,56	162,66
14	31039	3,46	3,1	78,28	234,27	176,64

IPA = % peso; DEG = % mol

6.1.1. Transição Vítrea

Conforme esperado, a transição vítrea (Tg) é perfeitamente relacionada com a composição dos polímeros analisados. A variável mais influente é o teor do co-monômero di-etileno glicol (DEG).

O DEG age como um poderoso agente de flexibilização molecular constituindo-se no grande responsável pelo abaixamento da temperatura de transição vítrea.

Sua importância é 10 vezes maior que a do peso molecular (Mn) e 6 vezes maior que a do teor de ácido iso-ftálico (IPA).

Tabela 6.3– Modelo Temperatura de Transição Vítrea (Tg)

RESUMO DOS RESULTADOS : Transição Vítrea f(Mn, IPA, DEG)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	1,00				
R-Quadrado	0,99				
R-Q ajustado	0,99				
Erro padrão	0,18				
Observações	14				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	3,00	44,52	14,84	440,10	6,48E-11
Resíduo	10,00	0,34	0,03		
Total	13,00	44,85			
	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	
Interseção	77,087	0,049	1570,751	0,000	
Mnn	0,124	0,051	2,425	0,036	
IPAn	-0,311	0,051	-6,035	0,000	
DEGn	-1,798	0,051	-35,238	0,000	

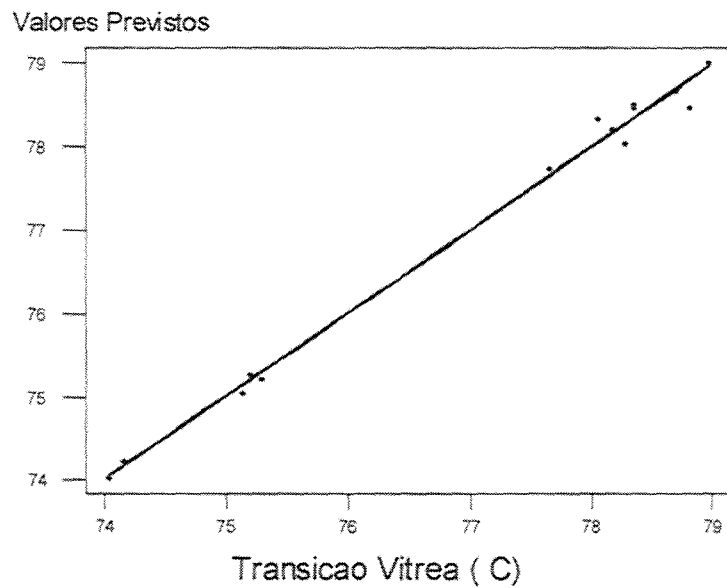


Figura 6.1 – Ajuste do modelo para Tg

6.1.2. Temperatura de Fusão

Tabela 6.4 – Modelo Temperatura de Fusão

RESUMO DOS RESULTADOS : Temperatura de Fusão f(Mn, IPA, DEG)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,989				
R-Quadrado	0,977				
R-Q. ajustado	0,971				
Erro padrão	0,801				
Observações	14,000				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	3	277,47924	92,4930801	144,071763	1,5856E-08
Resíduo	10	6,41993114	0,64199311		
Total	13	283,899171			
	Coefficientes Erro padrão Stat t valor-P				
Interseção	239,027	0,214	1116,196	8,20E-27	
Mnn	-1,596	0,224	-7,136	3,16E-05	
IPAn	-2,831	0,225	-12,602	1,84E-07	
DEGn	-3,143	0,223	-14,119	6,25E-08	

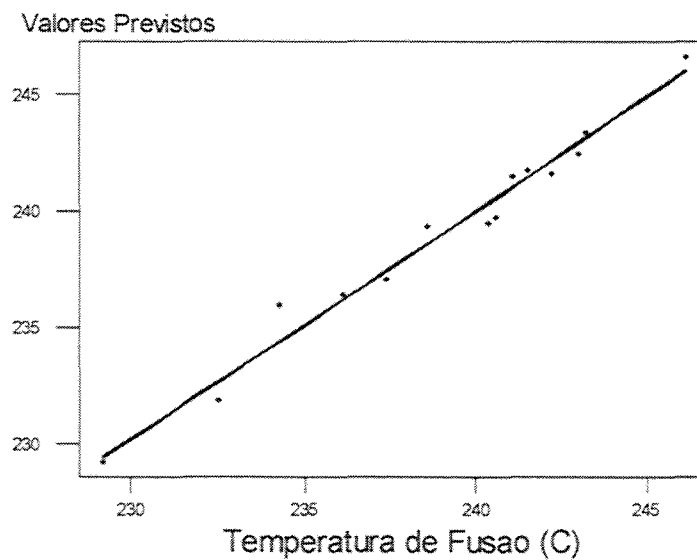


Figura 6.2 – Ajuste do modelo para temperatura de fusão

O DEG também é a variável de maior importância na redução da temperatura de fusão, embora com importância relativa menor que no caso da transição vítrea.

Segundo Jog [6.3], a inclusão do DEG não altera os parâmetros cristalinos das células unitárias do PET, o que seria uma indicação de que o DEG não faria parte desta estrutura e, portanto, ele estaria concentrado nas regiões amorfas.

Entretanto, o próprio autor infere que tal redução no ponto de fusão, só pode ser consequência de sua presença nos cristais, ainda que em quantidades extremamente pequenas.

6.1.3. Cinética de Cristalização de Copolímeros PET

6.1.3.1. Temperatura de Cristalização no Aquecimento (T_{c_a})

Quanto maior o valor da temperatura de cristalização durante o aquecimento do material a uma dada taxa, maior é a dificuldade que ele terá para cristalizar. Analisando a (T_{c_a}), temos uma forte indicação do efeito dos comonômeros sobre o movimento e a interação das cadeias macromoleculares do PET acima da temperatura de transição vítrea.

Como o DEG diminui a temperatura de transição vítrea, por ser um flexibilizante de cadeia, seria também um potencial agente de cristalização.

Contudo, o DEG é utilizado amplamente como uma forma de, quebrar a regularidade na cadeia do PET e inibir a cristalização quando ela ocorre a partir do material fundido [6.3, 6.4].

Turi, Khanna e Bander [6.5] estudaram a cristalização do material durante o aquecimento e chegaram à conclusão, de que o teor de DEG não tem relação com a temperatura de cristalização no aquecimento (T_{c_a}) em teores de 3 e 10% (molar).

Não é o que vemos no presente estudo. Aparentemente, o DEG se comporta de forma diferente dependendo da composição do polímero.

Os dados da tabela 6.5, mostram que são dois os inibidores de cristalização : o IPA e o peso molecular. O aumento do peso molecular e/ou do teor de IPA, aumenta a temperatura de cristalização durante o aquecimento ou seja : inibe a cristalização e são estas variáveis que controlam o processo (vide os seus respectivos coeficientes).

Para que ocorra a cristalização, é preciso que exista flexibilidade de cadeia nos polímeros estudados, pois na presença de IPA, o DEG age como um fator de diminuição da temperatura de cristalização, ao contrario do visto em [6.5]. No entanto, a flexibilização provocada pelo DEG é insuficiente para dominar o processo de cristalização no aquecimento.

Embora o DEG aja no sentido de diminuir a temperatura de cristalização, os fatores que controlam a rigidez molecular, o Mn e o IPA, são os mais importantes. O peso molecular é o principal controlador do processo de cristalização a partir do material sólido.

Turi, Khana e Bander [6.5] criaram o conceito de cristalizabilidade de um polímero. Para medi-la, sugeriram que se medisse a diferença entre a temperatura de cristalização no aquecimento e a temperatura de transição vítrea.

A adoção desse critério , é bastante lógica : a diferença de temperaturas, representa a região onde os seguimentos das moléculas começam a ter um movimento até o ponto onde podemos considerar que a cristalização propriamente dita ocorre.

Na tabela 6.6 , temos estes valores para os polímeros estudados

Tabela 6.5 – Modelo de Temperatura de Cristalização no Aquecimento

RESUMO DOS RESULTADOS : Temperatura de Cristalização no Aquecimento f (Mn, IPA, DEG)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,96				
R-Quadrado	0,92				
R-Q ajustado	0,89				
Erro padrão	1,76				
Observações	14				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	3	340,206756	113,402252	36,4602117	1,0767E-05
Resíduo	10	31,1030153	3,11030153		
Total	13	371,309771			
	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	
Interseção	166,247	0,471	352,706	8,26E-22	
Mnn	4,278	0,492	8,689	5,67E-06	
IPAn	2,978	0,494	6,024	1,28E-04	
DEGn	-1,745	0,490	-3,561	5,17E-03	

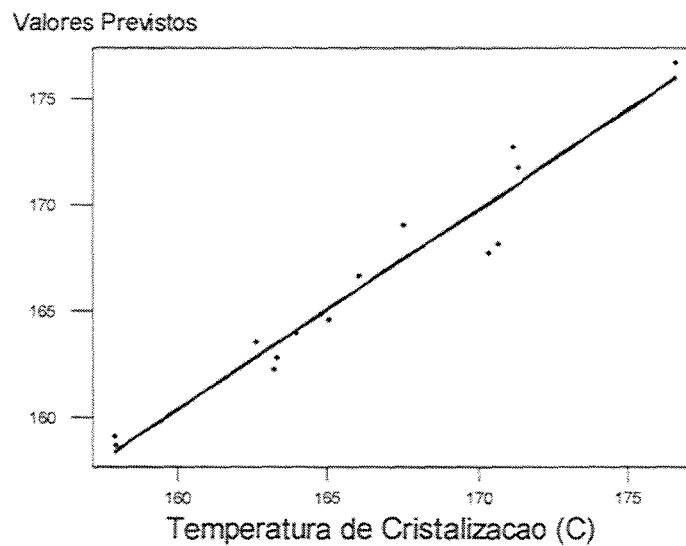


Figura 6.3 – Ajuste do modelo para temperatura de cristalização no aquecimento

Tabela 6.6 – Cristalizabilidade (°C)

polimero	Tc-Tg
1	91,49
2	92,26
3	85,05
4	87,99
5	92,77
6	82,81
7	88,04
8	88,76
9	91,02
10	97,16
11	79,16
12	88,57
13	85,01
14	98,36

Tabela 6.7 – Modelo para cristalizabilidade

RESUMO DOS RESULTADOS : Delta (Tc aq. - Tg) f (Mn e IPA)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,96				
R-Quadrado	0,92				
R- Q ajust	0,91				
Erro padrão	1,59				
Observações	14				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de signif
Regressão	2	329,850156	164,925078	65,0573488	8,0355E-07
Resíduo	11	27,8857945	2,53507222		
Total	13	357,73595			
	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	
Interseção	89,16	0,43	209,53	0,00	
Mnn	4,16	0,44	9,37	0,00	
IPAn	3,29	0,45	7,40	0,00	

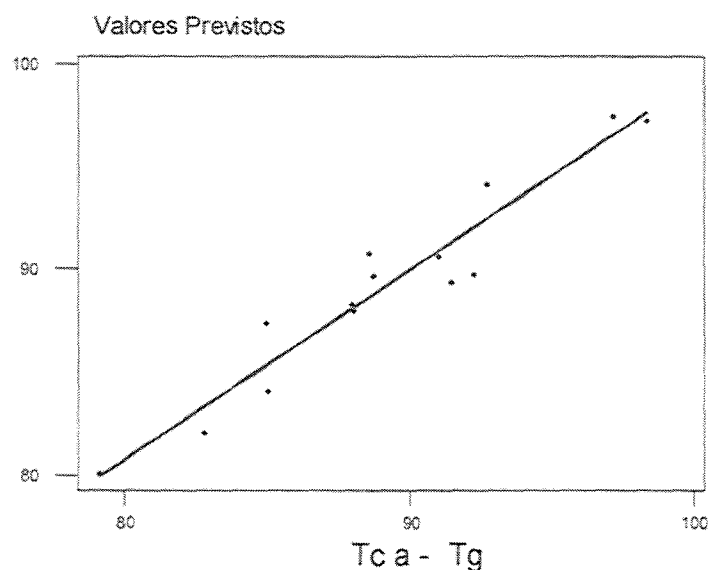


Figura 6.4 – Ajuste do modelo de cristalizabilidade

Como podemos ver , por este critério o DEG não participa do processo de cristalização. Ou seja o $\Delta T = (T_{c_a}) - T_g$ é determinado de forma consistente, pelo peso molecular e pelo teor de IPA.

Como mais uma vez, este não foi o resultado verificado em [6.5], onde um aumento do teor de DEG acarretava um aumento do ΔT , fica evidente a interação, ou melhor, a mudança de comportamento das moléculas que contêm DEG, de acordo com sua formulação. Dentro dos teores de comonômeros e faixa de pesos moleculares estudados, o DEG apresenta uma interação muito forte com o IPA, que acaba por alterar o seu comportamento durante a cristalização do PET. Tal fato, muito interessante, passou despercebido nos trabalhos publicados até o momento, pois poucas formulações foram estudadas simultaneamente, e, no geral a ênfase era dada a um comonômero específico e não à interação entre eles.

A análise acima, tem implicações do ponto de vista do processo de sopro.

Para a produção de uma garrafa, a preforma deve ser aquecida e dependendo do tamanho e do peso da preforma, o tempo de aquecimento pode ser bastante longo.

Esse aquecimento, no entanto, deve ser tal, que não provoque a cristalização, já que levaria à perda de propriedades na embalagem. Assim, o DEG deve ser evitado em presença de IPA, uma vez que promove a cristalização do polímero.

6.1.3.2. Temperatura de Cristalização no Resfriamento (T_c)

A quantificação do comportamento de cristalização durante o resfriamento, a partir do material em seu estado fundido, tem aplicação imediata na compreensão da obtenção de preformas.

A taxa de resfriamento e a composição do polímero devem ser tais, que garantam o menor nível de cristalinidade no polímero pós-processado.

O uso de várias taxas de resfriamento permite quantificar a cinética de cristalização determinando-se a energia de ativação do processo, segundo procedimento desenvolvido por Kissinger [6.6].

Para compreender tal fenômeno, foram utilizadas várias taxas de resfriamento: 5, 20, 40 e 60 °C/minuto. Estas taxas foram escolhidas por ser o limite, no qual é possível detectar o pico de cristalização nos polímeros estudados. Em um processo industrial de confecção de preformas, as taxas de resfriamento empregadas giram em torno de 200 a 400°C/minuto.

À medida que aumenta a taxa de resfriamento, ocorre aumento no grau de super-resfriamento do polímero. A temperatura de cristalização torna-se cada

vez mais baixa, uma vez que as cadeias moleculares têm cada vez mais dificuldade de movimentação para que a cristalização ocorra.

Mesmo assim, até a altíssimas taxas de resfriamento, a cristalização não deixa de ocorrer. Calleja *et al.* [6.7] obtiveram cerca de 3% de cristalinidade, para PET com $M_n = 18.000$ g/mol a uma taxa de $7500^\circ\text{C}/\text{min}$.

As temperaturas determinadas experimentalmente, são mostradas na tabela 6.8.

A resolução do modelo está na tabela 6.9.

A principal variável na determinação da temperatura de cristalização a partir do fundido é a própria taxa de resfriamento. Sua importância ante à composição do polímero é muito grande. As variáveis M_n , IPA e DEG, nos níveis estudados, pouco influenciam se comparadas com a taxa.

É claro, que esta afirmação é relativa à variação da taxa, pois, com uma taxa de resfriamento fixa, as variáveis de composição é que dominam o processo e, neste caso, o DEG é o principal responsável pelo abaixamento da T_{c_r} , seguido da IPA e com menor importância o peso molecular.

O comportamento de cristalização fica cada vez mais parecido à medida que a taxa de cristalização aumenta. A queda na (T_{c_r}) é exponencial.

Se compararmos os valores extremos para (T_{c_r}) para $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e para $60^\circ\text{C}/\text{min}$, vemos a diferença existente entre os polímeros cair de $32,7$ para $11,5^\circ\text{C}$.

Mas os polímeros, nos quais a temperatura de cristalização mais se modifica, são aqueles que possuem uma alta temperatura de cristalização, ou seja, aqueles que cristalizam mais facilmente.

Assim, por exemplo, o polímero 11 que cristaliza a $192,6^\circ\text{C}$ ($5^\circ\text{C}/\text{min}$) e que é um polímero altamente cristalizável, passa a cristalizar a $145,1^\circ\text{C}$ ($60^\circ\text{C}/\text{min}$) ou seja: uma redução de $47,5^\circ\text{C}$. Para um polímero com menor tendência à cristalização, caso do polímero 10, a redução é de $159,9^\circ\text{C}$ para $145,1^\circ\text{C}$ ou seja, somente $14,8^\circ\text{C}$.

Tabela 6.8 - Temperatura de Cristalização em função da taxa de resfriamento

polimero	Taxa de Resfriamento (K/minuto)			
	5	20	40	60
1	178,8	161,7	154,0	145,4
2	177,9	160,1	151,1	146,8
3	187,2	161,7	150,1	147,3
4	175,8	157,3	152,1	144,9
5	178,8	159,2	150,2	145,7
6	176,3	158,9	147,9	143,3
7	172,2	154,8	147,7	142,8
8	170,9	153,6	147,7	140,4
9	169,0	155,2	147,5	135,8
10	159,9	152,2	143,4	145,1
11	192,6	168,9	155,5	145,1
12	183,0	161,8	151,7	145,1
13	176,7	159,6	149,9	145,9
14	170,7	151,8	149,7	144,7

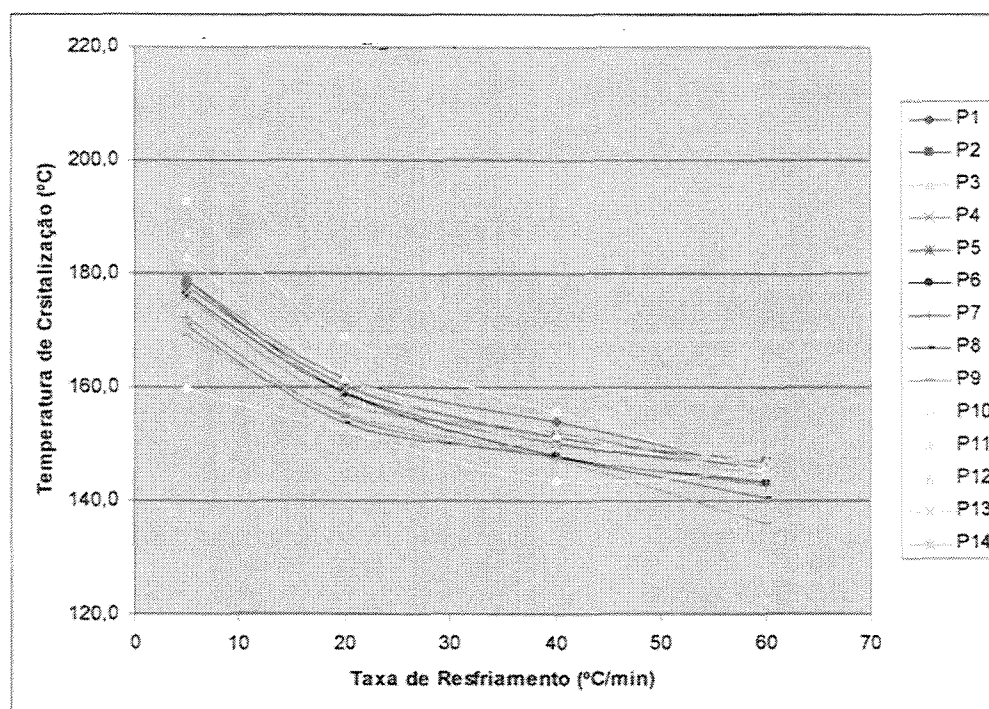


Figura 6.5 – Redução da temperatura de cristalização com o aumento da taxa de resfriamento

Tabela 6.9 – Modelo Temperatura de Cristalização durante Resfriamento

RESUMO DOS RESULTADOS : Tc Resfriamento f (Mn, IPA, Deg e Tx)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,98				
R-Quadrado	0,96				
R-Q ajust	0,95				
Erro padrão	2,82				
Observações	56				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	8	9299,15	1162,3938	146,6315	1,43E-30
Resíduo	47	372,5838	7,9273148		
Total	55	9671,734			
Coeficiente Erro padrão Stat t valor-P					
Interseção	152,55	0,621	245,742	0,000	
Mnn	-1,56	0,393	-3,979	0,000	
IPAn	-2,10	0,395	-5,331	0,000	
DEGn	-2,95	0,391	-7,533	0,000	
Tx	-12,42	0,388	-32,023	0,000	
TxMn	1,42	0,396	3,575	0,001	
TxIPA	1,55	0,398	3,887	0,000	
TxDEG	0,95	0,394	2,408	0,020	
Tx2	4,89	0,503	9,718	0,000	

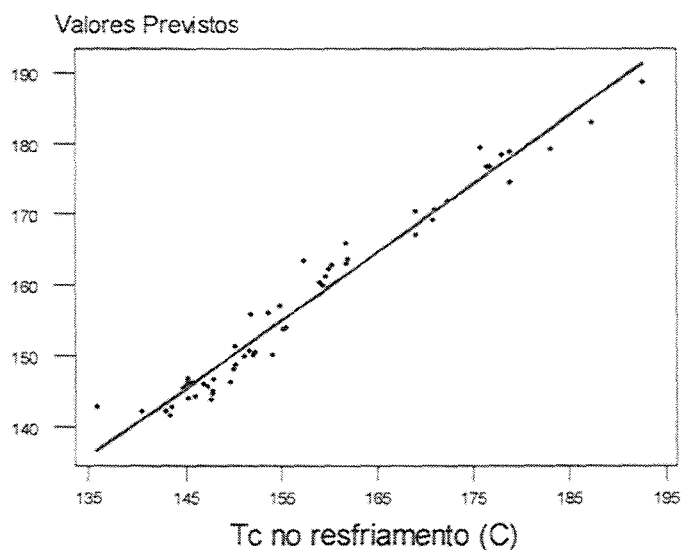


Figura 6.6 - Ajuste do modelo para a temperatura de cristalização durante o resfriamento

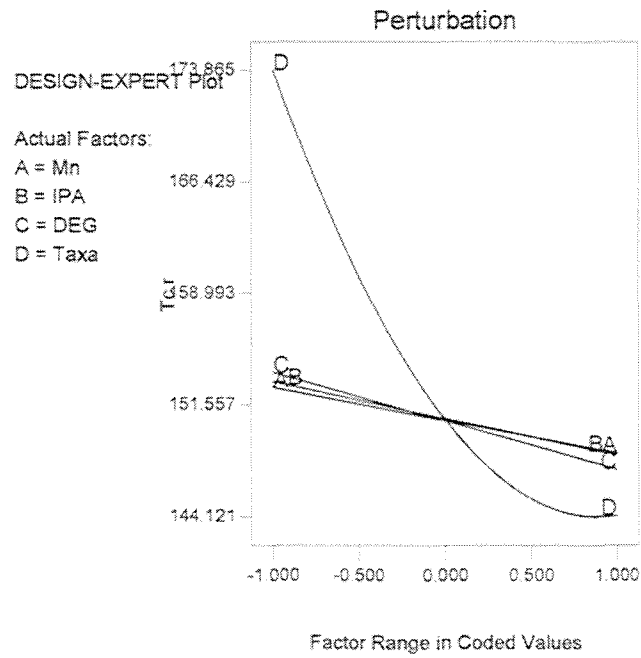


Figura 6.7 – Efeito das variáveis independentes sobre a (tc_r)

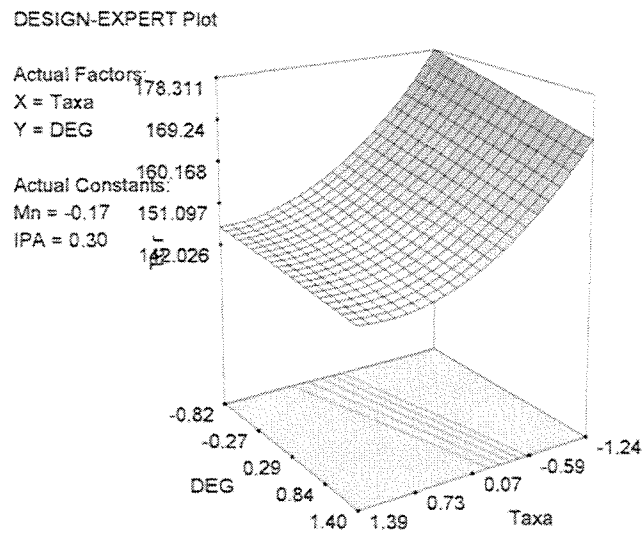


Figura 6.8 - Gráfico 3D mostrando a influência de Taxa de resfriamento e teor de DEG.

Embora a diferença entre as ($T_{c,r}$) dos polímeros diminua, os 11,5°C existentes a 60°C/min são significativos como diferenciador entre polímeros.

6.1.3.3. Cálculo da Energia de Ativação de Cristalização a partir do Fundido

A determinação da energia de ativação de cristalização para copolímeros PET, é de extrema importância, uma vez que rege o processo de injeção, a partir do qual são obtidas as preformas. A informação sobre como a composição influencia na Energia de Ativação do processo não é disponível na literatura.

Em um processo de injeção, o polímero é fundido, sob cisalhamento, em temperaturas entre 30 e 50°C superiores àquela do seu ponto de fusão. Essa prática, visa a:

1. Garantir uma viscosidade do fundido, baixa o suficiente, para o processamento do material a altas taxas de cisalhamento.
2. Garantir que núcleos cristalinos foram destruídos e assim evitar um processo de cristalização descontrolado ao longo do comprimento da preforma.

O cálculo da energia de ativação de cristalização para copolímeros PET, nunca foi realizado de forma tão completa como no presente trabalho. Tal fato, se deve a fatores já relacionados que vão desde a dificuldade de obtenção dos copolímeros, até a necessidade de um grande número de amostras, para que seja possível o equacionamento do problema.

A estratégia adotada, foi a da utilização da relação de Kissinger [6.6] para descrever o comportamento de cristalização do material sob regime transiente de temperatura . Esta abordagem foi adotada por Lee *et al.* [6.2] no estudo de alguns copolímeros PET tereftálico/iso-ftálico [6.20].

Na injeção do polímero, o material fundido, que se encontra a uma temperatura entre 270 e 290°C, é injetado em um molde mantido a 4°C.

O resfriamento do material ocorre em 20 segundos . O resfriamento é feito a até 400°C/minuto.

Embora tais taxas obtidas sejam extremamente altas, pode ocorrer mesmo assim, regiões onde a cristalização esferulítica ocorre, o que pode ser notado como uma névoa esbranquiçada, geralmente na região próxima do ponto de injeção.

O que buscamos a partir do estudo, é a determinação da função que liga a energia de ativação para cristalização não-isotérmica à composição dos terpolímeros PET.

Segundo Kissinger [6.1], para qualquer material a cinética de cristalização não-isotérmica pode ser dada pela equação :

$$\frac{d(\ln(C/Tp))}{d(1/Tp)} = \frac{-Ea}{R} \quad (6.2)$$

onde :

C = taxa de resfriamento (K/minuto)

Tp = temperatura do pico de cristalização para uma dada taxa de resfriamento (K)

R = constante universal dos gases (8,3144 joules)

Ea = energia de ativação para o processo (kJ/mol)

Os valores dos picos de cristalização estão na tabela 6.1 abaixo no texto.
Com a aplicação da relação de Kissinger, temos o cálculo da Energia de Ativação para Cristalização não-isotérmica.

Tabela 6.10 – Energia de Ativação para Cristalização
Não-Isotérmica

polímero	Ea (kJ/mol)
1	127,4
2	132,3
3	103,6
4	124,5
5	136,3
6	122,7
7	137,9
8	144,3
9	121,4
10	194,8
11	101,4
12	111,8
13	132,1
14	153,2

De forma geral, podemos ver que existem dois pontos extremos : os polímeros 10 e 11.

O polímero 10, com Mn de 31.368 g/mol, pode ser considerado de alto peso molecular. Além disso, possui “altos” teores, tanto de IPA (3,41%) como de DEG (6,42%) .

O polímero 11 , é por assim dizer o seu oposto : baixos teores de IPA (1,08%) e DEG (2,96%) , associados à um baixo peso molecular : Mn = 23.424g/mol.

Os demais polímeros situam-se de forma intermediária entre os dois extremos.

A análise dos resultados de $E_a = f(M_n, IPA, DEG)$, nos leva ao seguinte resultado :

Tabela 6.11 - Modelo para Energia de Ativação de Cristalização

RESUMO DOS RESULTADOS : Energia de Ativação $f(M_n, IPA, DEG)$					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,92				
R-Quadrado	0,84				
R- Q ajust	0,77				
Erro padrão	11,10				
Observações	14				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	4	5913,50706	1478,37676	11,9940653	0,00118503
Resíduo	9	1109,33121	123,259023		
Total	13	7022,83826			
	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	
Interseção	131,204	2,972	44,149	0,000	
Mnn	14,969	3,206	4,669	0,001	
IPAn	12,262	3,115	3,937	0,003	
DEGn	8,462	3,086	2,742	0,023	
MnDEG	8,879	3,504	2,534	0,032	

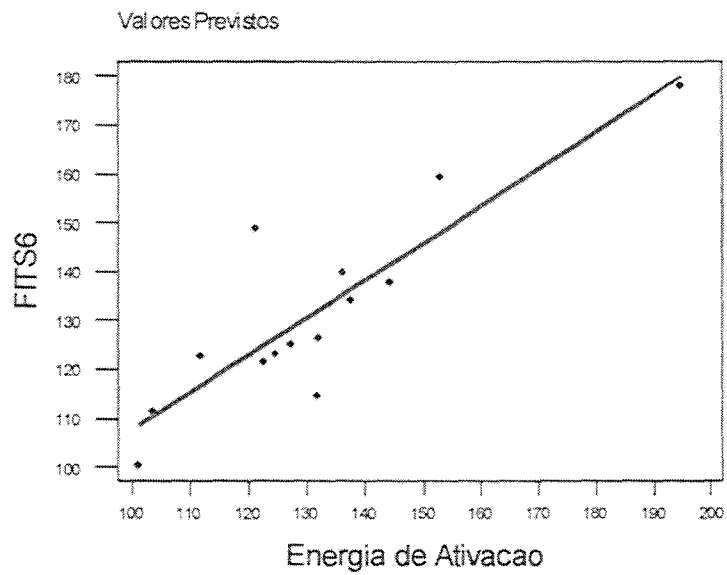


Figura 6.9– Ajuste do modelo para energia de ativação para cristalização

DESIGN-EXPERT Plot

Actual Factors:

X = Mn

Y = IPA

Actual Constants:

DEG = 0.19

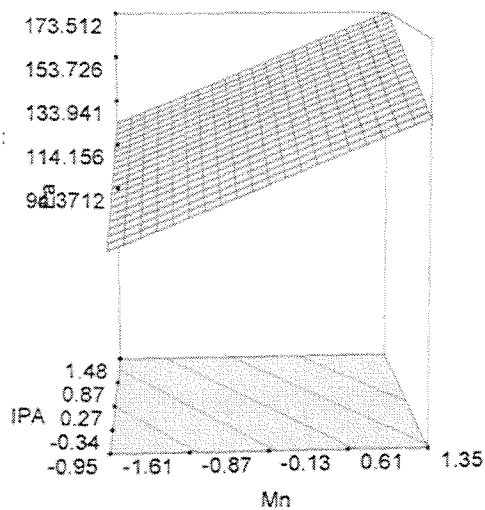


Figura 6.10 – Gráfico 3D - Modelo Energia de Ativação . O valor padronizado é o nível central para todas as variáveis

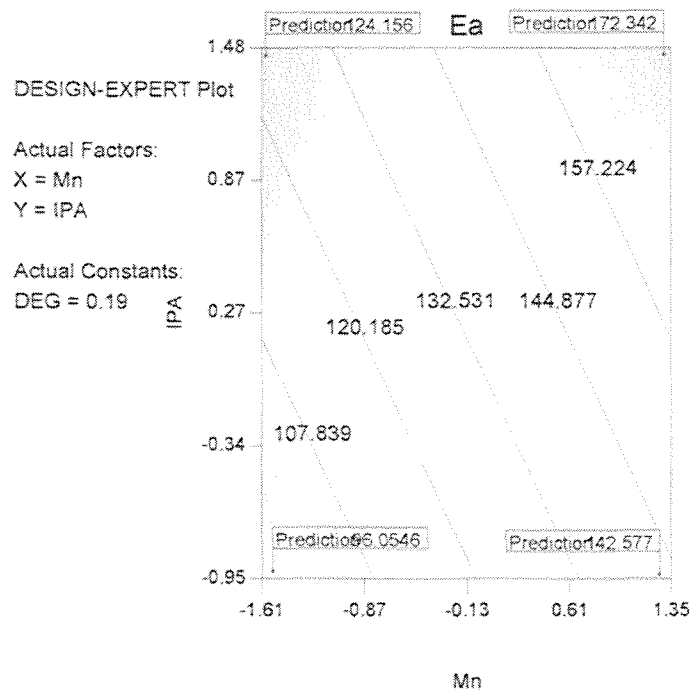


Figura 6.11 – Gráfico 2D – Idem figura 6.10

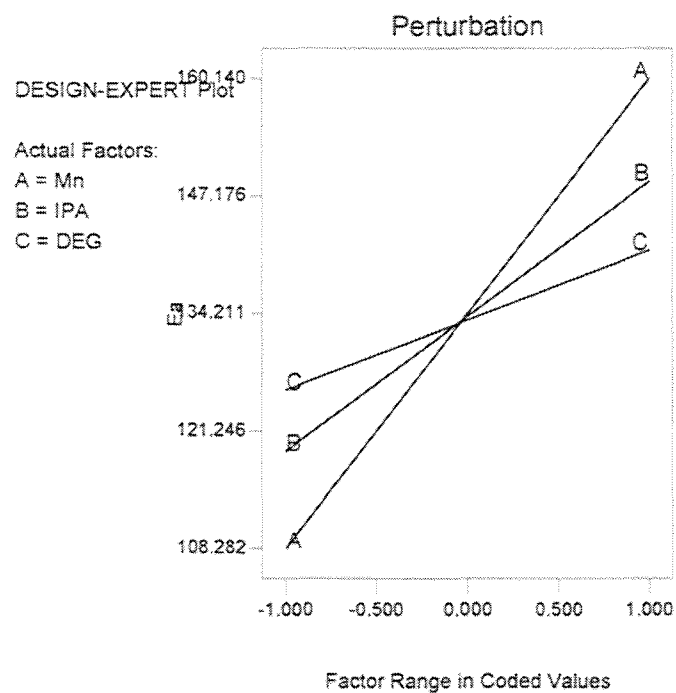


Figura 6.12 - Gráfico de perturbação - Modelo Energia de Ativação .
Todas as variáveis em seu nível central

DESIGN-EXPERT Plot

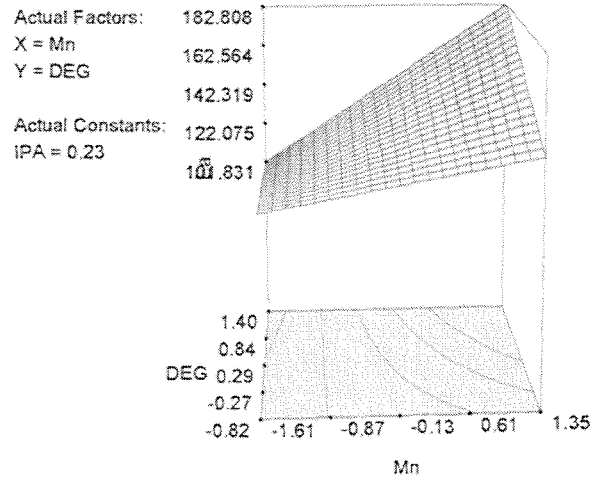


Figura 6.13 – Gráfico 3D – Variáveis em seu níveis de padronização central.

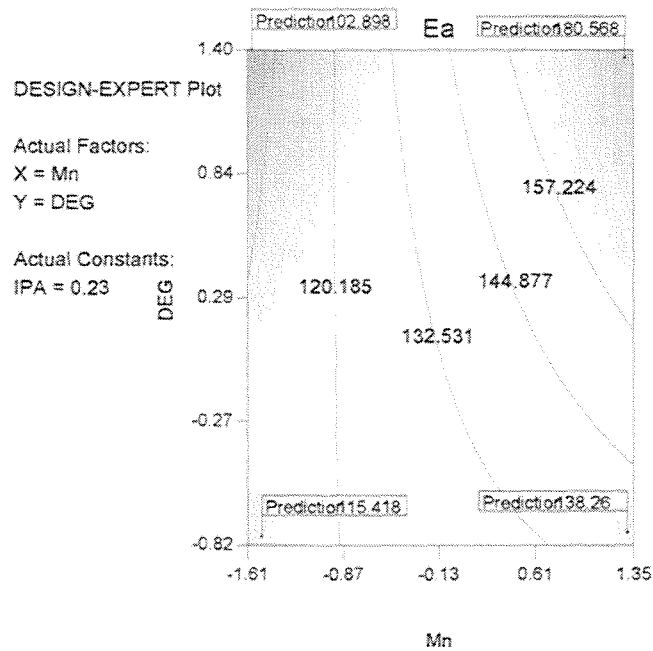


Figura 6.14 – Gráfico 2D - Idem figura 6.12

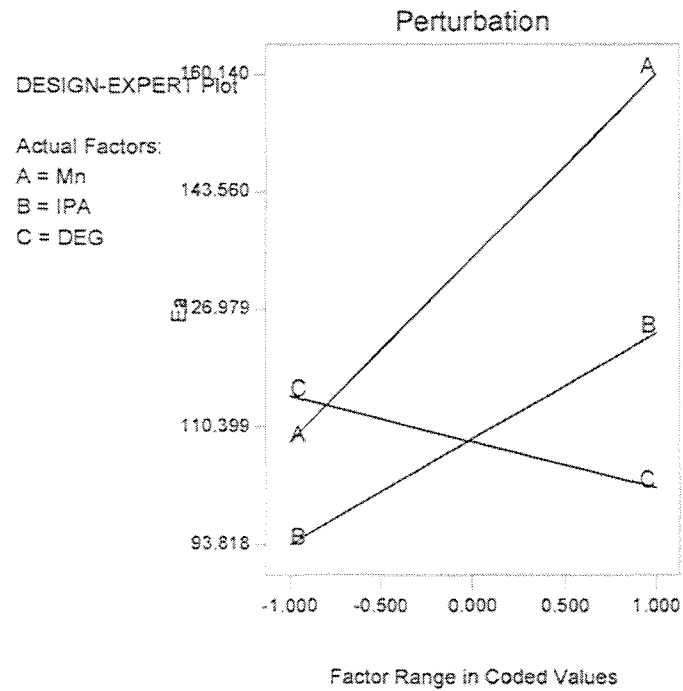


Figura 6.15 – Peso molecular no nível mínimo

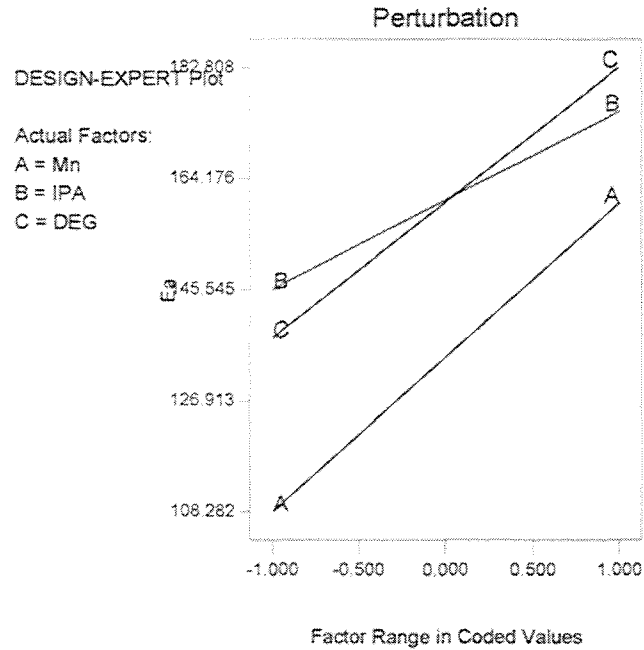


Figura 6.16- Peso molecular em seu nível padronizado máximo.

A interpretação deste resultado nos leva as seguintes conclusões :

1. Como o esperado, todas as variáveis : os aumentos do peso molecular e das concentrações de IPA e DEG, atuam no sentido de aumentar a energia de ativação para o processo de cristalização durante o resfriamento.

2. A importância relativa entre as variáveis, indica que o peso molecular e o teor de IPA têm importância equivalente no processo.

3. A importância relativa do DEG, como variável isolada, é secundária mas, uma vez que existe uma forte interação peso molecular-DEG, sua participação é muito importante no processo. Quando o teor de DEG é alto, a E_a aumenta muito com o aumento de peso molecular (figura 6.9).

4. Embora as 3 variáveis representem muito bem o processo de cristalização não-isotérmico, existem outros fatores não incluídos nesta análise e que são responsáveis por cerca de 20% do fenômeno.

O tipo de abordagem adotada permite nos obter equivalências importantes para compreensão do fenômeno.

Note-se, por exemplo, o poder que o IPA possui como agente de retardamento de cristalização. Alterando-se o teor deste comonômero de 1 para 3,5% equivale, em termos de cristalização, à influência de aumentarmos o peso molecular de 22.000 para 33.000 g/mol.

Dentre as propriedades medidas durante o processo de aquecimento até fusão: temperatura de cristalização (T_{c_a}) , temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão, ou seja em um o processo inverso ao utilizado para medirmos a E_a , notamos que a temperatura de fusão, é a única que possui certa correlação com a energia de ativação. Quanto menor a temperatura de fusão, menor é a energia de ativação de cristalização no resfriamento.

Relacao entre Caracteristicas Termicas

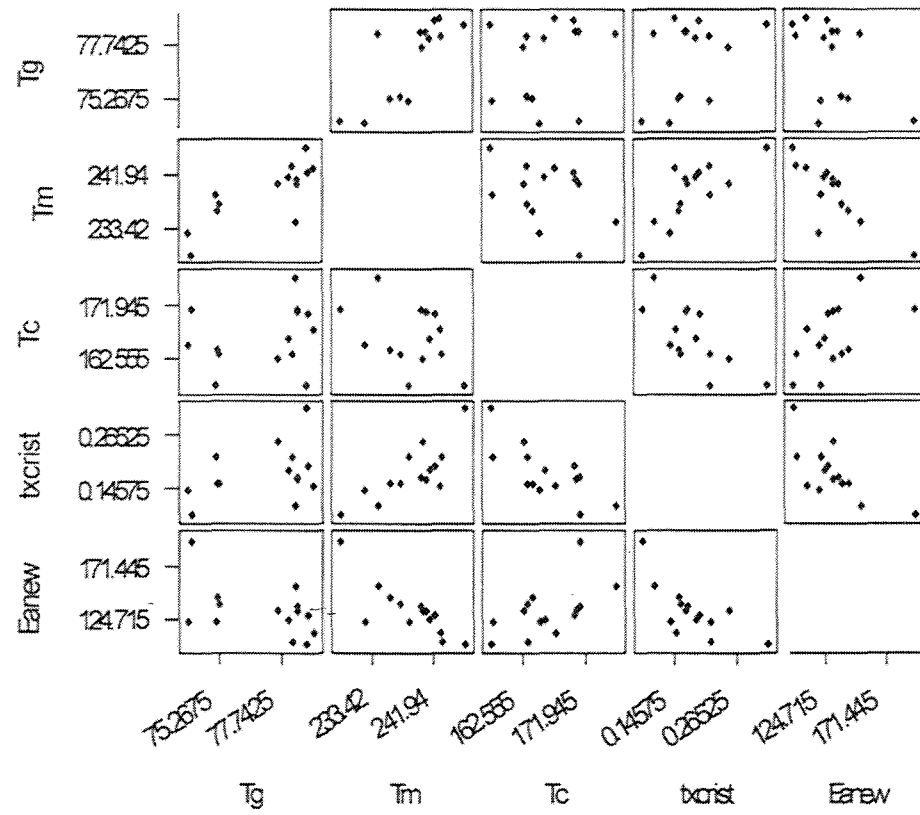


Figura 6.17 – Gráfico de inter relação entre variáveis

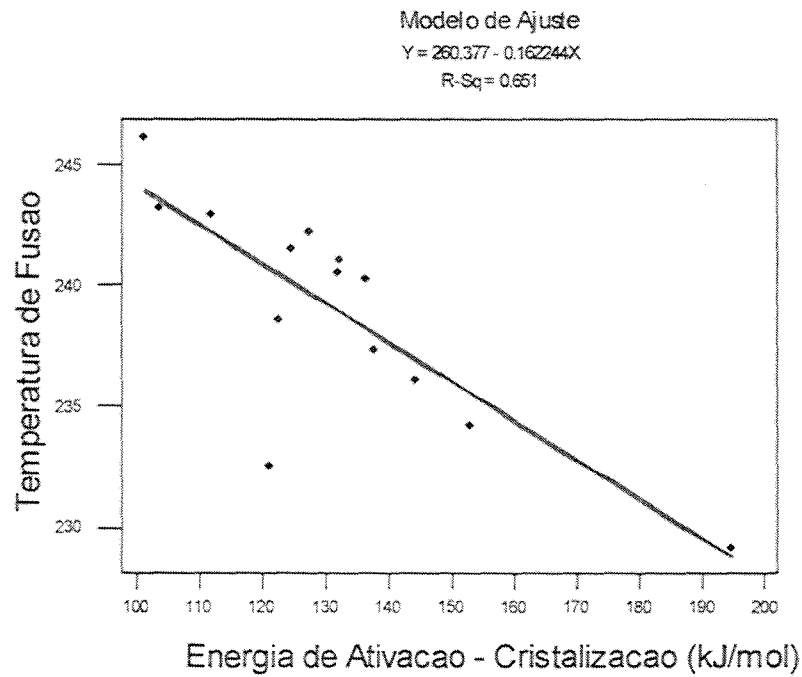


Figura 6.18 - Ajuste do modelo para energia de ativação de cristalização a partir do fundido

6.1.3.4. Relação : Composição versus Forma de Cristalização

De acordo com Avrami [6.8, 6.9], a cristalização isotérmica pode ser expressa pela equação :

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (6.3)$$

onde :

$x(t)$ = fração de material cristalizado no tempo t

n = constante

k = constante de taxa de cristalização

A constante “K” está ligada a parâmetros de nucleação e de crescimento de cristais e “n”, indica o mecanismo e a forma de crescimento dos cristais.

Para o das constantes “k” e “n”, os dados da tabela 6.1 , são colocados em gráfico segundo a equação :

$$\log[-\ln(1-x(t))] = \log k + n \log t \quad (6.4)$$

Se analisarmos a correlação entre o valor de “k” e a composição do polímero ,sem levarmos em consideração a dependência entre “k” e “n”, não estaremos considerando uma variável de grande importância que é o próprio “n”.

Khanna e Taylor (6.10) propuseram uma modificação na equação de Avrami , para representação da cristalização :

$$x(t) = 1 - \exp(-Kt)^n \quad (6.5)$$

Desta forma os parâmetros cinéticos podem ser obtidos de acordo com a equação :

$$\log[-\ln(1 - x(t))] = n \log k + n \log t \quad (6.6)$$

O expoente “n” representa qualitativamente a forma de cristalização do polímero (esferulitos, etc.) e a nucleação (induzida ou não) [6.11].

A constante “k” é função das taxas de nucleação e crescimento dos cristais [6.12]. Quanto maior for a taxa de cristalização, maior deverá ser o valor de “k”.

Na tabela 6.12 [6.11], temos os valores de “n” e seu significado.

Tabela 6.12 - Valores do expoente de Avrami, para vários tipos de nucleação e crescimento de cristais

n	mecanismo	restrições
4	esferulitos de núcleos esporádicos	3 dimensões
3	esferulitos de núcleos instantâneos	3 dimensões
3	tipo disco de núcleos esporádicos	2 dimensões
2	tipo disco de núcleos instantâneos	2 dimensões
2	tipo bastão de núcleos esporádicos	1 dimensões

Para determinação dos valores de “n” e de “k”, é usado um processo de cristalização isotérmico. O material é fundido, resfriado rapidamente até a temperatura desejada e mantido nessa temperatura para avaliarmos o andamento de seu processo de cristalização.

Tabela 6. 13 - Cristalização em função de tempo e temperatura para cada polímero

Temper.	%CR	Polímeros													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
140	0,01	2,39	2,29	1,00	1,69		1,18	1,92	2,03	1,63	2,75	1,26	1,76	1,42	2,38
140	50,00	10,00	12,89	8,34	11,79		8,39	10,22	9,73	7,12	21,79	5,32	9,19	8,65	19,10
140	99,99	42,20	28,70	26,70	26,99		20,43	24,50	21,86	17,85	38,10	15,30	18,53	24,49	47,85
160	0,01	1,03	1,35	0,84	2,26	2,20	0,68	1,19	1,55	1,28	1,42	1,00	1,42	1,08	2,12
160	50,00	6,16	6,33	4,37	6,23	6,57	5,00	6,84	6,19	7,67	11,55	3,38	7,01	4,32	9,79
160	99,99	17,70	16,70	16,30	12,15	16,16	11,30	14,60	16,80	21,50	27,60	7,85	14,00	13,77	26,60
170	0,01	1,01	1,39	0,85	2,16	1,34	1,57	1,22	1,70	1,19	1,75	0,91	0,95	1,13	1,80
170	50,00	4,70	5,18	4,21	5,51	6,59	4,41	5,71	6,63	9,83	12,79	3,00	6,68	4,00	9,23
170	99,99	14,50	15,50	15,00	13,20	17,28	11,31	14,70	16,37	24,08	31,00	7,34	18,00	11,72	25,00
180	0,01	1,13	1,40	0,87	0,81	1,00	0,92	1,46	1,54	1,86	2,59	0,87	0,91	1,01	2,46
180	50,00	5,31	7,64	4,19	5,08	5,53	5,44	7,62	8,31	11,29	12,52	3,18	5,85	4,00	10,00
180	99,99	16,75	27,10	15,30	16,28	13,58	15,00	18,00	25,54	26,62	29,20	8,60	16,00	10,75	31,50
200	0,01	2,51	2,23	1,20	3,00	2,03	1,34	4,02	4,15	2,75		1,77	2,13	1,73	2,76
200	50,00	10,00	11,48	8,61	13,82	11,38	13,35	12,81	26,75	21,41		5,59	18,84	8,87	22,60
200	99,99	40,00	31,10	32,00	47,20	29,32	33,47	32,40	48,50	41,06		13,45	37,40	21,20	48,40

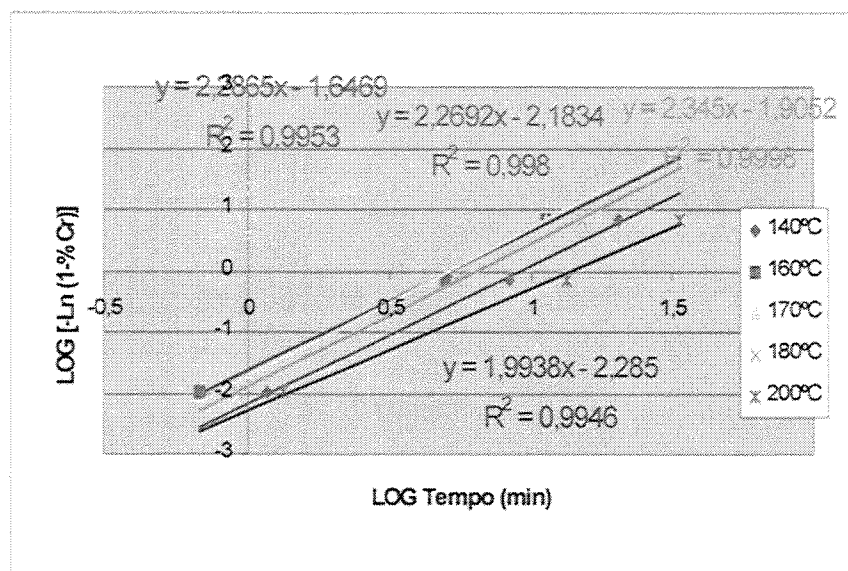


Figura 6.19 – Cálculo dos coeficientes de Avrami (polímero 6)

Tabela 6.14 - Coeficientes Calculados – temperatura (°C)

polimero	temperatura	n	k(n)
1	140	2,270	0,064
2	140	2,560	0,071
3	140	1,990	0,099
4	140	2,280	0,077
5	140		
6	140	2,270	0,110
7	140	2,560	0,086
8	140	2,740	0,092
9	140	2,890	0,115
10	140	2,370	0,050
11	140	2,640	0,146
12	140	2,740	0,103
13	140	2,300	0,096
14	140	2,150	0,048
1	160	2,300	0,134
2	160	2,620	0,130
3	160	2,220	0,161
4	160	3,910	0,140
5	160	3,330	0,122
6	160	2,290	0,190
7	160	2,570	0,138
8	160	2,760	0,127
9	160	2,320	0,108
10	160	2,170	0,082
11	160	3,190	0,245
12	160	2,820	0,135
13	160	2,580	0,168
14	160	2,600	0,083
1	170	2,470	0,162
2	170	2,730	0,144
3	170	2,200	0,169
4	170	3,620	0,140
5	170	2,570	0,125
6	170	2,440	0,195
7	170	2,640	0,146
8	170	2,900	0,124
9	170	2,140	0,095
10	170	2,250	0,072
11	170	3,150	0,268
12	170	2,210	0,130
13	170	2,810	0,186
14	170	2,490	0,089
1	180	2,440	0,142
2	180	2,220	0,096
3	180	2,290	0,169
4	180	2,190	0,156
5	180	2,500	0,158
6	180	2,350	0,154
7	180	2,600	0,116
8	180	2,340	0,094
9	180	2,440	0,080
10	180	2,700	0,070
11	180	2,870	0,244
12	180	2,280	0,145
13	180	2,780	0,197
14	180	2,580	0,074
1	200	2,360	0,065
2	200	2,490	0,072
3	200	2,000	0,087
4	200	2,390	0,052
5	200	2,450	0,075
6	200	1,990	0,071
7	200	3,150	0,061
8	200	2,570	0,039
9	200	2,330	0,048
10	200		
11	200	3,240	0,143
12	200	2,200	0,055
13	200	2,600	0,098
14	200	2,220	0,044

Para cada temperatura, os valores de “n” estão agrupados como mostra a figura 6.20.

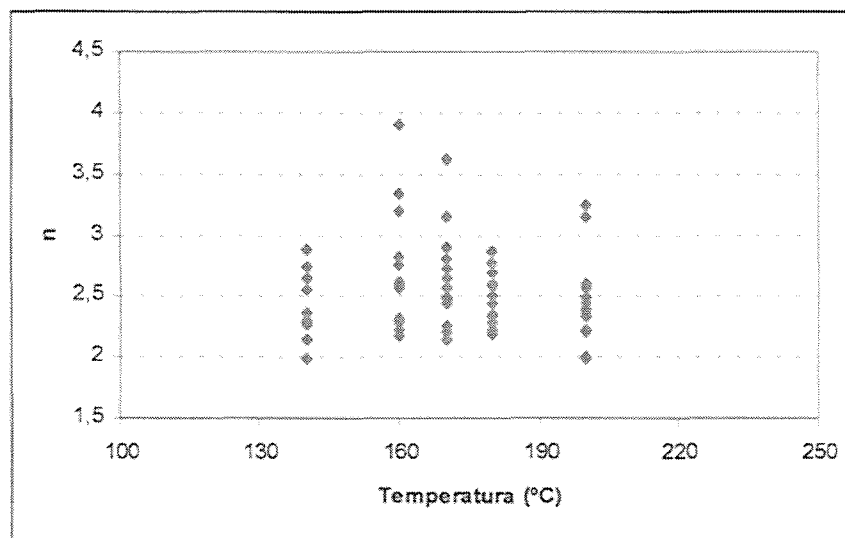


Figura 6.20 – “n” versus temperatura

Tabela 6.15 – Modelo para coeficiente “n” de Avrami

RESUMO DOS RESULTADOS : “n” função Mn ,Ipa, deg e temp					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,41				
R-Quadrado	0,17				
R-Q ajust	0,01				
Erro padrão	0,37				
Observação	70				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	11	1,606837	0,146076	1,045008	0,420567
Resíduo	58	8,107508	0,139785		
Total	69	9,714344			
	Coefficiente	Erro padrão	Stat t	valor-P	
Interseção	2,60	0,06	41,33	0,00	
Mnn	0,00	0,05	-0,03	0,98	
IPAn	-0,08	0,05	-1,58	0,12	
DEGn	-0,04	0,05	-0,92	0,36	
MnIPA	0,01	0,05	0,12	0,91	
MnDEG	0,02	0,05	0,46	0,65	
IPADEG	-0,10	0,05	-1,84	0,07	
Temp	-0,02	0,05	-0,38	0,70	
MnTem	-0,04	0,05	-0,67	0,50	
IPATem	-0,01	0,05	-0,10	0,92	
DEGTem	-0,02	0,05	-0,39	0,70	
Tem2	-0,10	0,05	-1,91	0,06	

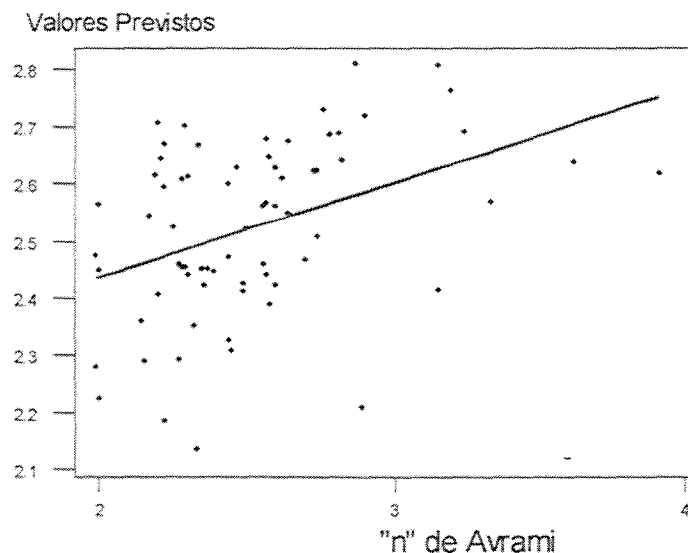


Figura 6.21 – Modelo para a constante “n” de Avrami

Os resultados acima, mostram que o valor da constante “n” da equação de Avrami, não possui qualquer relação com as variáveis estudadas : teor de comonômeros, peso molecular e temperatura.

Assim sendo, podemos afirmar que a forma de cristalização não é função das variáveis independentes (M_n , IPA, DEG). Portanto, com até 10% de comonômeros, não são vistas grandes alterações na forma de cristalização do PET.

Os valores de “n”, variam de 1,99 a 3,62 com média de 2,53 e mediana de 2,48.

Podemos ver nas figura 6.22 e 6.23, que a grande maioria dos valores obtidos estão ao redor de 2,5 (a mediana dos valores é 2,48), o que está dentro do esperado para o PET, que é entre 2 e 3, dependendo da temperatura de análise [6. 14].

Distribuição dos Valores da Constante "n"

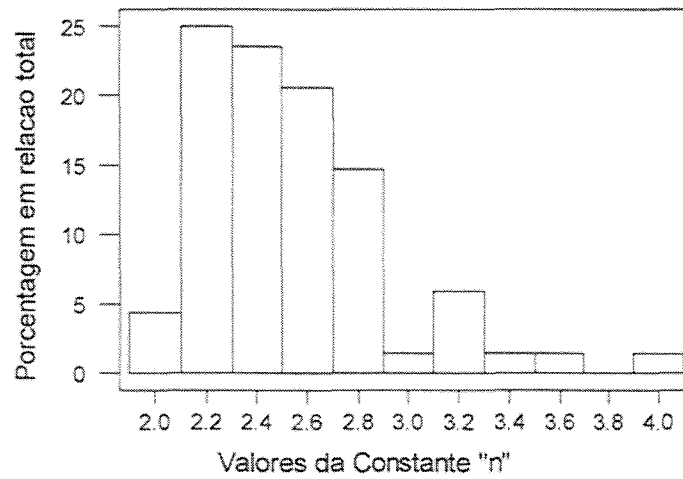
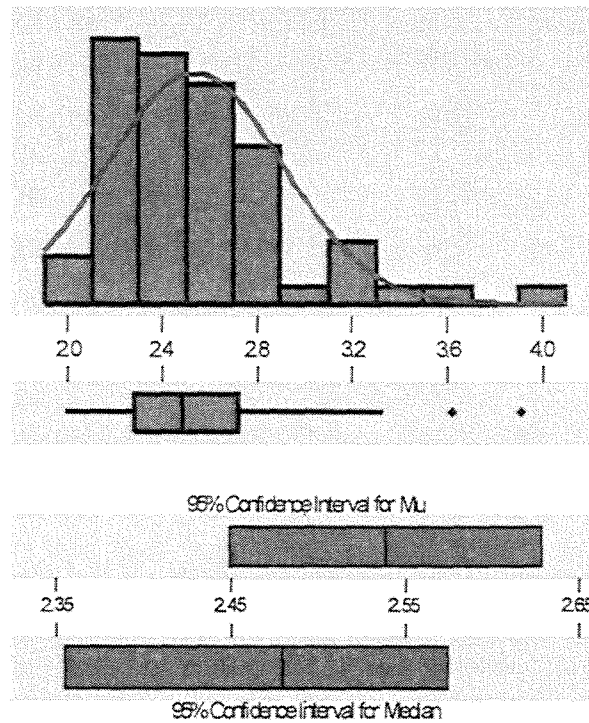


Figura 6.22 – Distribuição dos valores de "n"

Descriptive Statistics



Variable: `coef_n`

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared	1.763
P-Value	0.000

Mean	2.53668
StDev	0.36966
Variance	0.136576
Skewness	1.31781
Kurtosis	2.14836
N	68

Minimum	1.95000
1st Quartile	2.28000
Median	2.48000
3rd Quartile	2.72250
Maximum	3.91000

95% Confidence Interval for Mu	
2.44922	2.62813

95% Confidence Interval for Sigma	
0.31620	0.44475

95% Confidence Interval for Median	
2.35479	2.57521

Figura 6.23 – Tratamento estatístico para os valores de “n” de Avrami

Como primeira observação podemos constatar que os valores de “k” possuem um range muito maior que os valores de “n”. Comum coeficiente de variação de 46,9% contra 14,6%, para o caso do “n”.

A distribuição dos valores de “k” está na figura 6.24.

Descriptive Statistics

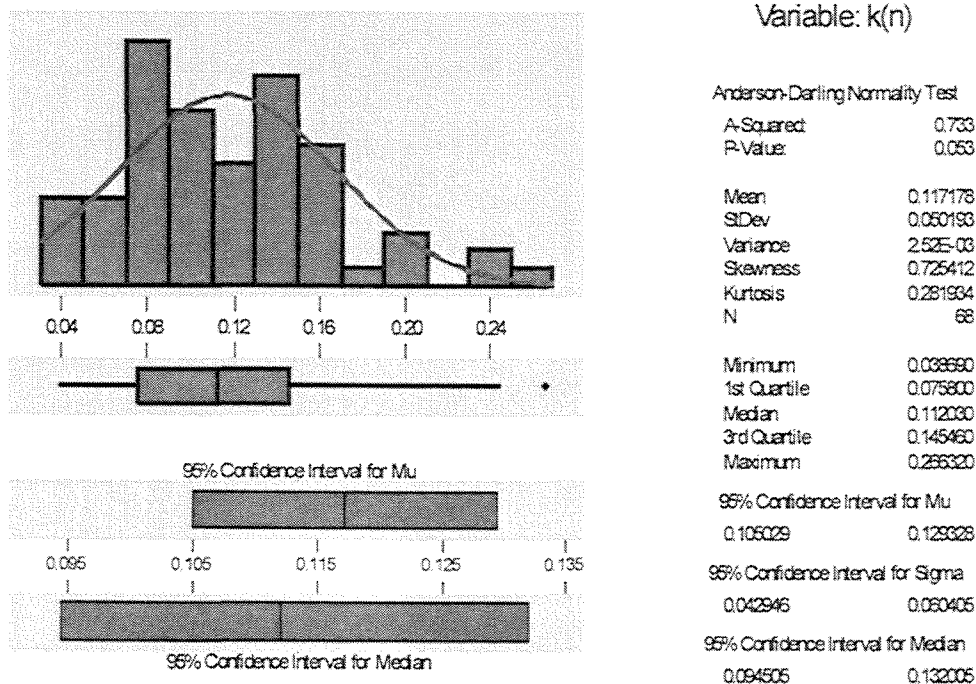


Figura 6.24 – Tratamento estatístico para a constante “k” de Avrami

Os valores obtidos de “k”, indicam que a cristalização é lenta, se compararmos com polímeros poliéster utilizados em injeção de peças. Estes polímeros apresentam um k entre 200 e 3000 [6.15].

Diferentemente dos valores de “n” de Avrami, os valores de “k” podem ser muito bem representados pela composição do polímero.

O modelo obtido mostra que das variáveis de composição, apenas o comonomero DEG não interfere nos valores de “k”.

Esta informação vem ressaltar o fato de que embora o DEG aja fortemente sobre a transição vítrea, o peso molecular e o IPA (um comonomero de alto peso molecular e baixa flexibilidade) são mais efetivos no controle da cristalização isotérmica.

Tabela 6.16 - Modelo para a constante "k" de Avrami

RESUMO DOS RESULTADOS: k em função (Mn,IPA,DEG e Temp)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,92				
R-Quadrado	0,85				
R-Q ajust	0,84				
Erro padrão	0,02				
Observações	68				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	5	0,143276	0,028655	69,63086	3,97E-24
Resíduo	62	0,025515	0,000412		
Total	67	0,168791			
	Coefficiente	Erro padrão	Stat t	valor-P	
Interseção	0,12778	0,0048	26,8067	0,0000	
Mnn	-0,02167	0,0029	-7,4865	0,0000	
IPAn	-0,02133	0,0026	-8,2297	0,0000	
Temp	-0,00802	0,0028	-2,8560	0,0058	
Mn2	0,01932	0,0036	5,3748	0,0000	
Tem2	-0,03806	0,0030	-12,5572	0,0000	

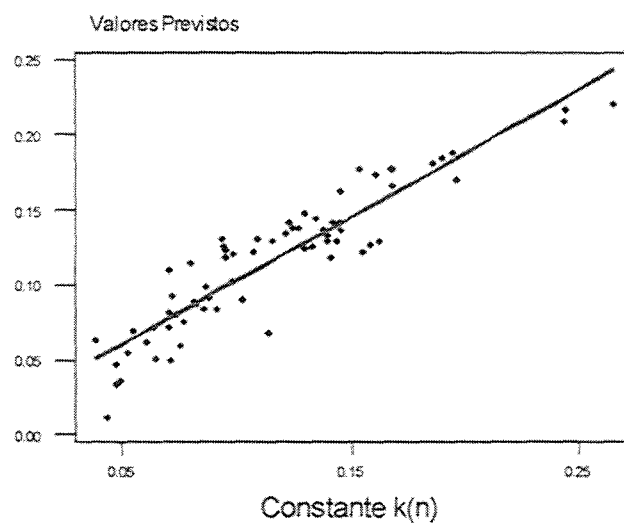


Figura 6.25 – Ajuste do modelo para a constante "k" de Avrami

A figura 6.26 é uma representação 3D de como ocorrem as interações entre as variáveis .

Na figura, podemos observar o comportamento de “k” , com a variação de peso molecular e temperatura. Peso molecular e temperatura, com valores padronizados variando desde o seu mínimo até o seu máximo.

Nesse tipo de análise, as demais variáveis permanecem em seu nível intermediário , ou seja, valores padronizados iguais a zero (centrais).

Como podemos ver, a interação entre peso molecular e temperatura é bastante forte, e para analisarmos a influência destas variáveis sobre “k”, ambas devem ser consideradas ao mesmo tempo, caso contrário, podemos incorrer em erro.

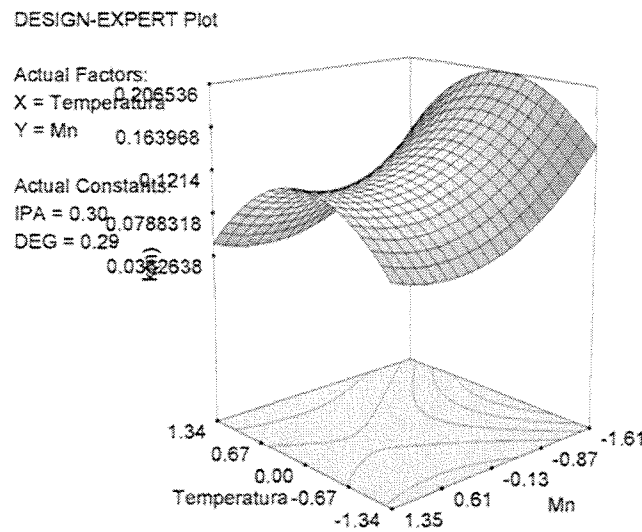


Figura 6.26 – Vista 3D do modelo para constante “k” de Avrami

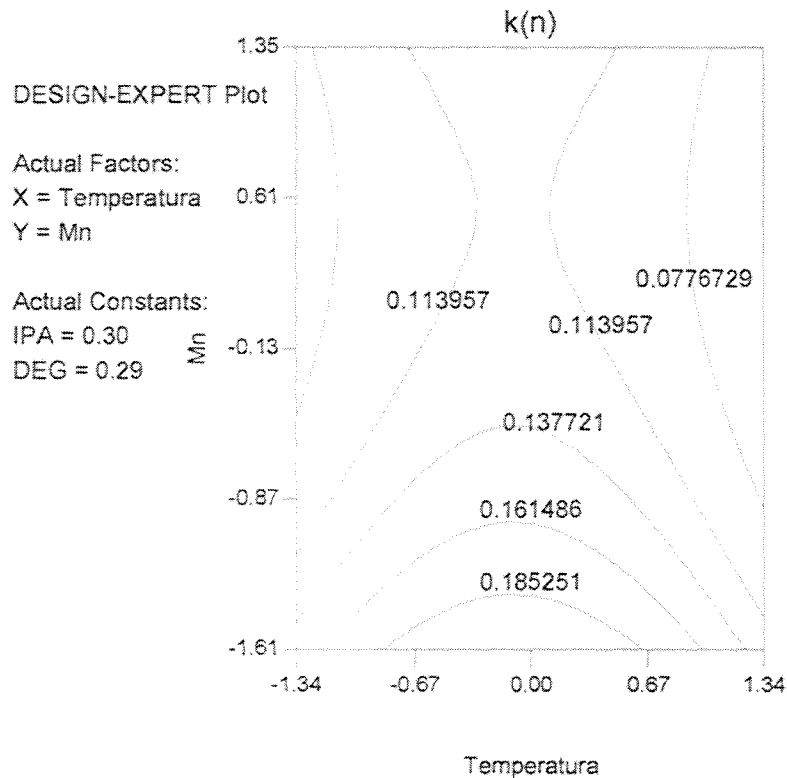


Figura 6.27 – Vista 2D do modelo para constante “k” de Avrami

Isso ocorre, porque no caso do peso molecular, sua influência sobre o valor de “k”, dependerá da temperatura sob a qual a análise for realizada.

A seguir, vemos uma série de gráficos de perturbação que deve ser utilizada para melhor compreender a complexa inter-relação existente entre temperatura, peso molecular e teor de IPA.

A interpretação destes gráficos é feita da forma descrita a seguir.

Na figura 6.28, a temperatura está fixada em seu nível mais baixo (valor padronizado mínimo); como ela foi fixada devemos desprezar a curva D, que corresponde à temperatura.

A leitura do gráfico indica que para a temperatura fixada em seu nível mínimo, mantendo-se IPA e DEG constantes e com valores iguais ao valor padronizado zero, quando o peso molecular varia de seu valor mínimo para seu valor máximo, o valor de “k” varia de acordo com a curva A.

Analogamente, para a temperatura fixada em seu nível mínimo, mantendo-se Mn e DEG constantes e com valores iguais ao valor padronizado zero, quando o teor de IPA varia de seu valor mínimo para seu valor máximo, o valor de “k” varia de acordo com a curva B. E assim por diante.

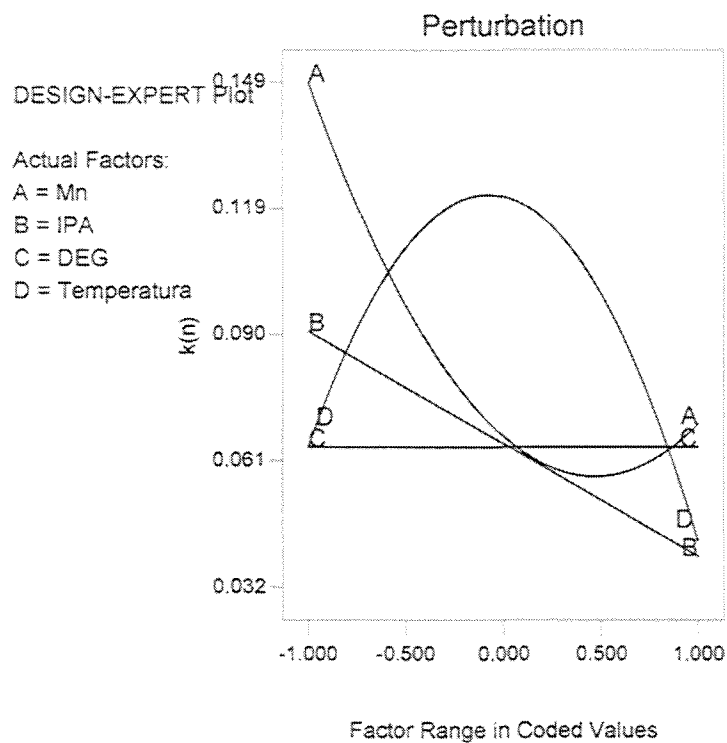


Figura 6.28 - Visualização do modelo : Para temperatura no nível mínimo (-1)

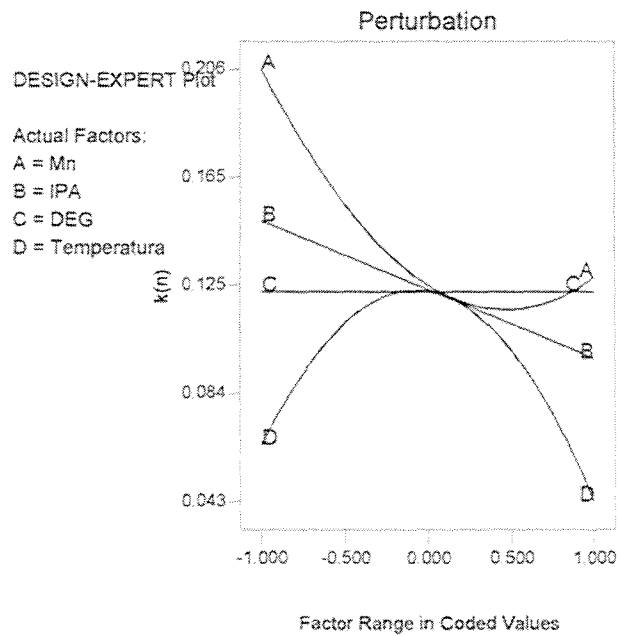


Figura 6.29 - Visualização do modelo : Para temperatura no nível médio
 ($t = +1$)

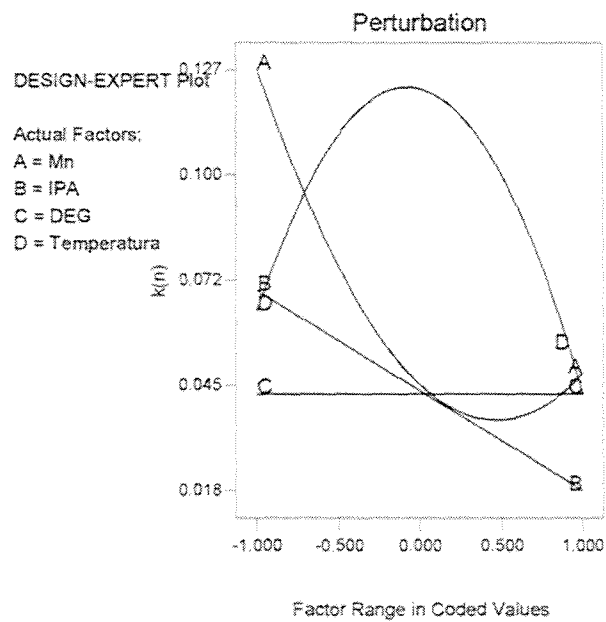


Figura 6.30 - Visualização do modelo : Para temperatura no nível médio
 ($t = 0$)

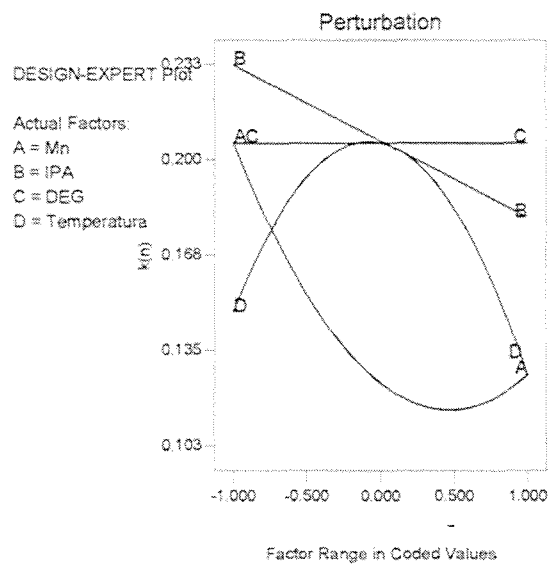


Figura 6.31 - Visualização do modelo : Para peso molecular no nível mínimo ($M_n = -1$)

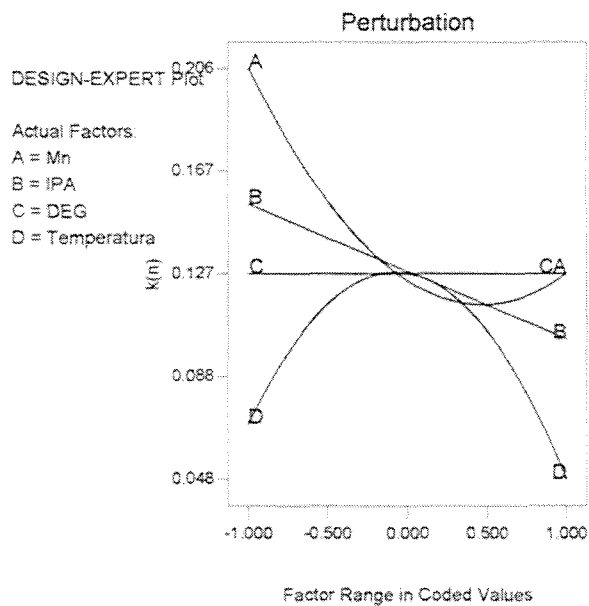


Figura 6.32 - Visualização do modelo : Para peso molecular no nível máximo ($M_n = +1$)

O gráfico de perturbação, mostra o porquê do DEG ser considerado como não influente sobre o valor de “k” : a linha que representa sua influência (linha C), permanece constante em qualquer situação de composição e temperatura.

6.1.3.5. Taxa de Cristalização

A taxa de cristalização é dada pela fórmula [6.7] :

$$Taxa = \left(\frac{1}{t_{1/2}} \right) \text{min}^{-1} \quad (6.7)$$

onde :

t = tempo para ocorrer cristalização em 50% do material a uma dada temperatura

A análise da taxa de cristalização, na realidade é feita com uma parte dos dados utilizados na determinação do valor de “k” .

Enquanto para a determinação de “k” utilizamos vários tempos e o respectivo nível de cristalinidade, para o cálculo da taxa de cristalização utilizamos apenas o ponto onde a cristalinidade atinge a 50% para cada temperatura estudada.

O interesse em apresentar estes dados, está no fato de ser mais fácil a comparação visual entre as taxas de cristalização para os diferentes polímeros.

Não é difícil perceber a diferença entre os polímeros com alto teor de comonômeros como por exemplo, os de número 9 e 10, e os de baixo teor de comonômeros : polímeros 11 e 12.

Tabela 6.17 – Tempo para atingir 50% da cristalização da amostra

Polímero	T1/2 140°	T1/2 160°	T1/2 170°	T1/2 180°	T1/2 200°
1	10,00	6,16	4,70	5,31	10,00
2	12,89	6,33	5,18	7,64	11,48
3	8,34	5,00	4,75	4,69	8,62
4	11,79	6,23	5,51	5,08	13,82
5		6,57	6,59	5,53	11,38
6	8,39	5,00	4,41	5,44	13,35
7	10,22	6,84	5,71	7,62	12,81
8	9,73	6,19	6,63	8,31	26,75
9	7,12	7,67	9,83	11,29	21,41
10	21,79	11,55	12,79	12,52	
11	5,32	3,38	3,00	3,18	5,59
12	9,19	7,01	6,68	5,85	18,84
13	8,86	4,34	4,00	4,00	8,87
14	19,10	9,79	9,23	10,08	22,61

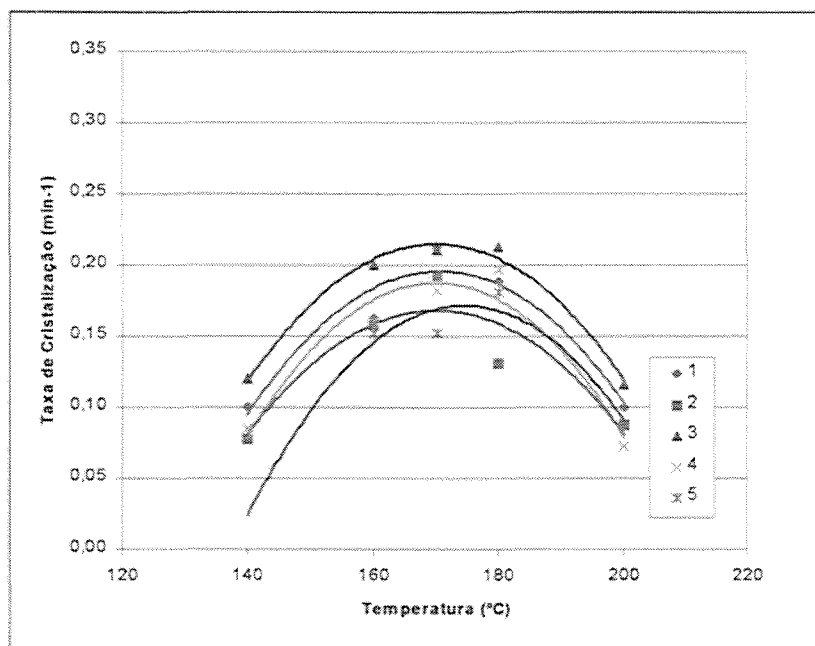


Figura 6.33 – Taxa de cristalização versus temperatura – polímeros 1 a 5

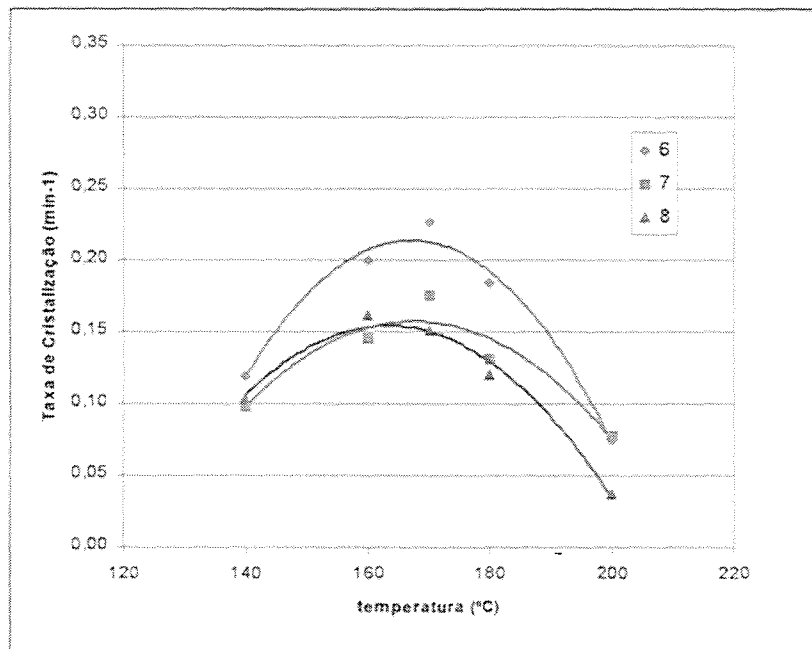


Figura 6.34 – Taxa de cristalização versus temperatura – polímeros 6 a 8

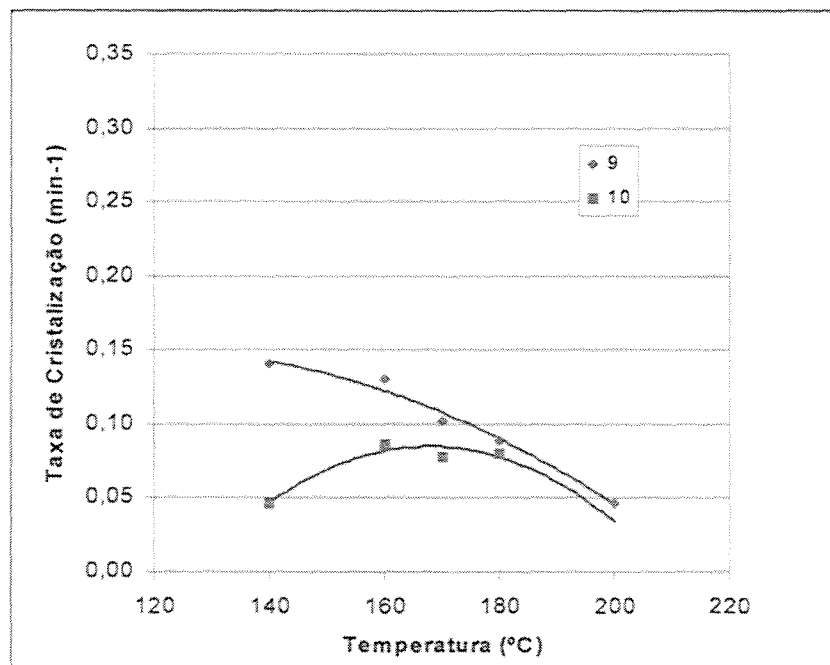


Figura 6.35 - Taxa de cristalização versus temperatura – polímeros 9 e 10

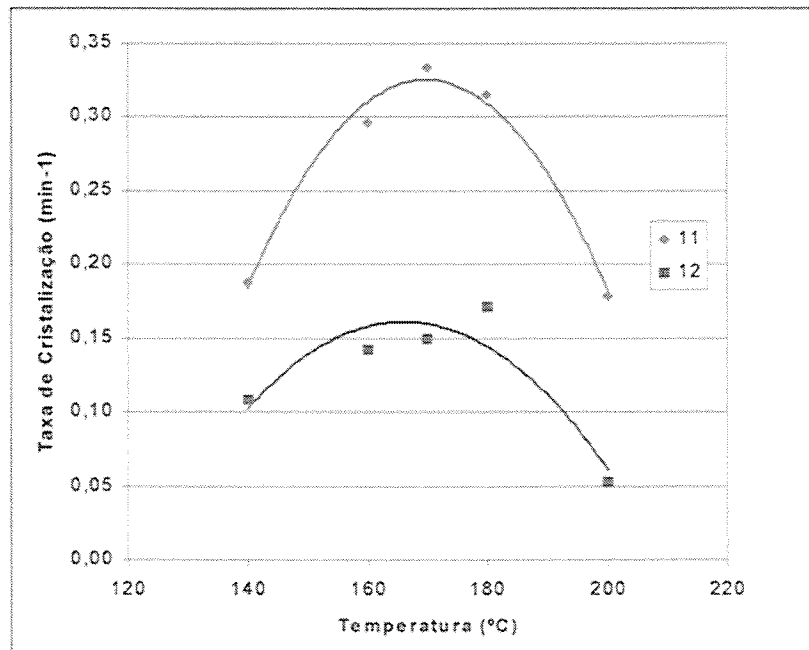


Figura 6.36 - Taxa de cristalização versus temperatura – polímeros 11 e 12

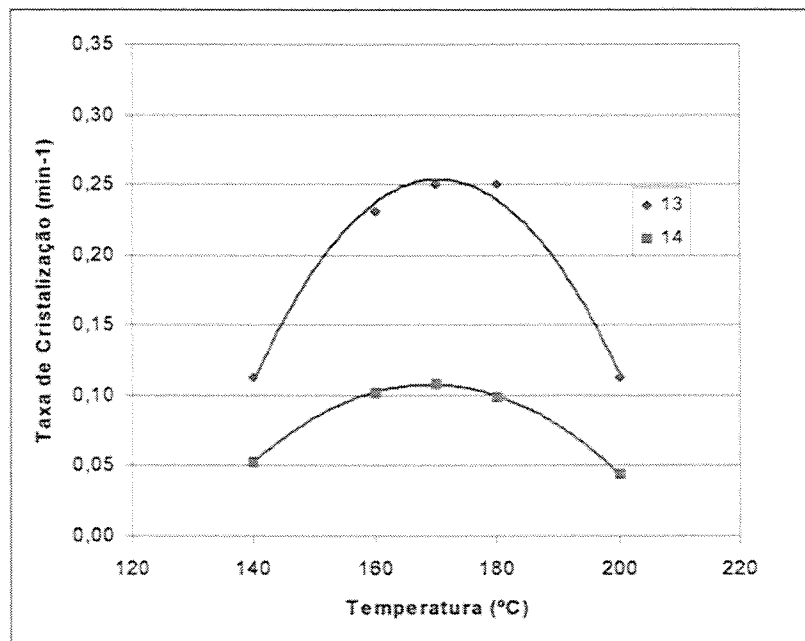


Figura 6.37 – Taxa de cristalização versus temperatura – polímeros 13 e 14

Tabela 6.18 - Taxa Máxima de cristalização

Polímero	Taxa Máxima de Cristalização. (min ⁻¹)
1	0,196
2	0,168
3	0,215
4	0,188
5	0,172
6	0,214
7	0,158
8	0,154
9	0,140
10	0,086
11	0,325
12	0,150
13	0,254
14	0,108

Os valores obtidos para a máxima taxa de cristalização coerentes com os encontrados por Tari, Khanna e Bander [6.16].

Os autores encontram valores de 0,034 min⁻¹ e 0,123 min⁻¹ para copolímeros PET com níveis de DEG de 14 e 3 %, respectivamente, ambos os polímeros com Mn em torno de 34.000 g/mol.

6.1.3.6. Conclusões Parciais

1. A forma de cristalização (tipo de estrutura cristalina) , não é influenciada de forma marcante pelas variáveis estudadas : peso molecular, teor de IPA e DEG, para a faixa de temperatura de 140 a 200°C.

2. O DEG, um poderoso agente plastificante, domina o fenômeno da transição vítrea nas composições estudadas.

3. O DEG, que em muitos produtos industriais e em várias publicações, é utilizado como agente inibidor de cristalização durante o resfriamento, na presença de IPA age de forma oposta, facilitando a cristalização do polímero a partir do material sólido.

4. A cristalização não isotérmica a partir do material sólido é dominada pelo peso molecular, havendo uma grande interação com o teor de DEG.

5. O valor do coeficiente de cristalização de Avrami "k" e, portanto, o processo de cristalização isotérmico é dominado pelo peso molecular e pelo teor de IPA.

6. Como conclusão geral , chama a atenção o comportamento do DEG quando em presença do IPA. A rigor, esta variável não participa como agente principal em nenhuma das variáveis resposta estudadas, mas apresenta fortes interações, o que é um fato muito importante principalmente do ponto de vista da processabilidade do polímero, em injeção.

6.2. Caracterização do Comportamento PET em função da Temperatura de Processamento – Aplicação do Conceito de Equivalência Tempo-Temperatura

Como forma de compreender a deformação e as propriedades do PET durante seu processamento em um processo de estiramento/sopro (stretch-blow molding), o primeiro passo foi tentar caracterizar as reais condições sob as quais o sopro é realizado.

Por reais condições deve-se entender : como é a resposta do material quando submetido a um esforço que compreende uma deformação sendo efetuada em um tempo reduzido (da ordem de no máximo 2 segundos).

Para quantificar e entender tal comportamento foi feita ensaios exploratórios de tração unidirecional. Neste caso, testes de tração realizados em corpos de prova injetados (amorfo) . Como resposta buscou-se, através do uso do princípio de equivalência tempo-temperatura uma aproximação do valor da T_g do material na condição de sopro.

Este teste foi escolhido porque tanto o sopro como a tração, apresentam um fluxo do tipo elongacional .

O princípio de equivalência ou superposição tempo-temperatura foi sugerido inicialmente por Leaderman em 1943 [6.9]. Segundo Leaderman, para materiais viscoelásticos, tempo e temperatura seriam equivalentes, de forma que dados obtidos a uma dada temperatura, são transponíveis para outra temperatura unicamente por deslocamento.

Williams, Landel e Ferry e posteriormente Tobolky trabalharam sobre esta hipótese e demonstraram a validade do princípio. Em seus trabalhos demonstraram que é possível , por exemplo, converter dados de relaxação de tensão obtidos em um amplo range de temperaturas, em uma única curva , feita a uma temperatura de referência e varrendo várias décadas de tempo de teste [6.17].

Para polímeros lineares e amorfos, dentro dos limites de comportamento de viscoelasticidade linear, os valores medidos para o módulo de elasticidade são praticamente o mesmo qualquer que seja a técnica empregada na medida : fluência, relaxação de tensão , experimentos oscilatórios e experimentos de tensão deformação [6.18].

O conceito de viscoelasticidade linear é matemático. Para um material apresentar tal comportamento, a descrição de sua resposta a uma tensão ou deformação imposta, é descrita por equações lineares. Num comportamento de viscoelasticidade linear, as deformações envolvidas devem ser, em princípio, muito pequenas.

Para descrevermos o comportamento sob tração do PET, tomamos um polímero com teores de IPA e DEG iguais aos do polímero 2 (Tabela 6.2) mas com $M_n = 27.000$.

Foram empregadas as temperaturas de -70, -30, 50, 70, 80, 90, 100 e 120°C e diferentes velocidades de deformação : 5, 50 e 500 mm/min . Na região inicial da curva tensão deformação, onde é determinado o valor do módulo de elasticidade (Young), as taxas de deformação devem ser respectivamente : $1,04 \times 10^{-3}$, $1,04 \times 10^{-2}$ e $1,04 \times 10^{-1} \text{ seg}^{-1}$.

Estes valores de taxa de deformação estão longe dos obtidos no sopro industrial de uma preforma . Como valores referência podemos considerar que temos normalmente, uma taxa de deformação entre 9 e 12 seg^{-1} . Obter valores das propriedades do material , como por exemplo a temperatura de transição vítrea, com estes tempos envolvidos é experimentalmente complicado.

A estratégia de usar o conceito equacionado por WLF, ainda que de forma aproximada, pareceu mais viável para entendermos o comportamento do material.

O polímero analisado foi o de composição 1.

As curvas de módulo x velocidade para cada temperatura estão nas figuras de 6.1 a 6.3 .

O formato da curva $\ln E(T) \times T \text{ (K)}$ é o de uma função de transição assimétrica de equação :

$$\ln E = a + \frac{b}{1 + \left(\frac{T}{c}\right)^d} \quad (6.8)$$

onde :

E = módulo de elasticidade (MPa)

T = temperatura do teste (K)

a, b, c, d = constante de ajuste

Ajustando-se a equação [6.1] aos pontos experimentais, podemos determinar como os coeficientes a, b, c e d variam em função da velocidade do teste de tração (figuras 6.4 à 6.6).

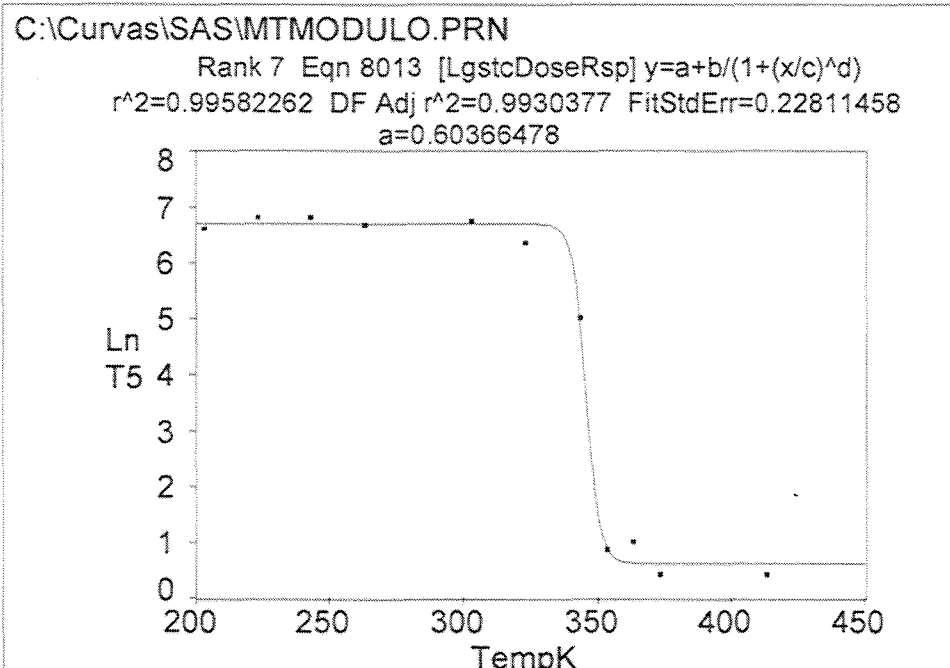


Figura 6.38 - Curva ajustada para velocidade 5 mm/minuto

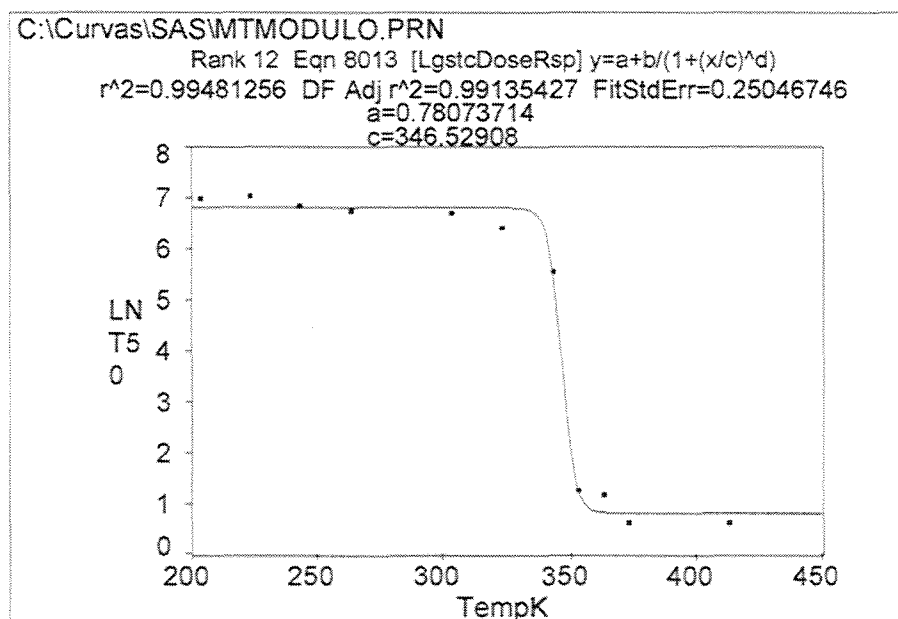


Figura 6.39 - Curva ajustada para velocidade 50 mm/minuto

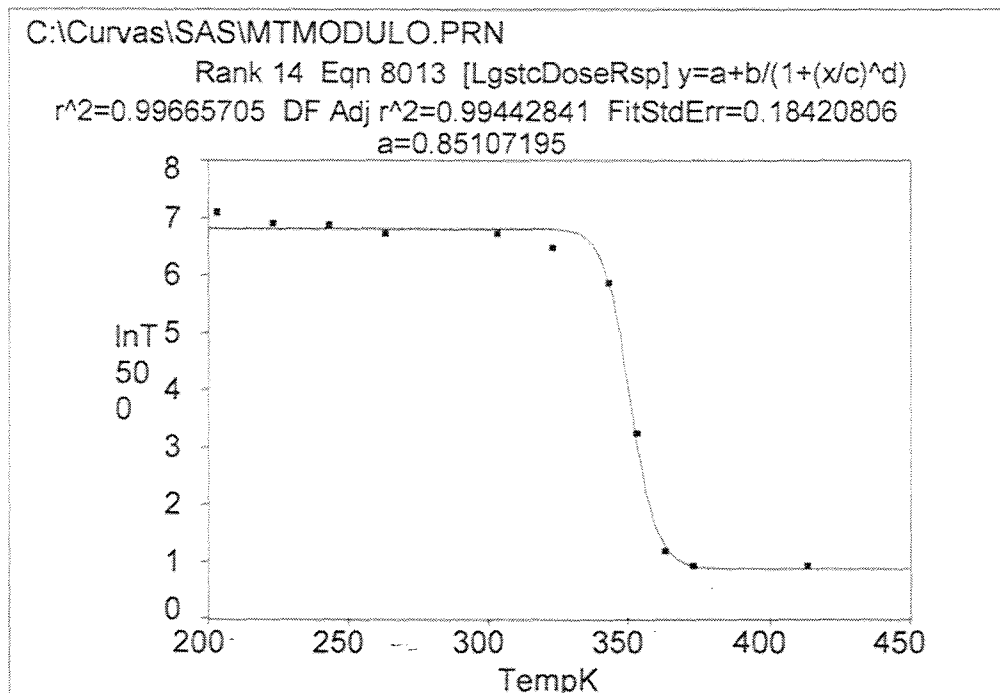


Figura 6. 40 - Curva ajustada para velocidade 500 mm/minuto ($c = 350.99048$, $d = 75.534936$)

Se extrapolarmos o resultado para uma velocidade de cerca de 17.000 mm/min de velocidade de deformação linear , na direção axial de uma garrafa , que é a existente em um processo de sopro, temos os seguintes coeficientes :

$$a = 1,06$$

$$b = 5,86$$

$$c = 354,70$$

$$d = 34,71$$

A curva produzida com estes coeficientes está caracterizada como “sopro” na figura 6.40.

A curva $\ln E \times T$ (K) tem em seu ponto de inflexão o valor da temperatura de transição vítrea nas condições de sopro.

Logicamente, estamos considerando apenas parte da deformação que ocorre durante o sopro. Contudo, como forma para se obter um valor aproximado, o processo descrito é de grande valia. As taxas de deformação atingidas, no processo de sopro como um todo, chegam a mais de 30.000 mm/min.

O ponto de inflexão na figura 6.41 é na temperatura de 355 K.

Para velocidades mais baixas o ponto de inflexão está entre 345 e 350K.

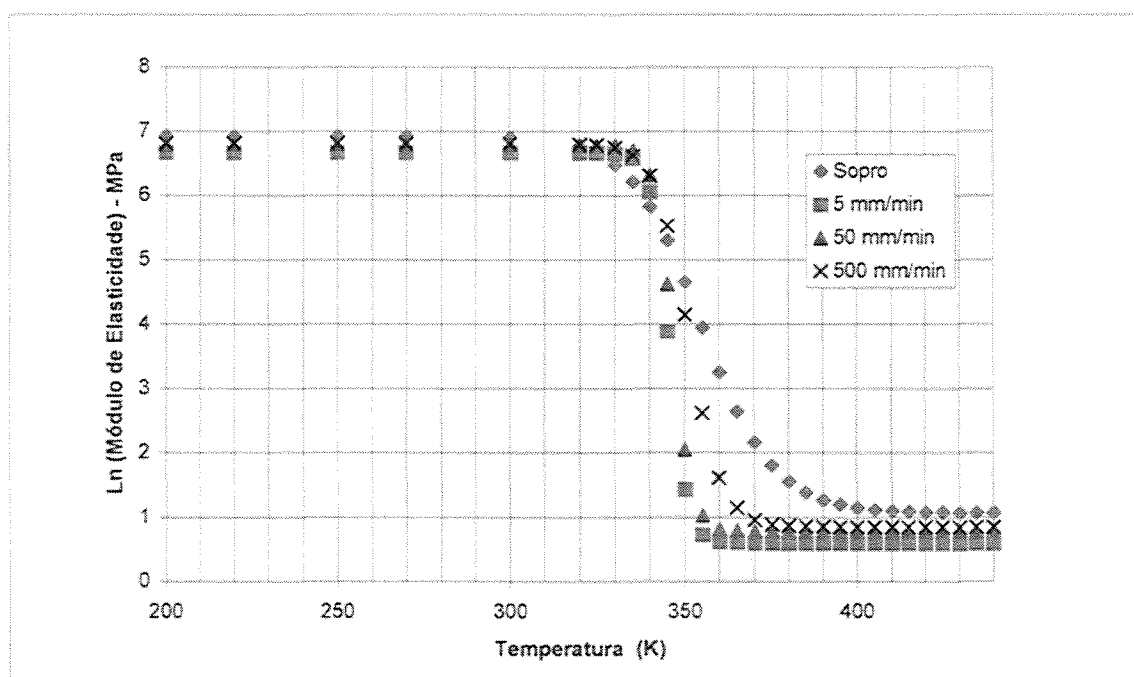


Figura 6.41 - Comparação entre curvas ajustadas

Na condição de sopro em uma máquina industrial, o polímero se comporta como se tivesse uma temperatura de transição vítrea bastante superior àquela medida, através de análise térmica.

Tomemos como exemplo, um PET genérico, com $T_g = 78^\circ\text{C}$, medido por análise térmica. Para um processamento realizado a uma temperatura de 105°C , estaríamos 27°C acima da T_g .

Na realidade, não é isso que ocorre : para a escala de tempo onde se dá a deformação do material, o polímero se comporta como se o processamento ocorresse a 17°C acima da T_g , em uma condição limite. Para temperaturas tão próximas a T_g , pode ocorrer um estiramento ou processamento “a frio” [6.9].

O que pode, teoricamente, danificar a estrutura causando super-estiramento.

6.3. Sopro de Preformas sem Molde : Sopro-Livre

6.3.1. Capacidade de Estiramento

Para avaliar o efeito das condições de processamento e da composição dos terpolímeros sobre as propriedades de estiramento, foi utilizada a técnica do sopro-livre.

Esta técnica foi escolhida como sendo o primeiro passo no sentido de compreender as inter relações que regem a estrutura e as propriedades do polímero PET quando processado por sopro.

Dos polímeros disponíveis foram escolhidas 12 formulações para a produção de preformas, via injeção : os polímeros 1,3,5, 6-14.

O critério para escolha foi utilizar os polímeros como composição e características mais extremas .

Tabela 6.19 – Características dos polímeros após o processamento por injeção

polímero	Mn	IPA	DEG
1	27329	1,71	3,17
3	24710	1,82	3,21
5	30195	1,82	3,21
6	23733	1,14	6,15
7	28523	1,14	6,15
8	29449	1,14	6,15
9	22721	3,41	6,42
10	29868	3,41	6,42
11	23424	1,08	2,96
12	30804	1,08	2,96
13	22110	3,46	3,1
14	29868	3,46	3,1

O resultado dos testes , ou seja os balões produzidos , para as temperaturas de 95 e 100°C estão colocados nas figuras 6.42 e 6.43.

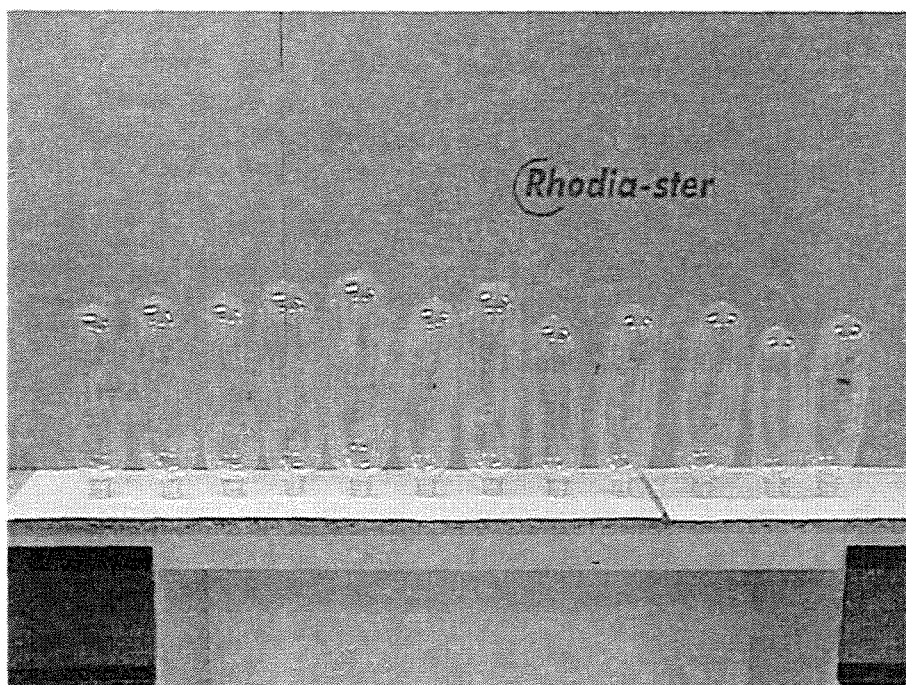


Figura 6.42 - 95°C – Polímeros : 1, 7, 3, 6, 9, 11, 13 , 5, 8, 10, 12, 14

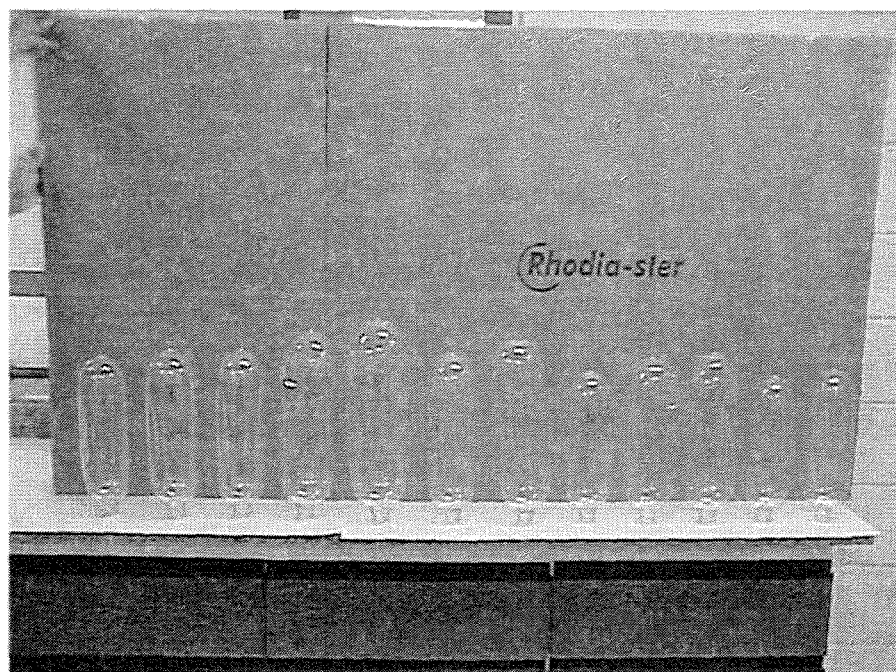


Figura 6.43 - 100°C – polímeros :1, 7, 3, 6, 9, 11, 13 , 5, 8, 10, 12, 14

Tabela 6.20 - Volumes Obtidos Durante o Sopros Livre

polímero	Volume do Balão (ml)		
	95°C	100°C	104°C
1	1055	1222	1554
3	1279	1417	1980
5	1013	1099	1290
6	1608	2067	3154
7	1300	1498	2032
8	1261	1513	1854
9	1962	2462	3760
10	1369	1615	2214
11	1222	1434	1735
12	909	993	1164
13	1571	1911	2478
14	1103	1193	1540

O conceito de estirabilidade, foi estudado utilizando-se uma correlação simples, advinda da deformação da preforma.

Antes de ser soprada, as preformas foram marcada com um círculo. Este círculo, durante o sopro é deformado, tornando-se uma elipse com o maior eixo, no sentido transversal ao balão formado.

O produto da relação entre o estiramento no sentido transversal e longitudinal, é uma medida da estirabilidade do material. Assim :

$$\frac{a}{R} \times \frac{b}{R} = a \times b = \textit{Estiramento Planar} \quad (6.9)$$

onde :

a = eixo longitudinal da elipse

b = eixo transversal da elipse

R = raio da circunferência inicial

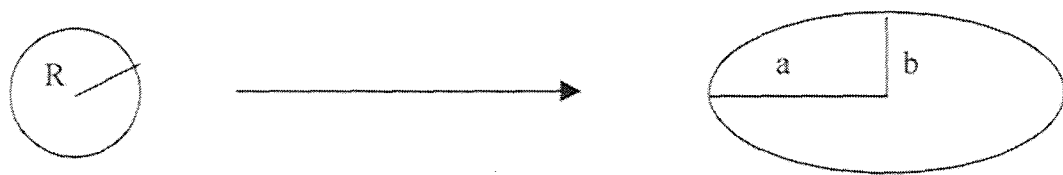


Figura 6.44 - Esquema da deformação durante o sopro livre

Tabela 6.20 – Fator de Estirabilidade (a*b) - temperatura (°C)

numero	temperatura	a*b
1	95	9,5
3	95	10,5
5	95	8,5
6	95	12,8
7	95	11,1
8	95	10,5
9	95	15,4
10	95	11,2
11	95	10,1
12	95	8,0
13	95	13,1
14	95	10,0
1	100	9,9
3	100	11,3
5	100	9,0
6	100	14,7
7	100	12,1
8	100	12,3
9	100	16,2
10	100	12,5
11	100	11,4
12	100	8,6
13	100	14,6
14	100	9,9
1	104	12,4
3	104	16,0
5	104	10,6
6	104	19,6
7	104	15,2
8	104	14,5
9	104	24,4
10	104	16,4
11	104	14,0
12	104	10,2
13	104	17,7
14	104	14,5

Tabela 6. 21 – Modelo para a estirabilidade dos polímeros

RESUMO DOS RESULTADOS : Estirabilidade (a*b) f (Mn, IPA , DEG e Temp)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,97				
R-Quadrado	0,94				
R-Q ajust	0,93				
Erro padrão	0,94				
Observações	36				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	7	393,1192	56,15989	63,00454	1,87E-15
Resíduo	28	24,95815	0,891363		
Total	35	418,0774			
	Coefficiente	Erro padrã	Stat t	valor-P	
Interseção	12,0801	0,2279	52,9990	0,0000	
Mnn	-1,6148	0,1656	-9,7496	0,0000	
IPAn	0,6922	0,1663	4,1621	0,0003	
DEGn	1,6442	0,1605	10,2426	0,0000	
Tempn	1,9438	0,1612	12,0599	0,0000	
TemMn	-0,4965	0,1620	-3,0655	0,0048	
TemDEG	0,4286	0,1619	2,6470	0,0132	
Tem2	0,7023	0,1745	4,0251	0,0004	

O resultado obtido é interessante do ponto de vista estrutura-propriedade-aplicação do polímero.

A representação do processo de estiramento em laboratório, pelas variáveis, peso molecular, teor de comonômeros e temperatura, é estatisticamente excelente, tendo em vista estarmos trabalhando com um processo complexo. Obtivemos um coeficiente de correlação ajustado de 0,93 e isso que significa dizer que as variáveis escolhidas representam fielmente o fenômeno do sopro.

De posse desse resultado , é possível determinar , para um dado par preforma /garrafa e um dado polímero , quão distante estamos do limite de estiramento .

Um dos principais fatos que deve ser observado neste experimento, é a quase perfeita oposição entre duas variáveis : peso molecular e DEG.

Pelos resultados obtidos, podemos descrever o sopro livre como sendo uma função da temperatura, de longe a variável mais importante, e pelo binômio Mn/DEG.

Enquanto o aumento do peso molecular aumenta a oposição à deformação, o aumento do DEG favorece a estirabilidade.

Para a estirabilidade do PET, de forma muito interessante alias, a mobilidade das cadeias é governada, a uma dada temperatura, pelo seu tamanho e pela presença de pontos flexíveis , a molécula de DEG.

A importância destes dois fatores era um fato teoricamente esperado; contudo, a oposição perfeita entre Mn e DEG, é um fato importante.

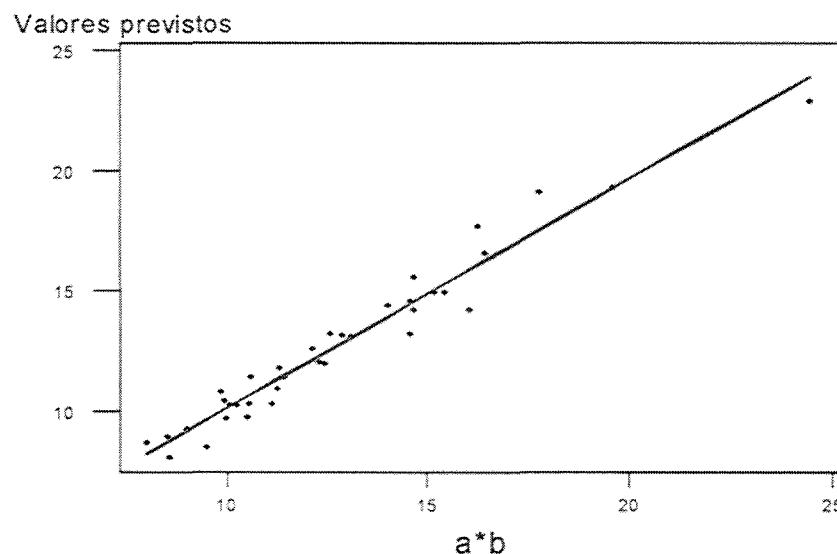


Figura 6.45 – Ajuste do modelo para estirabilidade

Significa dizer , existe um equilíbrio entre o peso molecular e os pontos de emaranhamento associados e a flexibilidade molecular causada pelo grupamento éter do DEG. Modulando-se a relação Mn/DEG é possível obtermos a mesma estirabilidade , para qualquer peso molecular, ou para qualquer teor de DEG.

É marcante, como o esperado, a influência da temperatura no processo . Cada polímero, reagindo diferentemente, de acordo com sua composição .

DESIGN-EXPERT Plot

Actual Factors: 19.4479
 X = Mn 16.9559
 Y = Temperatura 14.464
 Actual Constants: 11.972
 IPA = 0.21 9.28008
 DEG = 0.17

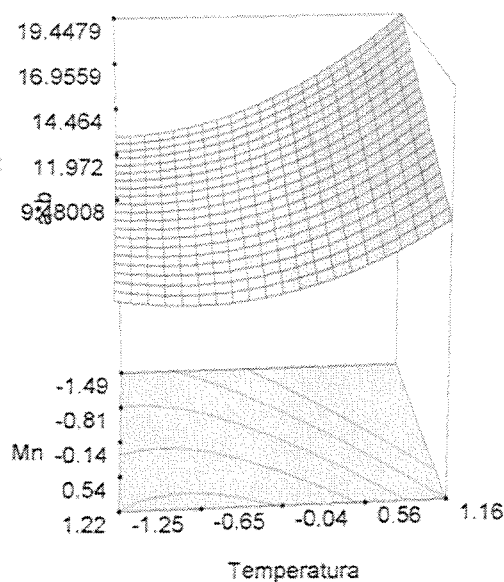


Figura 6. 46 - Vista 3D do modelo para estirabilidade

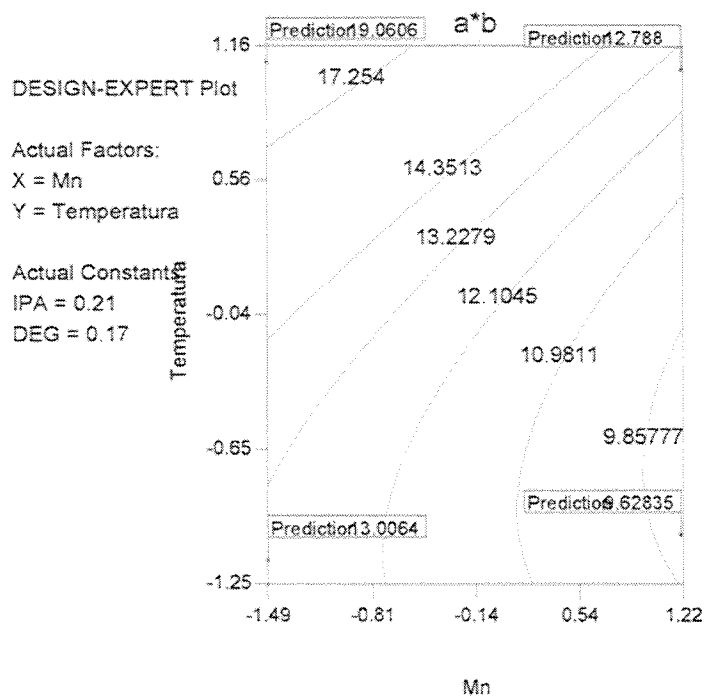


Figura 6. 47 - Vista 2D do modelo para estirabilidade – Com detalhe dos extremos de variação (retângulos azuis)

Os gráficos 3D e 2D, fornecem a exata dimensão da interação existente , entre temperatura e peso molecular, no que se refere ao estiramento.

Quando :

Mn ↑ e temperatura ↑ $a*b = 12$

Mn ↓ e temperatura ↓ $a*b = 13$

Mn ↑ e temperatura ↓ $a*b = 9$

Mn ↓ e temperatura ↑ $a*b = 19 !!$

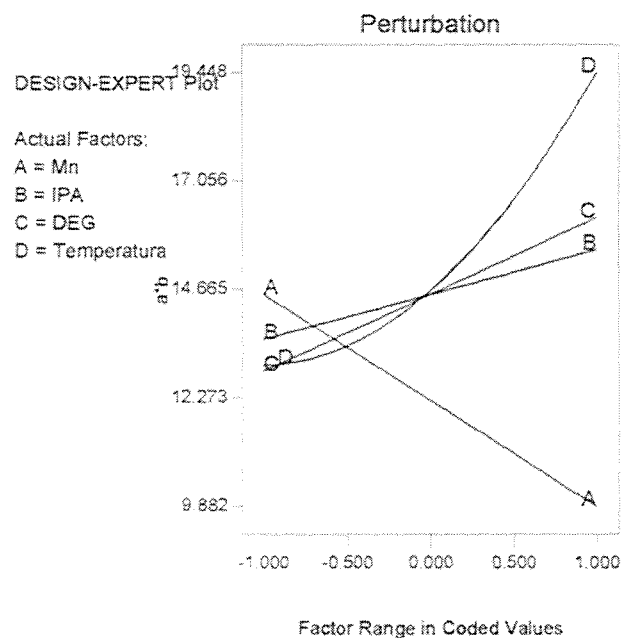


Figura 6.48 - Visualização do modelo : Para peso molecular no nível mínimo (Mn = -1)

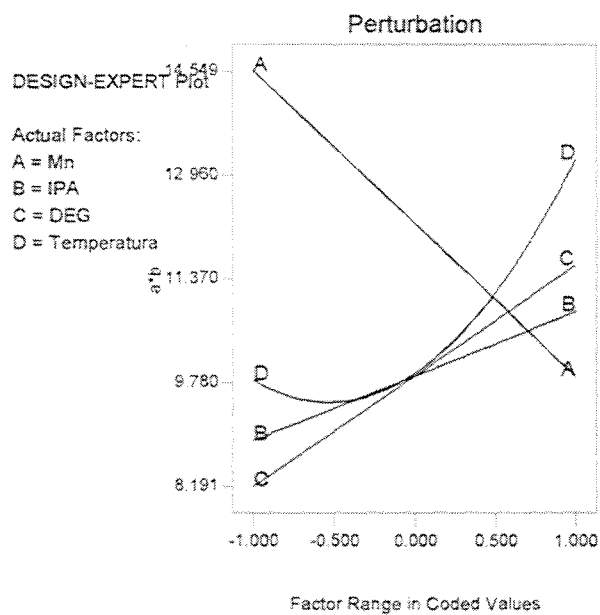


Figura 6.49 - Visualização do modelo : Para peso molecular no nível máximo (Mn = +1)

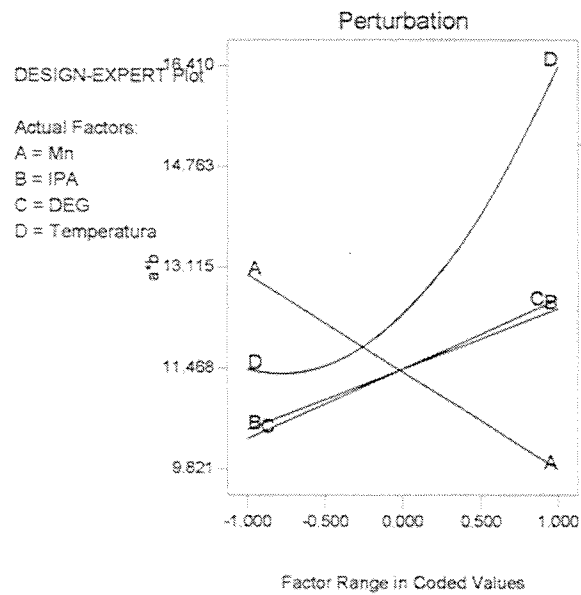


Figura 6.50 - Visualização do modelo : Para temperatura no nível mínimo (Temp = -1)

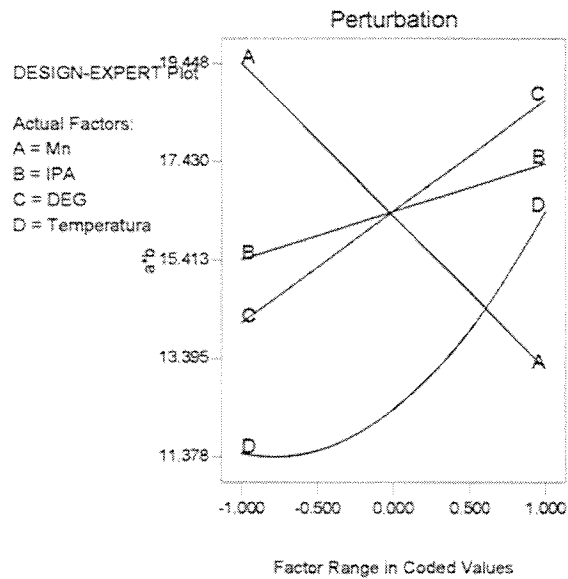


Figura 6.51 - Visualização do modelo : Para temperatura no nível máximo (Temp = +1)

O efeito da temperatura sobre o comportamento dos polímeros é acentuado acima de 100°C.

Note-se ainda, que a estirabilidade dos polímeros aumenta de forma sistemática com a elevação da temperatura de forma sistemática, para todas as composições analisadas e para as três temperaturas.

Este comportamento, como será discutido adiante, não se repete em todas as propriedades/características dos polímeros.

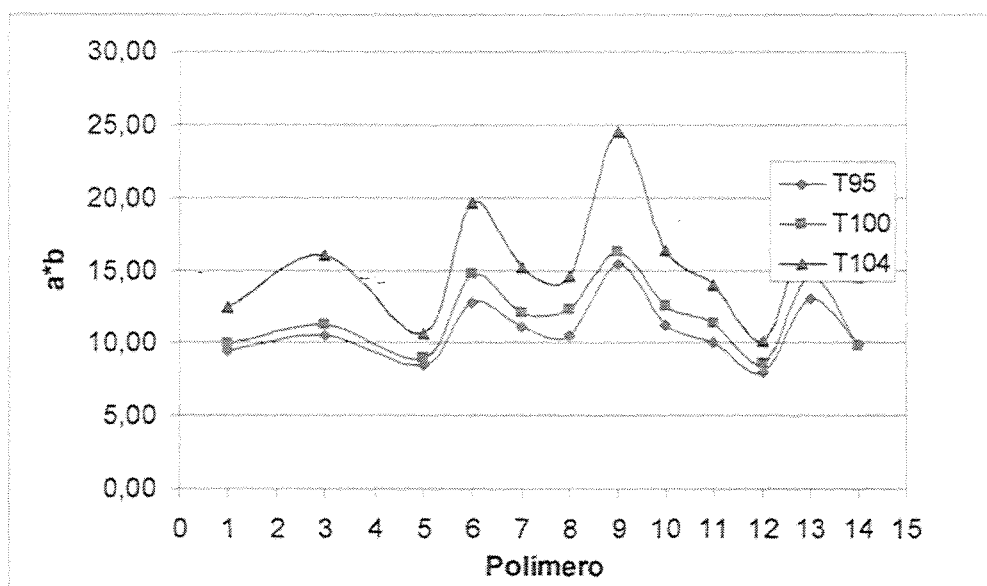


Figura 6.52 – Estirabilidade em função da Temperatura

A análise dos resultados da caracterização dos balões produzidos para as temperaturas de 95 e 100°C, são muito ilustrativos de como a composição do polímero rege seu comportamento durante o sopro.

O primeiro aspecto a ser destacado, é a falta de correlação entre os dados de espessura e os de cristalinidade.

Tabela 6.22 – Cristalinidade e Espessura dos balões obtidos no sopro livre

Polímero	Temperatura (°C)	Espessura (mm)	Cristalinidade (%)
1	95	0,29	25,20
3	95	0,26	24,90
5	95	0,31	25,50
6	95	0,21	25,50
7	95	0,24	25,40
8	95	0,25	24,80
9	95	0,17	24,50
10	95	0,23	24,10
11	95	0,25	25,70
12	95	0,32	24,30
13	95	0,22	25,50
14	95	0,27	24,00
1	100	0,28	25,70
3	100	0,24	25,80
5	100	0,28	23,70
6	100	0,18	25,20
7	100	0,22	25,60
8	100	0,22	23,90
9	100	0,17	25,30
10	100	0,22	23,30
11	100	0,23	26,20
12	100	0,30	23,60
13	100	0,21	25,00
14	100	0,30	23,10

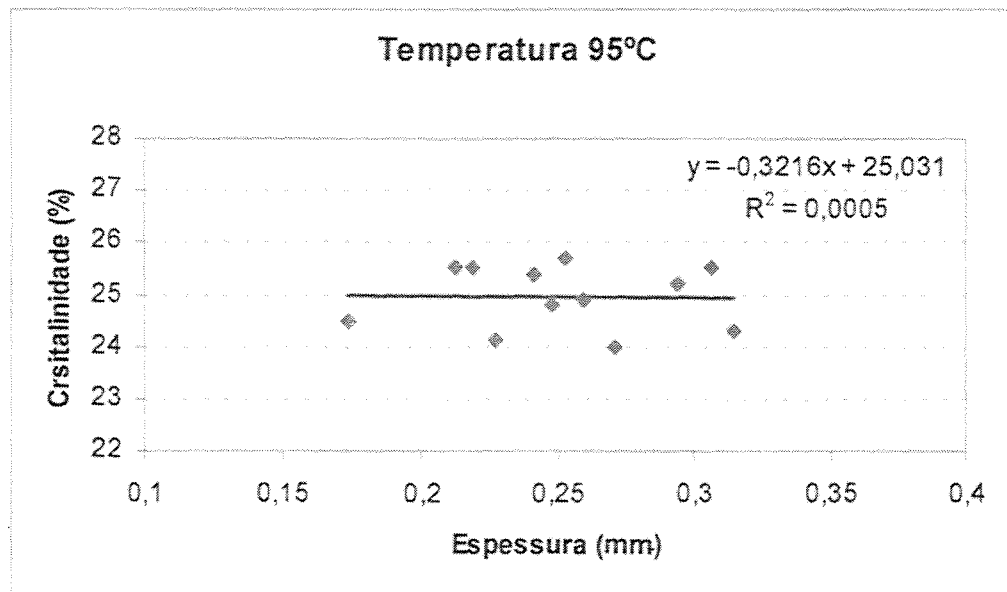


Figura 6.53– Cristalinidade em função da Espessura da Amostra

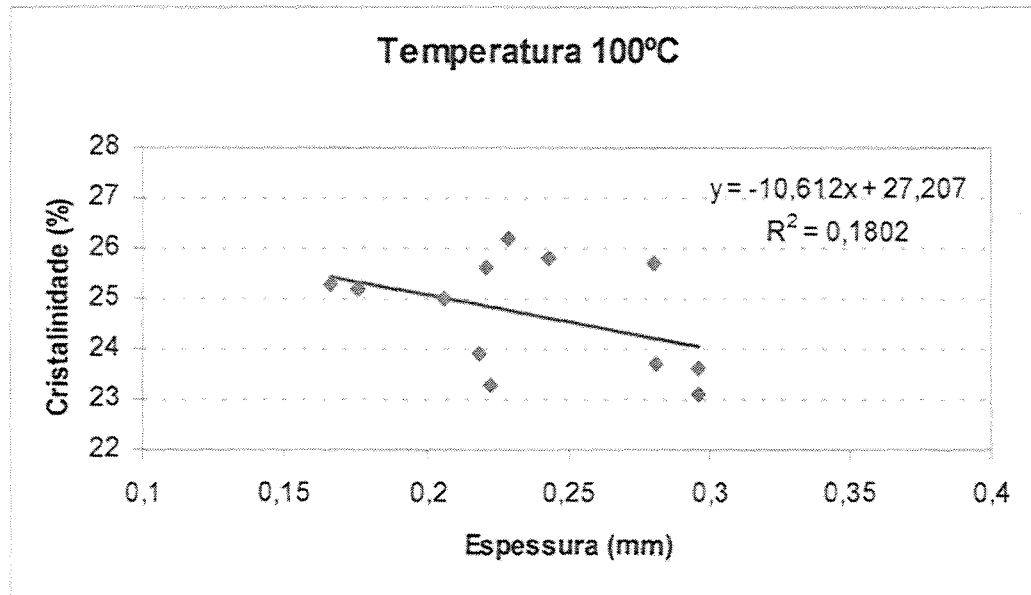


Figura 6. 54 – Cristalinidade em função da Espessura da Amostra

A cristalinidade não se mostrou influenciada pela espessura da amostra. Esse fato é significativo, pois a espessura variou de até 88% ,ou seja, o estiramento obtido é bastante diferente.

Uma explicação para esse comportamento pode estar no fato do sopro livre, ser realizado a baixas taxas de estiramento (um sopro, nestas condições demora cerca de 3 segundos). Desta forma, a relaxação molecular poderia dar tempo para que as tensões nas amostras não se elevassem a ponto de promover alta cristalização da amostra.

Outra hipótese, seria o fato de termos atingido o ponto de estiramento limite para cada uma das composições , nas temperaturas de teste. Podemos supor, que nesta situação, todos os polímeros acabem por gerar o mesmo nível de cristalização.

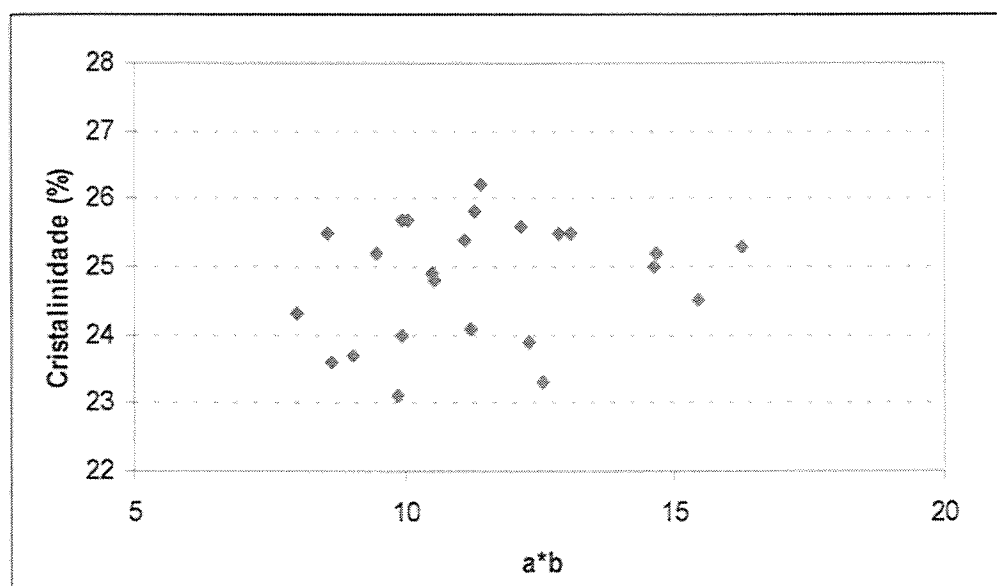


Figura 6.55– Cristalinidade em função da Estirabilidade da Amostra para as temperaturas de 95 e 100°C

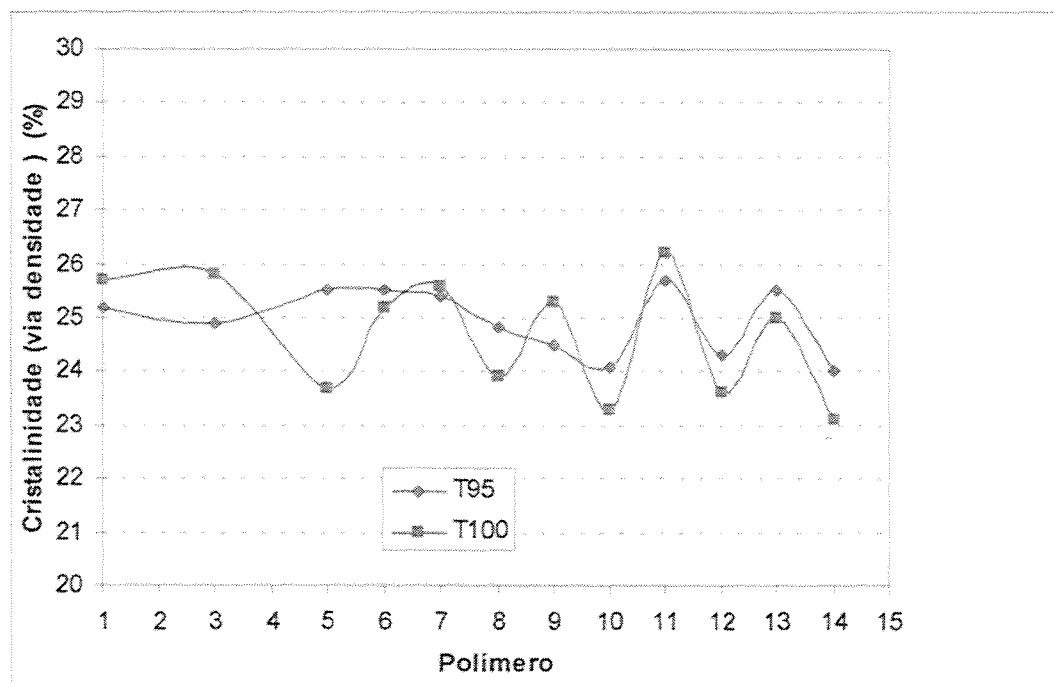


Figura 6. 56 - Cristalinidade obtida no limite de estiramento

A figura acima, ilustra a pequena variação existente na cristalinidade, para a maioria dos polímeros nas amostras sopradas a 95 e 100°C. Podemos dizer, que não existe o mesmo comportamento verificado para a estirabilidade, onde para cada temperatura, um nível claro de estirabilidade estava associado.

A quantificação da cristalinidade em função da composição e da temperatura, será discutida mais adiante.

A espessura final nos balões soprados até o limite de estiramento, dentro da faixa de temperatura estudada, é regida claramente pela composição do polímero.

Os fatores dominantes são : o peso molecular e o teor de DEG.

Da mesma forma como no caso da estirabilidade, eles possuem o mesmo peso mas influências opostas.

Quanto maior o peso molecular, maior a espessura final do balão, por outro lado, quanto menor o teor de DEG maior a espessura.

As duas variáveis principais possuem uma importância 300% maior em relação à temperatura, e 400% também maior, que o teor de IPA.

Tabela 6. 23 – Modelo para Espessura no Limite de Estiramento durante sopro livre

RESUMO DOS RESULTADOS : Espessura f(Mn, IPA, DEG e Temp)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,97				
R-Quadrado	0,95				
R- Q ajust	0,94				
Erro padrão	0,01				
Observações	24				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	4	0,039296	0,00982402	86,4078	6,47E-12
Resíduo	19	0,00216	0,00011369		
Total	23	0,041456			
	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	
Interseção	0,2440	0,0022	112,1252	2,85E-28	
Mnn	0,0267	0,0022	11,9331	2,85E-10	
IPAn	-0,0058	0,0022	-2,5997	0,017595	
DEGn	-0,0282	0,0022	-12,7649	9,06E-11	
Tempn	-0,0079	0,0022	-3,5751	0,00202	

Como é possível representar o estiramento dos polímeros, através de sua composição e temperatura de processo, também a espessura atingida durante o máximo de estiramento pode ser representada da mesma forma.

Novamente, Mn e DEG determinam o processo, como podemos ver na tabela 6.23 (estes dados representam apenas as temperaturas de 95 e 100°C).

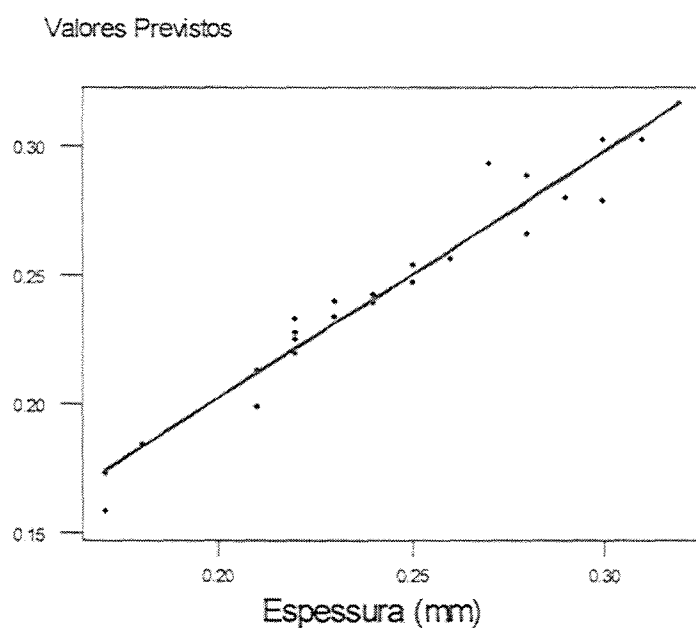


Figura 6. 57 - Ajuste do modelo para espessura

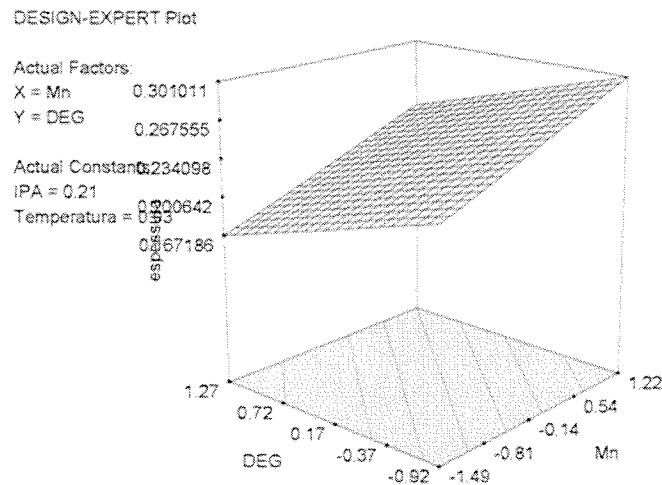


Figura 6.58 – Vista 3D da influência das duas principais variáveis : Mn e DEG. As variáveis : Temperatura e IPA estão fixas em seu nível médio

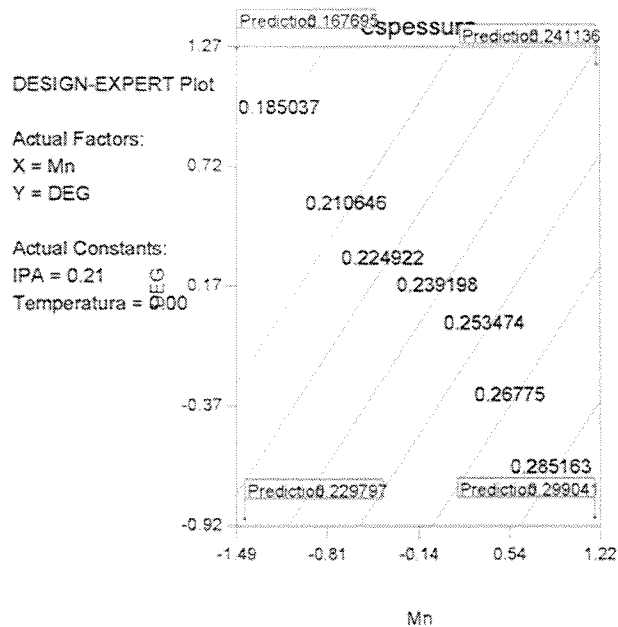


Figura 6. 59 – Vista em planta da influência das duas principais variáveis: peso molecular e teor de DEG. As variáveis : temperatura e IPA estão fixadas em seu nível igual a 0

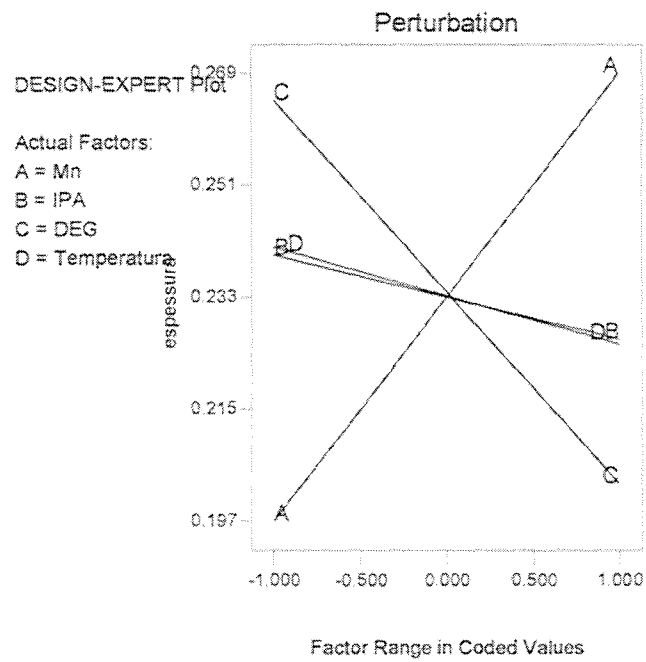


Figura 6.60 - Visualização do modelo : Para todas as variáveis em seu nível médio (Mn, IPA, DEG e Temp. padronizados = 0)

Podemos ver graficamente na figura 6.60, a importância relativa das variáveis e como Mn e DEG agem de forma oposta.

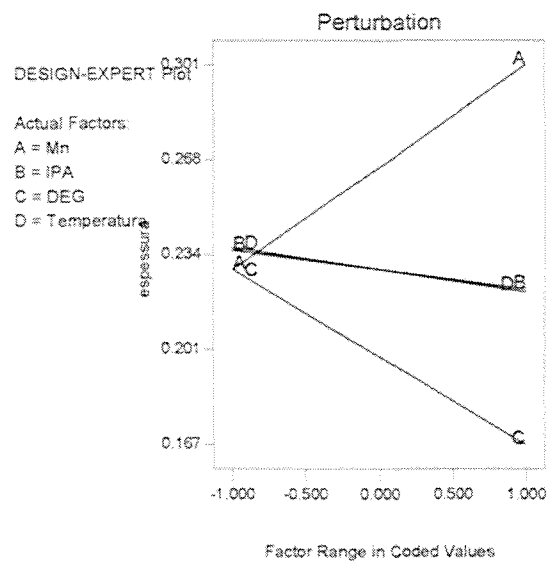


Figura 6.61 - Visualização do modelo : Mn e DEG no nível mínimo

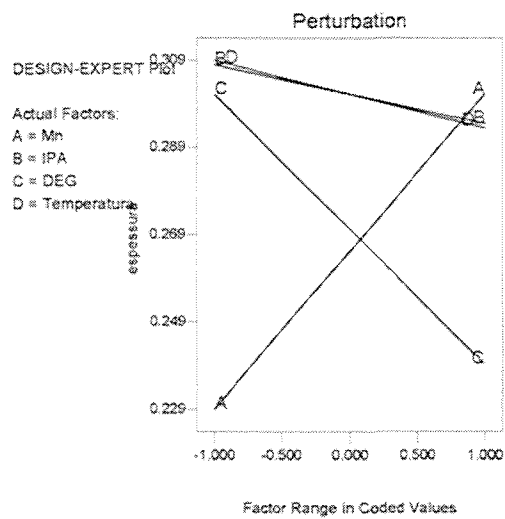


Figura 6.62 - Visualização do modelo : Mn no nível máximo (+1) e DEG no nível mínimo (-1)

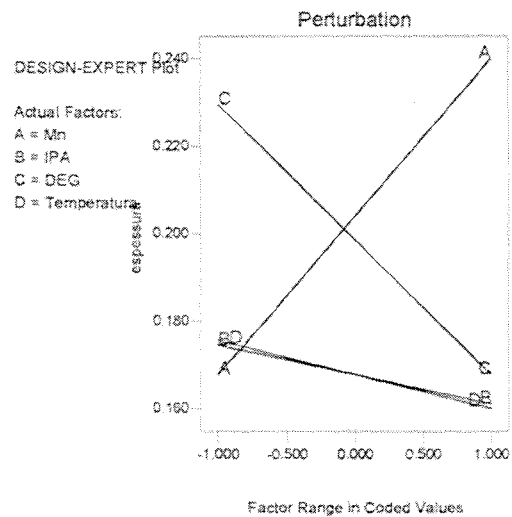


Figura 6.63 - Visualização do modelo : Mn no nível mínimo (-1) e DEG no nível máximo (+1)

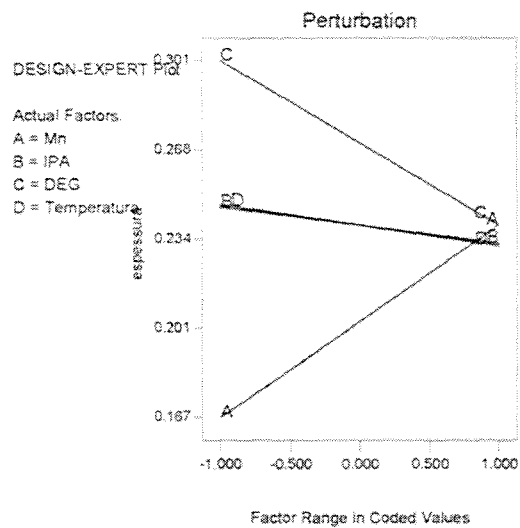


Figura 6.64 - Visualização do modelo : Mn e DEG no nível máximo

Em qualquer situação, como podemos ver nos gráficos acima, o IPA e a temperatura têm pouca influência sobre a espessura da amostra.

Ao contrário da espessura, a cristalinidade (para as temperaturas de 95 e 100°C) obtida no teste de sopro livre, varia muito pouco e não pode ser explicada completamente pela composição do polímero.

Na tabela 6.24 temos um $R^2A = 0,65$, o modelo portanto, não pode ser visto de forma quantitativa mas qualitativa. Isto porque, embora o modelo seja pobre na representação do fenômeno, as variáveis M_n , IPA e temperatura têm participação real no processo, devido aos baixos *valores-P*.

Todas as medidas, da mesma forma que as espessuras, foram feitas na condição de estiramento limite ou seja no ponto imediatamente anterior ao surgimento de superestiramento (esbranquiçamento da superfície do balão).

Podemos dizer, que para a condição de estiramento limite, todos os polímeros se comportam, aparentemente de forma muito parecida, independentemente de sua composição.

Como verificação importante, temos o fato de que :

Durante o processamento por sopro livre, os diferentes polímeros apresentam a mesma cristalinidade, independente da espessura atingida, do volume do balão, da composição do polímero e da temperatura de teste, se a deformação for feita antes do ponto onde ocorre um superestiramento.

Tabela 6.24 – Modelo para Determinação da Cristalinidade em Sopro Livre

RESUMO DOS RESULTADOS : Cristalinidade f(Mn,IPA, DEG e Temp)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,84				
R-Quadrado	0,71				
R-Q ajust	0,65				
Erro padrão	0,52				
Observações	24				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	4	12,548089	3,1370223	11,513318	6,457E-05
Resíduo	19	5,1769109	0,272469		
Total	23	17,725			
Coeficiente: Erro padrãc Stat t valor-P					
Interseção	24,825	0,107	232,989	0,000	
Mnn	-0,603	0,109	-5,511	0,000	
IPAn	-0,412	0,109	-3,765	0,001	
Tempn	-0,128	0,109	-1,173	0,255	
TempMn	-0,262	0,110	-2,369	0,029	

6.3.2. Sopro Livre : Morfologia - MEV

6.3.2.1. Corte Transversal – Sopro a 100°C

A análise através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revela uma estrutura única para as amostras que sofreram o sopro livre.

Basicamente , encontramos uma estrutura composta de estrutura em forma de placas que são mais visíveis na região central das amostras.

As amostras analisadas independente da composição, peso molecular e dentro da faixa de temperatura de 95 a 100°C, mostraram-se muito parecidas não existindo um fator de diferenciação entre elas.

Quanto à composição especificamente, as amostras que possuem baixo teor de ambos os comonômeros (polímeros 11 e 12) , aparentemente apresentam uma tendência a um maior número de camadas . Para as demais composições, não é possível verificar qualquer diferença.

Um fato novo é o da região central das amostras ser formada por uma estrutura em forma de placas e de grande dimensão. Tal observação nunca havia sido feita na literatura.

Provavelmente, o surgimento destas estruturas em forma de camadas está ligado ao escoamento multifase relacionado ao processo de sopro.

Como , além de um gradiente de temperatura, temos um gradiente de deformação , a estrutura gerada representa o tipo de esforços que agiram durante a sua formação.

Série com baixo peso molecular

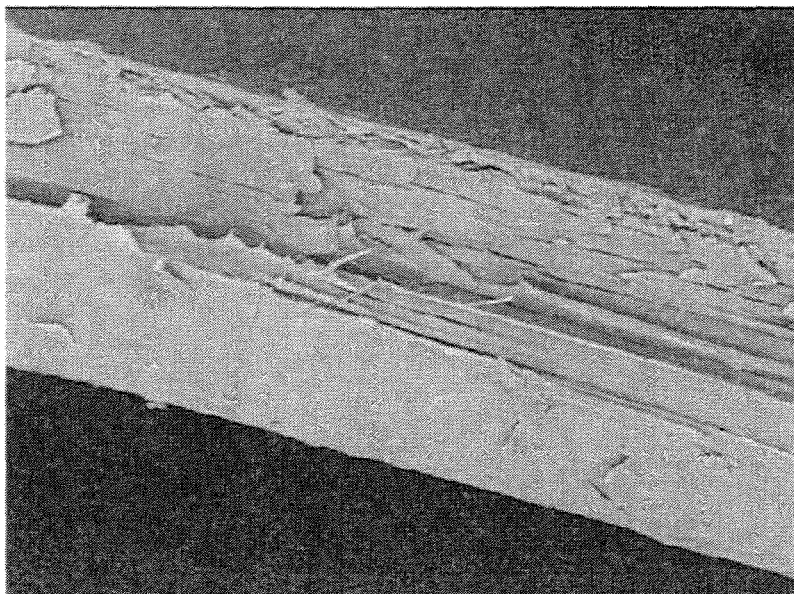


Figura 6.65 – Polímero 11 (baixo teor de co-monômeros) – 200x

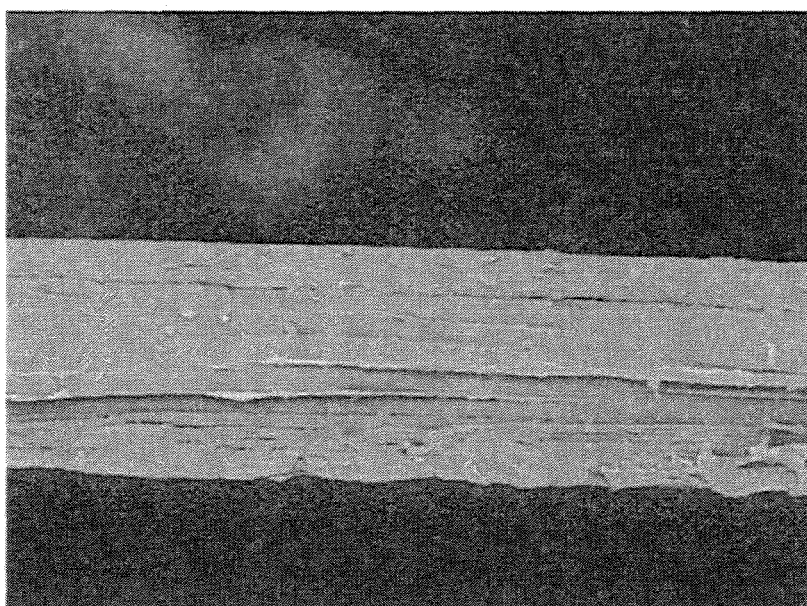


Figura 6.66 – Polímero 9 (alto teor de co-monômeros) - 200x

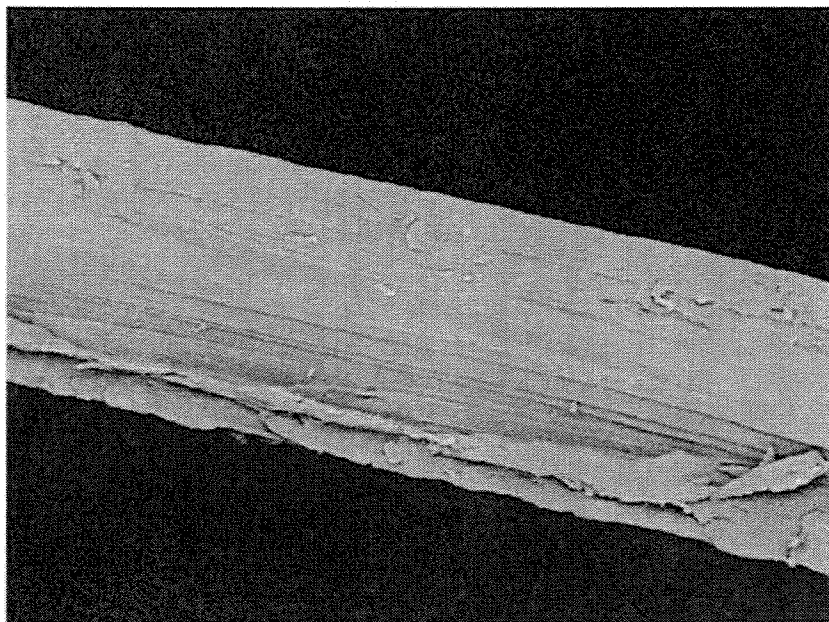


Figura 6.67 – Polímero 6 – 200x

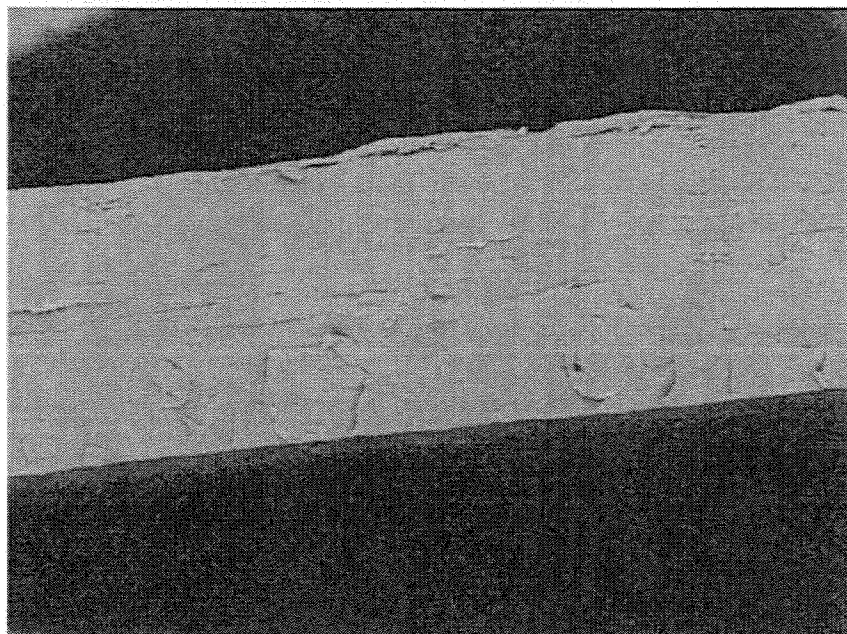


Figura 6.68 – Polímero 13 – 200x

Série com alto peso molecular

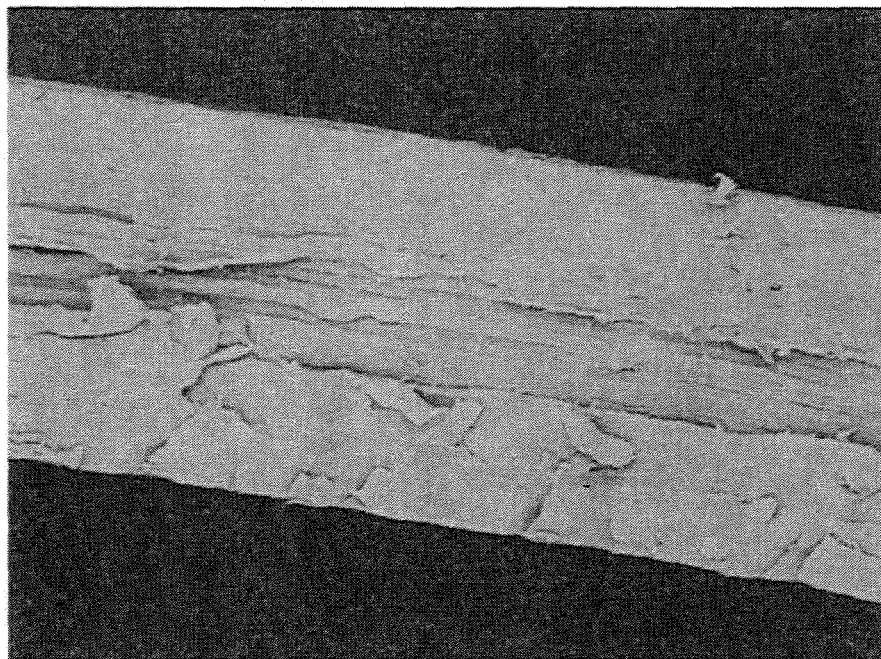


Figura 6. 69– Polímero 12 (baixo teor de co-monômeros) – 150x



Figura 6.70– Polímero 10 (alto teor de co-monômeros) - 200x

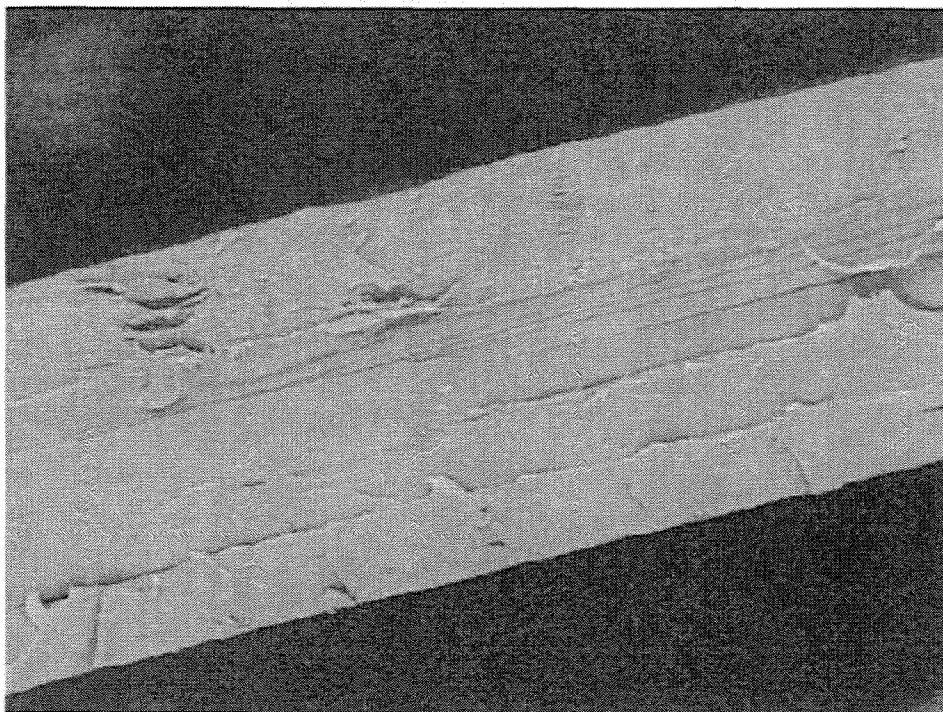


Figura 6.71– Polímero 8 – 200x

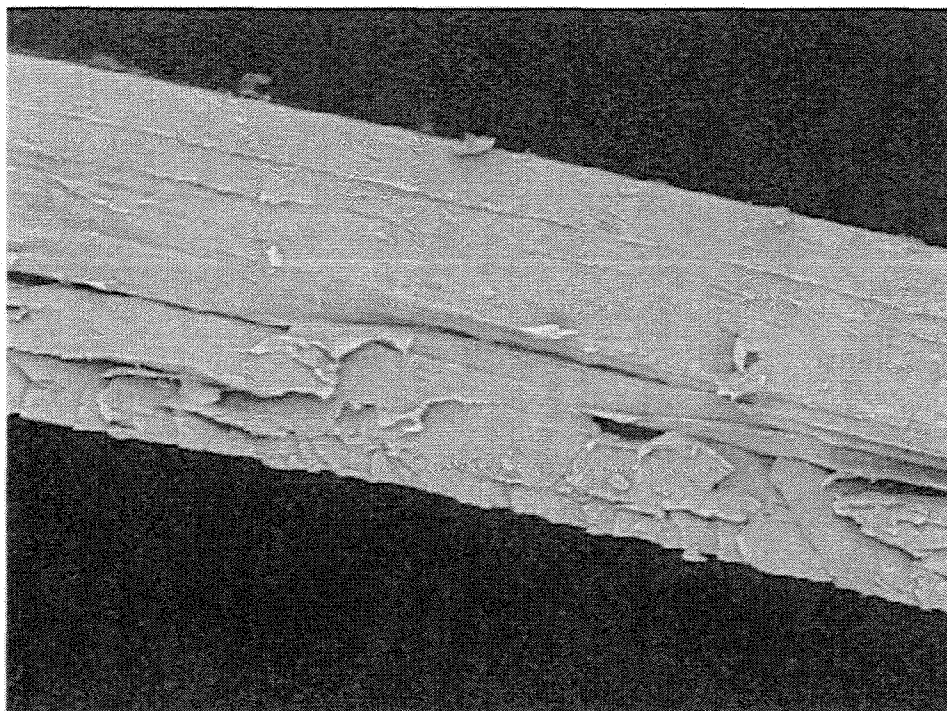


Figura 6.72 - Polímero 14 - 150x

6.3.2.2. Corte Transversal – Sopro a 95°C

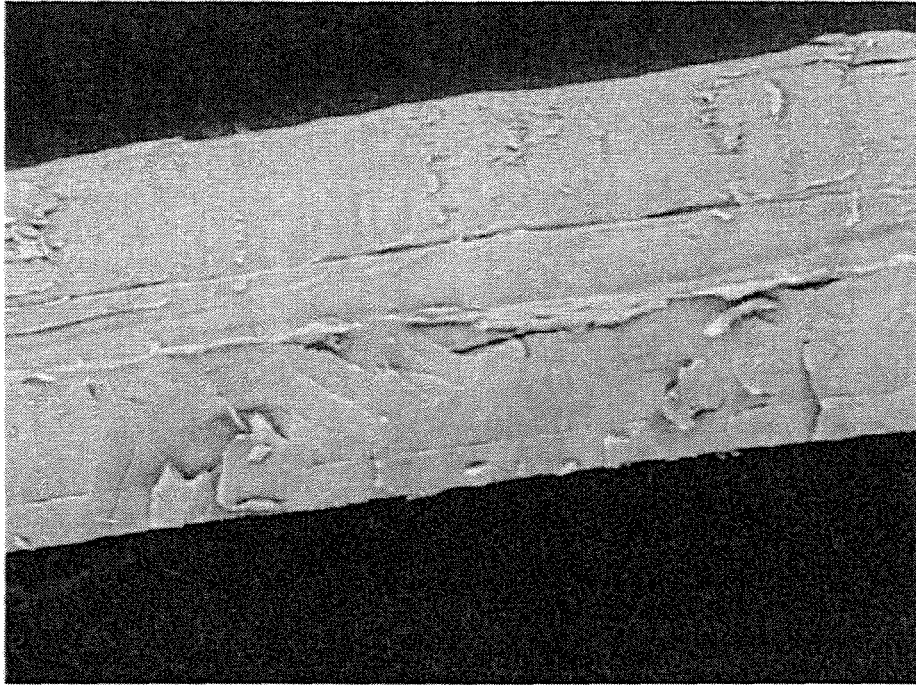


Figura 6.73 – Polímero 8 – 200x

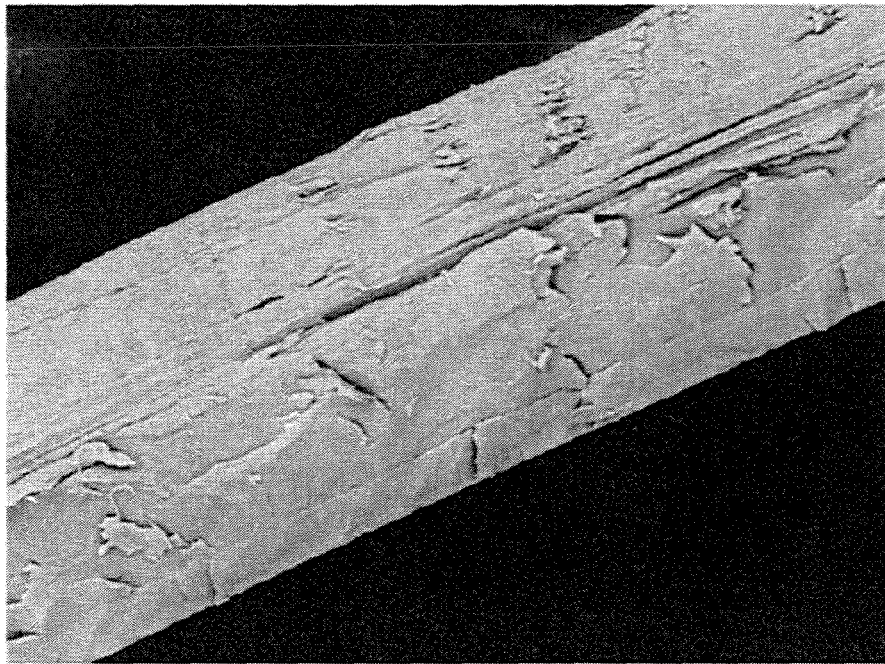


Figura 6.74 – Polímero 11 – 200x

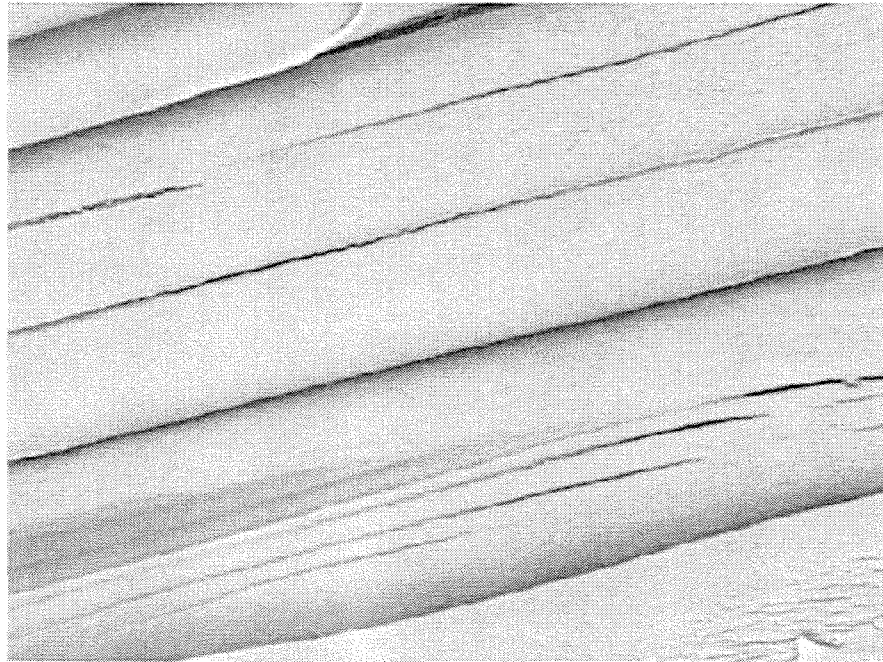


Figura 6. 75 – Polímero 9 – Detalhe da região central - 3.300x

Um detalhe ampliado, dessa região central pode ser visto na figura 6.76. Nesta foto, as camadas medem cerca de $5\mu\text{m}$ de espessura.

Considere-se que a espessura da amostra é de aproximadamente $250\mu\text{m}$.

O detalhe da extremidade de uma amostra, deixa-nos ver claramente, , que toda a parede do balão é formada por uma estrutura em camadas, embora as centrais sejam as de maior espessura .

Outra observação importante : a região externa do balão , aparentemente possui um número muito maior de camadas do que a parede interna, como pode ser visto nas figuras 6.65, 70, 71, 73 e 74.

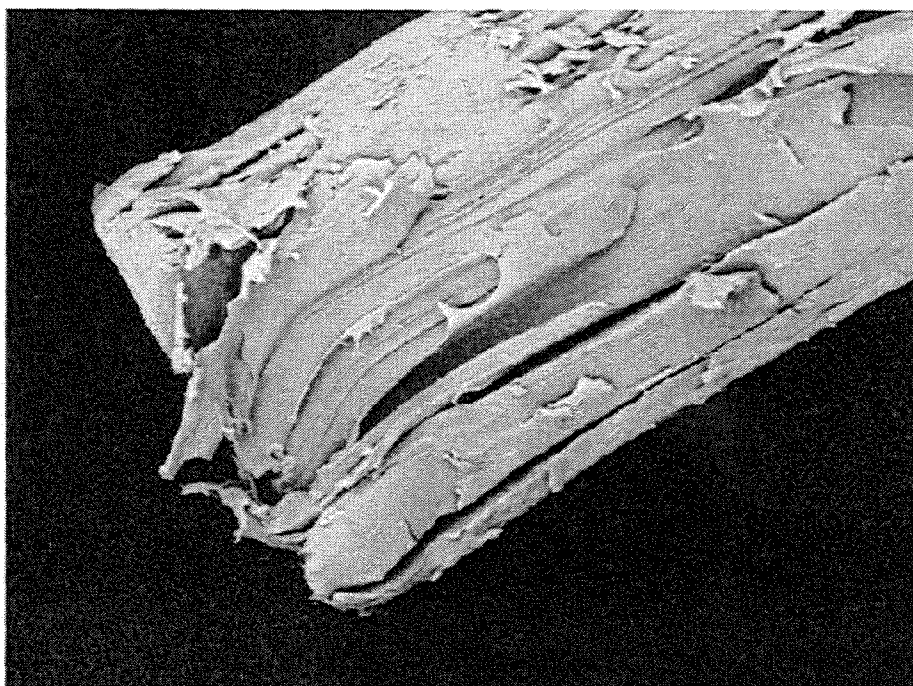


Figura 6.76 - Polímero 11 – Detalhe da extremidade da amostra – 200x

Se mesmo com os tempos altos, de cerca de 3 segundos, para um sopro, existem estas estruturas complexas, é de se supor que em uma garrafa a estrutura deva ser muito mais irregular e muito menos homogênea.

6.3.3. Conclusões Parciais – Sopro Livre

1. O peso molecular e o teor de DEG controlam o processo de estiramento em terpolímeros de PET.
2. A relação existente entre Mn e DEG nos níveis estudados é de exata oposição quanto a estirabilidade dos materiais. Este fato é de extrema importância, mas nunca havia sido quantificado .
3. O fator mais influente no processamento, como era previsível , é a temperatura.
4. A estrutura morfológica obtida durante o sopro livre é composta de camadas onde existem estruturas na forma de placas, principalmente na região central da parede dos balões.

6.4. Sopro com Molde

Inicialmente , como forma de delimitar as condições nas quais as várias formulações de polímero deveriam ser estudadas, foi escolhida uma composição : a do polímero 1 , cujo processamento foi efetuado em um amplo range de temperatura com o uso de duas diferentes preformas. Desta forma, além de quantificar o efeito da temperatura, poderíamos fazer as primeiras comparações entre os resultados obtidos em laboratório (sopro livre) e os obtidos em uma condição real de sopro.

Uma série de testes de caracterização fora efetuada de forma a quantificar e compreender, como e quanto, as propriedades de uma garrafa podem ser afetadas pela forma de processamento, de maneira a preparar a próxima etapa dos testes.

6.4.1. Condições de Processamento

Velocidade	(garrafas/h):	1200
Pressão de Sopro	(Bar) :	40
Pressão de Pré-Sopro	(Bar):	12
Temperatura do Molde	(°C):	10
Temperatura da Preforma	(°C) :	95 a 115

Polímero utilizado : número 1 (tabela 6.1)

Tabela 6. 25 – Condição de produção da amostras

Amostra	Temperatura (°C)	Espessura (mm)
1	95	4,2
1.1	99	4,2
2	105	4,2
3	115	4,2
4	115	4,7

Como pode ser visto na foto abaixo, as amostras 1 e 3 são as únicas que visualmente apresentam diferença, que é clara na amostra 1, e mais sutil na amostra 3.

A amostra 1 possui uma coloração tendendo ao branco/leitoso, enquanto que a amostra 3, possui menos brilho que as demais.

Do ponto de vista unicamente industrial, somente estas duas amostras não poderiam ser utilizados como embalagem. As demais apresentam aparência excelente.

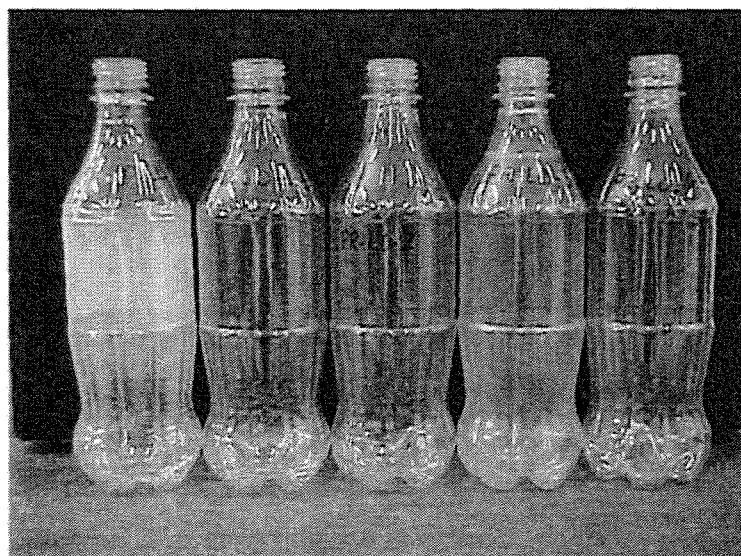


Figura 6.77– Amostra das garrafas : 1, 1.1, 2, 3 e 4

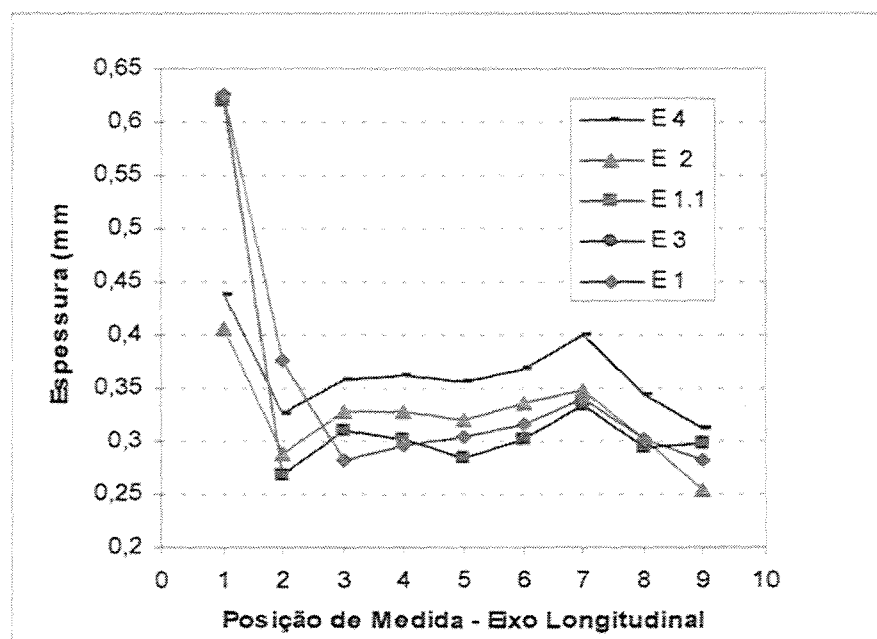


Figura 6.78 – Distribuição de espessura

Os pontos de 1 a 9 correspondem às seguintes distâncias a partir do topo do gargalo : 40,60,80,100,120,150,180,200 e 220 mm.

A distribuição de espessura ao longo da garrafa é mostrada na figura 6.77.

Podemos distinguir dois grupos com comportamentos distintos : o primeiro grupo, formado pelas amostras 1 , 1.1 e 3 , no qual a espessura na região do pescoço da garrafa, é maior que no segundo grupo, formado pelas amostras 2 e 4.

Em princípio, a distribuição obtida é bastante homogênea ao longo da garrafa, se não consideramos a região do pescoço.

A diferença de espessura , em relação à região central da embalagem (posições de 3 a 7) , difere em 16% entre os pontos extremos : garrafas 4 e 1.1 .

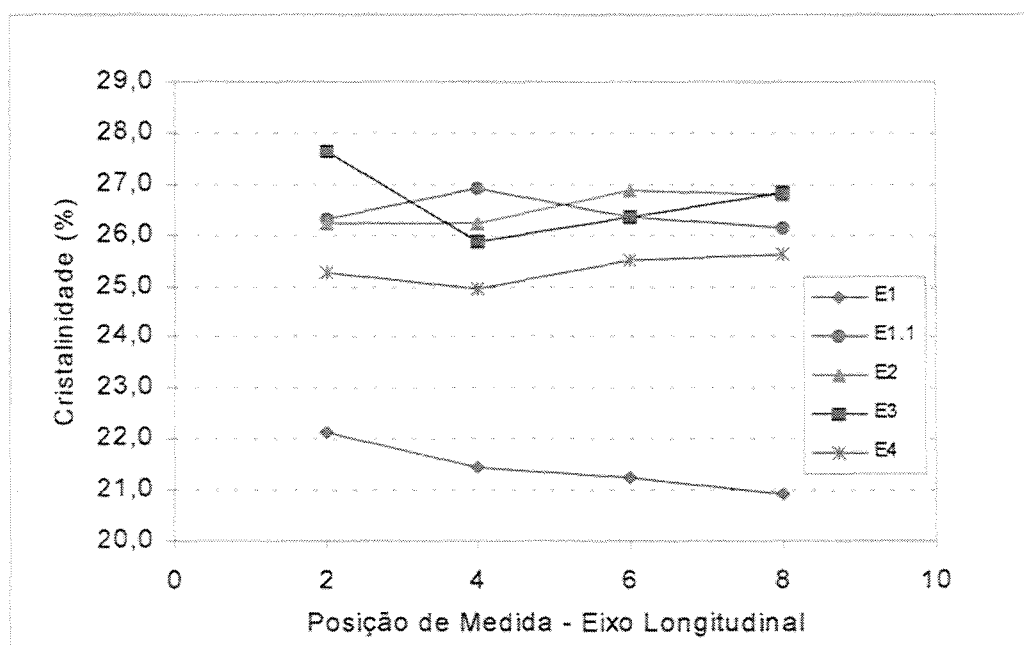


Figura 6.79 – Distribuição de Cristalinidade

A análise da curva de cristalinidade ao longo do eixo longitudinal das garrafas, mostra uma homogeneidade de valores para cada série de garrafas.

A garrafa com menor cristalinidade média é a da série 1 (~ 21,5%) e os maiores valores são encontrados nas séries 1.1, 2 e 3 (~ 26%).

Como podemos constatar, o nível de cristalização atingido nas garrafas, é o mesmo daquele obtido nos balões produzidos no sopro livre. Ou seja, é como se as garrafas tivessem sido sopradas até o seu limite de estirabilidade. Ou ainda, o nível de cristalinidade varia muito pouco, independentemente do processamento. Esta discussão será aprofundada no decorrer do estudo.

6.4.2. Permeabilidade

6.4.2.1. Taxa de Permeação ao Oxigênio

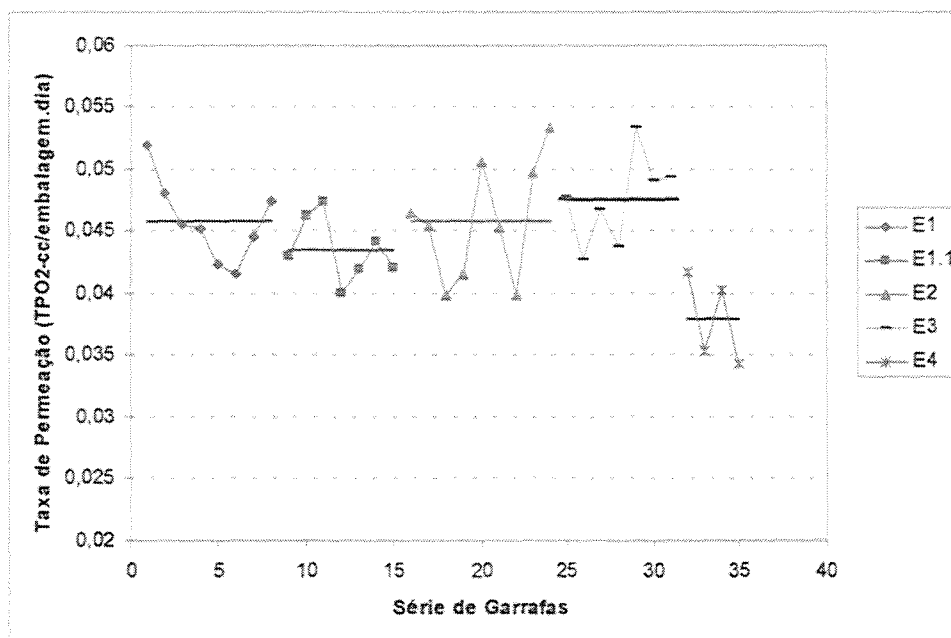


Figura 6.80 – Taxa de Permeação

Tabela 6.26 - Taxa de permeação – Análise dos Dados

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
E1	8	0,3665	0,04581	1,094E-05
E1.1	7	0,3047	0,04353	6,646E-06
E2	9	0,4123	0,04581	2,302E-05
E3	7	0,3328	0,04754	1,301E-05
E4	4	0,1515	0,03788	1,315E-05

Como conclusão inicial, a amostra E4 é a de menor taxa de permeação. A diferença entre ela e as demais é estatisticamente significativa.

Teoricamente, a taxa de permeação é influenciada pelas características : cristalinidade, espessura da amostra, orientação, mobilidade molecular e volume livre .

Alguns comentários relevantes:

Grande parte dos estudos realizados, com PET, como discutido anteriormente, diz respeito a filmes amorfos ou cristalizados (por orientação ou tratamento térmico).

Em garrafas, os trabalhos significativos estão os relacionados nesse trabalho. A falta de informação específica sobre o processo torna a análise de permeabilidade consideravelmente complicada. Isto porque, no caso de filmes, além de termos uma estrutura muito homogênea devido à forma como o material é processado, as espessuras são muito inferiores (cerca de 40 μm).

No caso dos filmes , os tratamentos fazem com que a estrutura cristalina altamente desenvolvida seja o principal fator a ser levado em consideração.

Na verdade, os fenômenos ligados à permeação através da estrutura da parede de uma garrafa são, ainda hoje, em sua grande parte desconhecidos.

A análise das características clássicas : espessura e cristalinidade, levam a uma surpresa : pelos dados mostrados nas figuras 6.81-82, a permeação diminui com a espessura média da garrafa e, com exceção da amostra E1, aumenta com a cristalinidade média da amostra.

Este comportamento reflete o porquê da falta de informações sobre garrafas.

Justamente para tratar com este tipo de resultado, optamos por desenvolver e utilizar, além das técnicas e medidas tradicionais, como cristalinidade e espessura, uma série de procedimentos experimentais voltados para uma caracterização mais correta da uniformidade da estrutural e das propriedades da parede de uma garrafa.

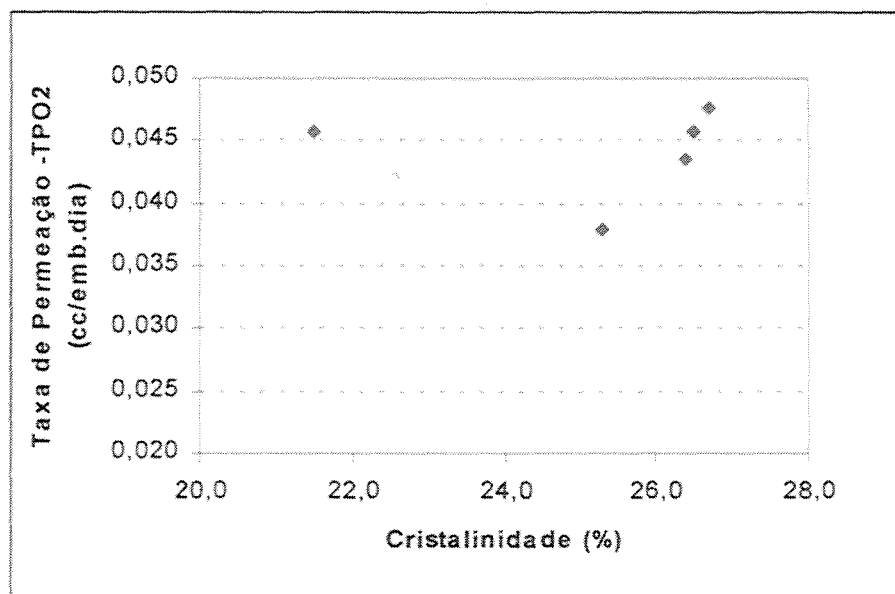


Figura 6.81 - Taxa de permeação versus cristalinidade das amostras E1-E4

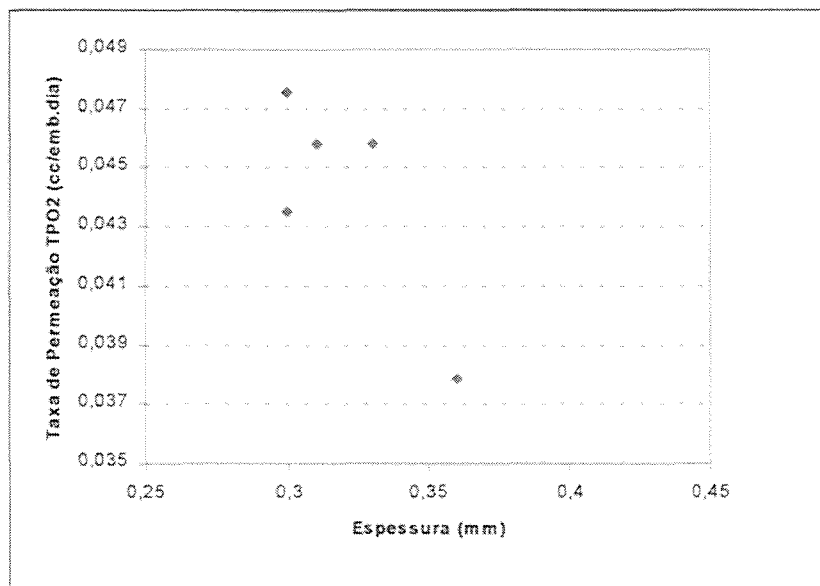


Figura 6.82- Taxa de permeação versus espessura da amostras E1-E5

6.4.2.2. Permeabilidade Localizada ao Oxigênio

Essa técnica foi desenvolvida durante este estudo e foi utilizada para facilitar a escolha das regiões que deveriam ser analisadas de forma mais refinada. O resultado é visto nas figuras 6.83 e 6.84.

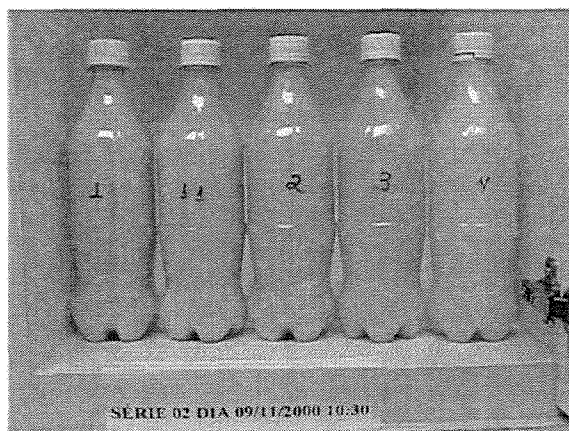


Figura 6.83 - Permeabilidade Localizada . Tempo de teste : inicial

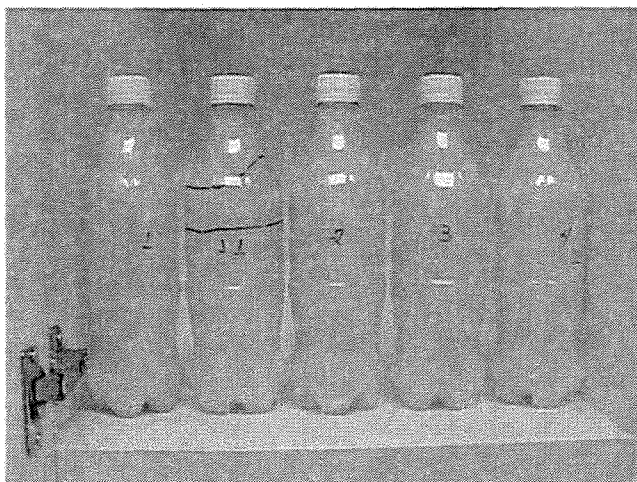


Figura 6.84 - Permeabilidade localizada. Tempo de teste = 24h

A amostra 1, se destacou das demais.

Podemos verificar que as amostras, 1.1 e 2, também apresentam regiões, basicamente as centrais, onde existe uma diferença de permeabilidade. Pela foto acima, podemos dizer que as amostras mais homogêneas são as garrafas das séries 3 e 4.

Este resultado comprova que a amostra E4 é diferente das demais mas o mesmo ocorre com a E3.

As garrafas sopradas a temperaturas mais altas, aparentemente, possuem uma uniformidade estrutural maior.

Nota-se que as regiões centrais, menos a da amostra 1, possuem nível de cristalinidade muito próximo (figura 6.79).

Além disso, se tomarmos a espessura ao longo da garrafa (figura 6.78), a região central é a região de menor espessura, ou seja, a que possui provavelmente a maior orientação molecular, e deveria ter as melhores propriedades no que se refere à barreira contra gases.

6.4.2.3. Permeabilidade Localizada - Tingimento

A afinidade tintorial é uma das propriedades mais sensíveis a mudanças de estrutura. A fim de verificar as diferenças existentes entre as amostras sopradas, em diferentes condições de temperatura e espessura de preforma, foi aplicada a técnica de tingimento, (também desenvolvida durante o presente estudo), das garrafas sob duas condições distintas : tingimento interno (Tin) e tingimento externo (Tex). Esta técnica permite visualizar de forma bastante clara diferenças de afinidade tintorial tanto na parede externa como na parede interna da garrafa.

As regiões que se destacam foram utilizadas para estudos mais profundos de caracterização

Para detectar possíveis diferenças estruturais entre as amostras, utilizamos inicialmente a técnica de tingimento, tanto interno como externo.

O resultado pode ser visto nas figuras 6.85 a 6.87.

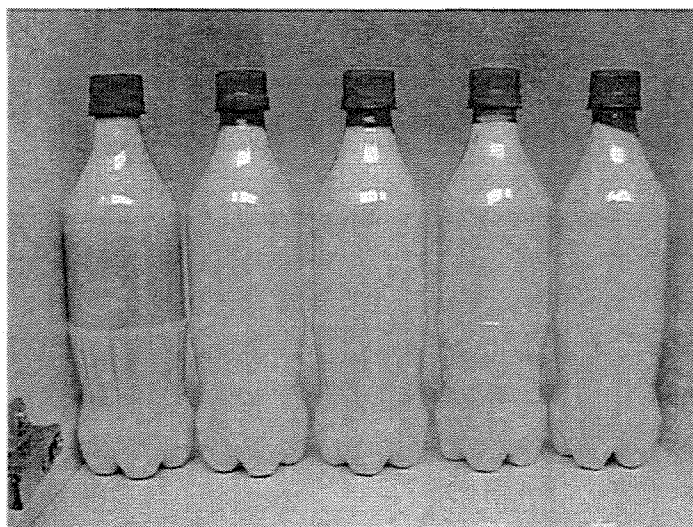


Figura 6.85 - Tingimento Interno

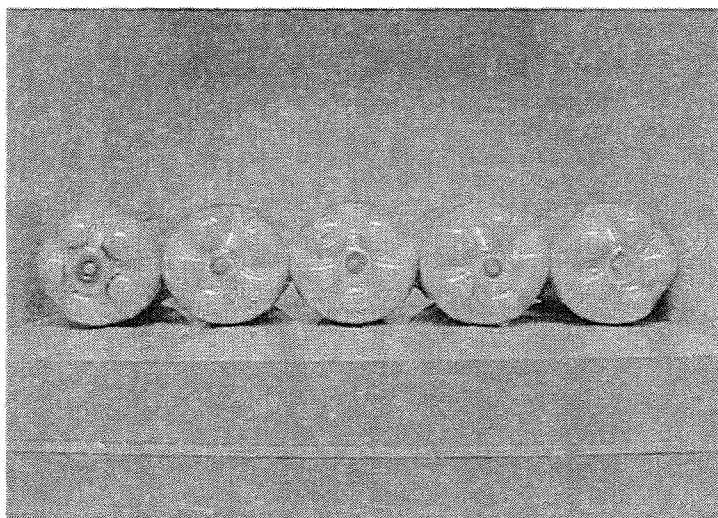


Figura 6.86 - Tingimento Interno

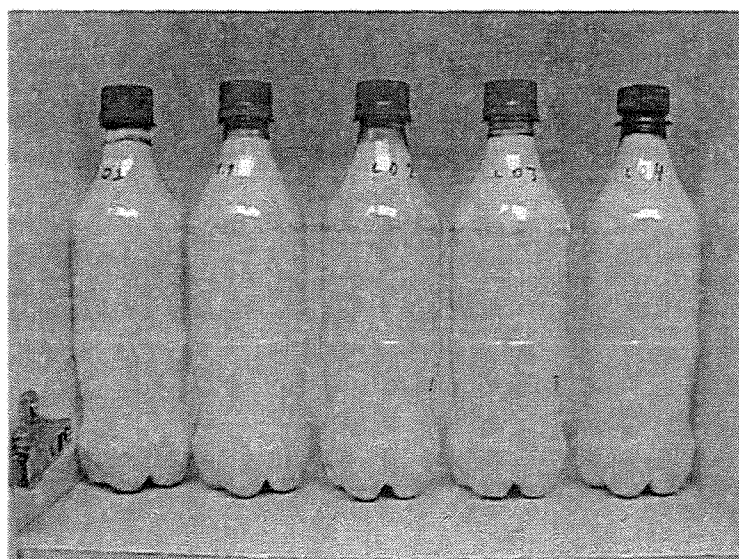


Figura 6.87 - Tingimento Externo

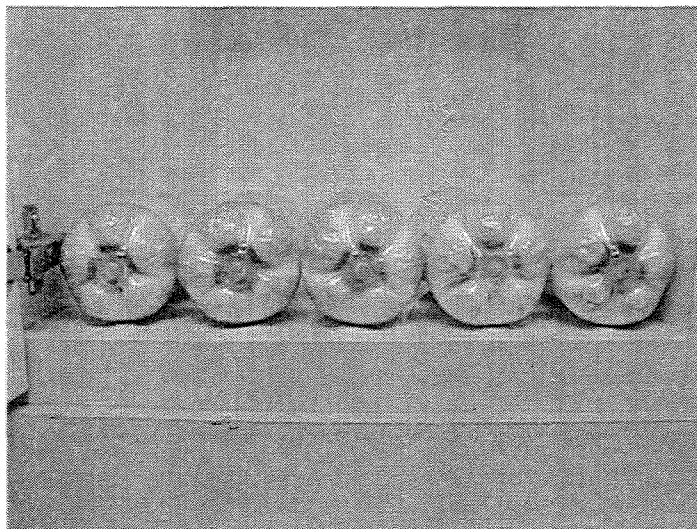


Figura 6.88 - Tingimento Externo

Como pode ser verificado nas figuras acima, o tingimento interno, revelou mais pontos de tingimento diferenciado que as figuras onde são mostrados os tingimentos externos. Podemos dizer, em princípio, que externamente todas as garrafas apresentam um comportamento muito semelhante, ao menos para as grandes moléculas de corante.

A comparação entre os tingimentos externo e interno indica que pode haver diferenças estruturais ao longo da espessura das amostras que se refletem nas propriedades de permeação.

A parede externa sendo mais uniforme, o que se verifica em todas as amostras, e a interna possuindo uma amostra, a 1, muito diferente das demais.

Note-se, nas figuras acima, um detalhe interessante : as regiões com a maior quantidade de material amorfo (fundo da embalagem), atingem , em todas as amostras e nos dois tipos de tingimento uma coloração mais acentuada . O mesmo acontece nos gargalos, no entanto devido às tampas, não podemos observar este comportamento.

6.4.3. Análises de Densidade e Cristalinidade

A primeira análise realizada nas regiões onde o tingimento mostrou-se diferenciado (região central das amostras) foi uma nova determinação das densidades /porcentagem de cristalinidade. Contudo, a metodologia foi alterada para permitir que pudéssemos obter um valor de densidade que representa de forma mais completa. Optou-se por estender o teste por um período de tempo suficientemente longo para, no caso da presença de vazios estruturais, pudéssemos quantificá-los.

A comparação das densidades está na figura 6.89.

A estratégia mostrou-se correta.

A variação dos valores de densidade ao longo do tempo, principalmente na amostra 1, poderia ser um indicativo da existência de porosidade nas amostras. Assim sendo, à medida que ocorresse a penetração do solvente no interior da amostra, haveria um aumento da leitura de densidade.

Para confirmar tal hipótese , foram realizados testes de picnometria de hélio e porosimetria de mercúrio.

Pelo levantamento bibliográfico realizado, esta é a primeira vez que estas técnicas são empregadas para caracterização de amostras de garrafa.

Desta forma, não existe um resultado com o qual possamos nos balizar.

Realmente, os dados de porosidade das amostras indicam um nível de porosidade diferenciado entre elas.

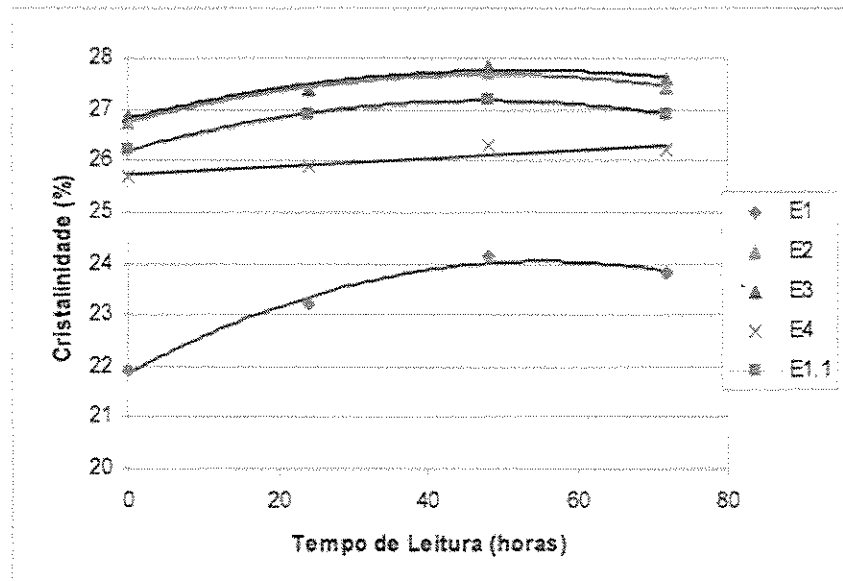


Figura 6.89 – Variação da medida de cristalinidade, via coluna de gradiente de densidade, em função do tempo de leitura

A determinação da porosidade das amostras, foi calculada através da seguinte relação :

$$Porosidade = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad (6.10)$$

onde :

ρ_a = densidade aparente do material (via coluna de gradiente de densidade)

ρ_r = densidade absoluta (via picnometria de hélio)

Tabela 6.27 – Densidade Absoluta (He) x Densidade Aparente (Coluna)

Amostra	Densidades (g/cm ³)		%poros
	He	Coluna	
E1	1,3764	1,3613	1,10
E2	1,3704	1,3671	0,24
E3	1,3680	1,3672	0,06
E4	1,3659	1,3658	0,00
E1.1	1,3722	1,3664	0,42

Segundo estes resultados, existe uma forte relação entre a porosidade da garrafa e o seu processamento. Os extremos estariam nas amostras 1 e 4, a mais e a menos porosa, respectivamente.

Estes resultados confirmam o observado pelas técnicas quantitativas e qualitativas de medida da permeabilidade.

Tabela 6.28 – Volume Total dos Poros (defeitos estruturais) com diâmetro abaixo de 20µm

Porosimetria de Hg	
Amostra	Volume poros < 20 µm (ml/g)
E1	0,0337
E2	0,0265
E3	0,0288
E4	0,0236
E1.1	0,0283

Tabela 6.29 – Diferença de Porosidade, para poros < 20 μ m, em relação à Amostra de menor Porosidade (E4)

Amostra	delta%
E1	42,58
E2	12,29
E3	22,03
E4	0,00
E1.1	19,92

Podemos sugerir, que o nível de porosidade estrutural tem correlação com os resultados de permeabilidade e deve ser levado em consideração, quando é realizado qualquer tipo de estudo sobre transferência de massa em garrafas . É um fator que não é quantificado ou analisado, mas que não pode ser desprezado.

Neste trabalho, foram utilizadas duas técnicas de determinação da densidade “absoluta”, para que se pudesse escolher a mais indicada a este tipo de material.

O teste de porosimetria de mercúrio, é destrutivo embora forneça a distribuição do tamanho de poros na amostra. A picnometria de hélio, tem certas vantagens : é mais rápida e por não ser destrutiva, as amostras que passam por esta análise, podem ser empregadas posteriormente em outros experimentos.

A determinação da porosidade, via coluna de gradiente de densidade e a picnometria de hélio, mostrou-se mais indicada, para acompanharmos as variações estruturais, do que a porosimetria de mercúrio.

Embora seja mais sensível, em ambos os casos, os resultados obtidos têm basicamente as mesmas informações.

As pressões extremas a que as amostras são submetidas pelo mercúrio, provavelmente, em uma estrutura frágil, como o polímero, deve influenciar nos resultados.

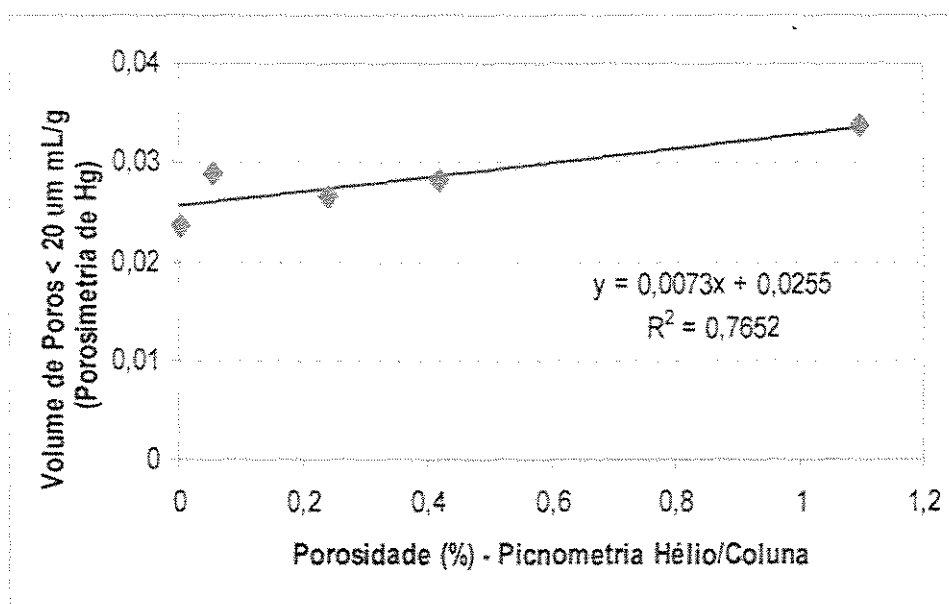


Figura 6.90 – Relação entre os Dados obtidos via : Picnometria de Hélio, Coluna de Gradiente de Densidade e Porosimetria de Mercúrio

6.4.4. Análise Morfológica

Para tentar esclarecer e ordenar as informações obtidas, foi realizada uma série de análises tanto nas superfícies como no interior das amostras.

6.4.4.1. Microscopia Óptica de Luz Polarizada

A análise das superfícies externa e interna das garrafas é bastante elucidativa (a linha horizontal às fotos é paralela ao corte transversal das garrafas).

Em todas as amostras, excetuando-se a E3 que discutiremos separadamente, a parede interna da garrafa aparenta sempre ser mais regular e ter menos imperfeições. As paredes internas, mesmo na amostra E4, que pelo que vimos anteriormente é a menos porosa, são muito irregulares e apresentam o que aparenta ser uma textura. A diferença entre paredes, é mencionada por Kim [6.21] e por Venkateswaran [6.22], em algumas amostras.

Esta textura, pode ser atribuída a princípio a duas causas: falha mecânica e/ou porosidade ou ainda cristalização.

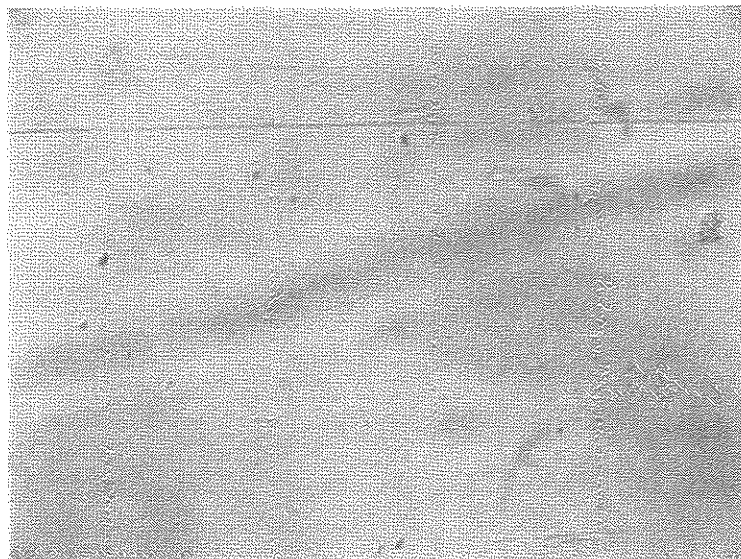
No caso das garrafas, E1, E1.1, E2 e E4, podemos atribuir a textura pela sua aparência e resultados de permeabilidade localizada a defeitos.

No caso da garrafa E3, que como comentado anteriormente possui uma aparência ligeiramente diferente das demais em termos de brilho, e que foi processada a uma alta temperatura, provavelmente ocorreu uma leve cristalização superficial, que fica bastante evidente sob luz polarizada. Esta amostra é a única a apresentar textura na parede externa.

A amostra E4, que foi soprada na mesma temperatura que a amostra E3, provavelmente, não desenvolveu a mesma estrutura por ser mais espessa e, ter um perfil de temperatura diferente da E3 ao longo da parede.

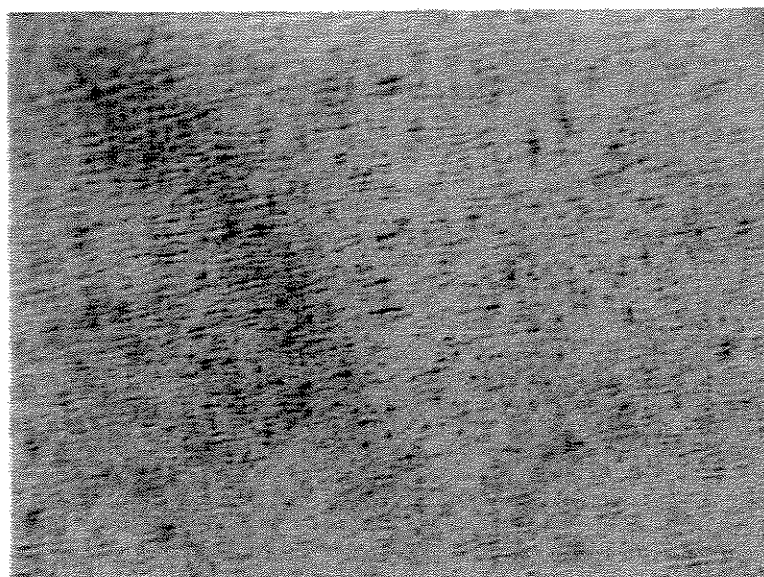
Ainda com respeito à amostra E4, chama a atenção os pontos pretos existentes na parede interna. A aparência desta estrutura lembra muitas vezes

pequenos sulcos ou furos e outras vezes, aparenta ser material em relevo, em um nível ligeiramente superior à superfície da amostra.



LAPTEX

Figura 6.91 - Garrafa E1 – Superfície Externa - 150x



LAPTEX

Figura 6.92 - Garrafa E1 – Superfície Interna - 150x



Figura 6.93 - Garrafa E1.1 – Superfície Externa - 150x

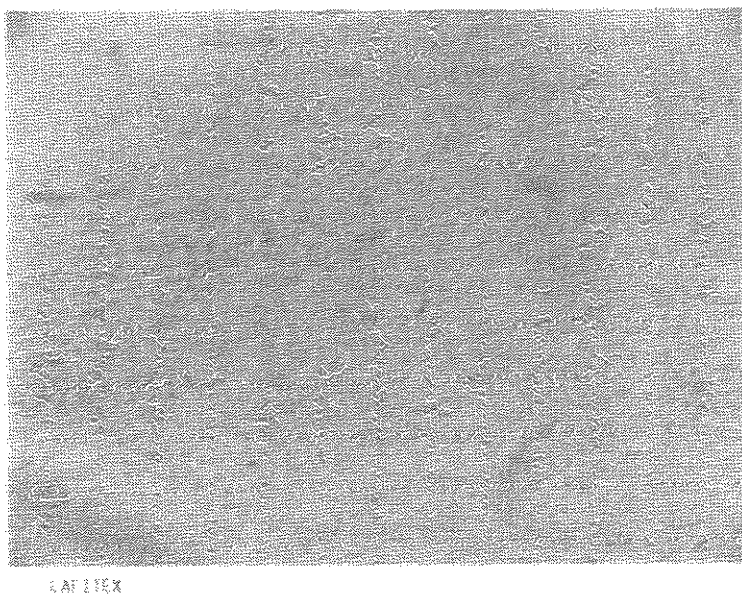


Figura 6.94 - Garrafa E1.1 – Superfície Interna - 150x

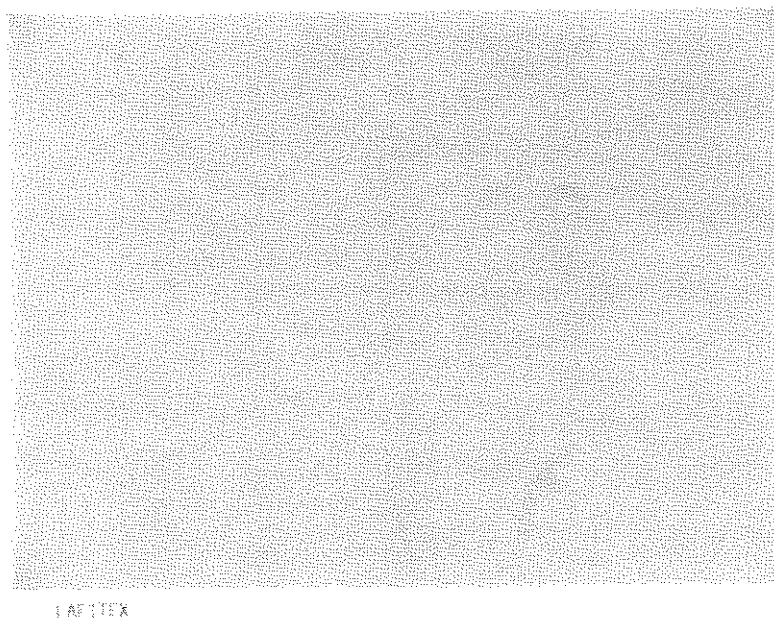


Figura 6.95 - Garrafa E2 – Superfície Externa - 150x

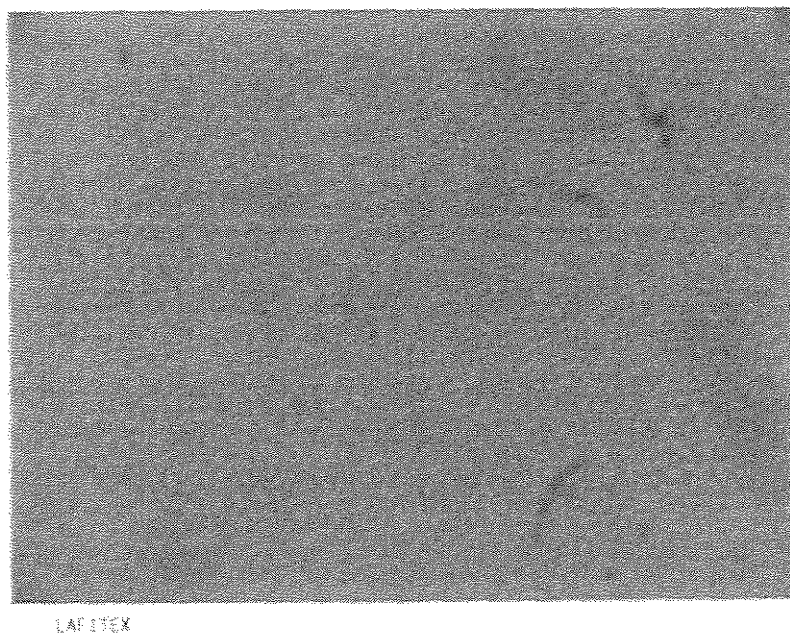


Figura 6.96 - Garrafa E2 – Superfície Interna - 150x

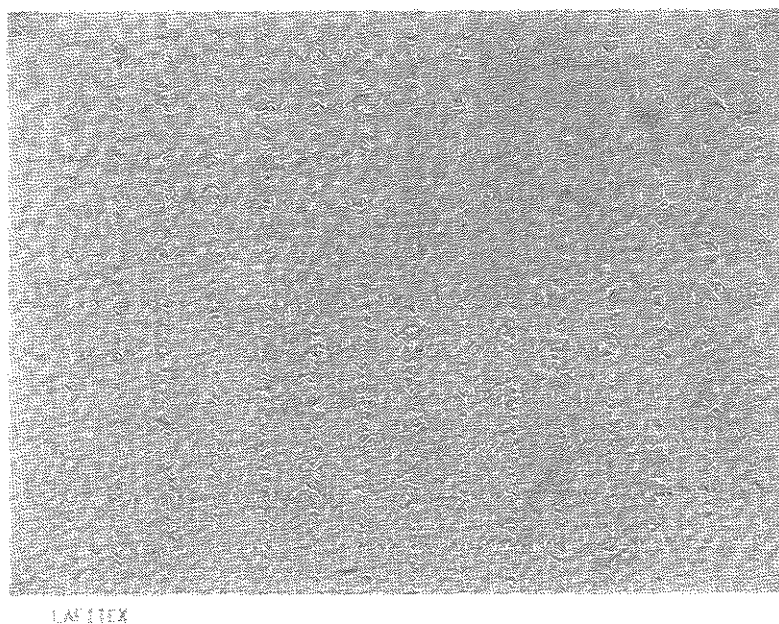


Figura 6.97 - Garrafa E3 – Superfície Externa - 150x



Figura 6.98 - Garrafa E3 – Superfície Interna - 150x



Figura 6.99 - Garrafa E4 – Superfície Externa - 150x

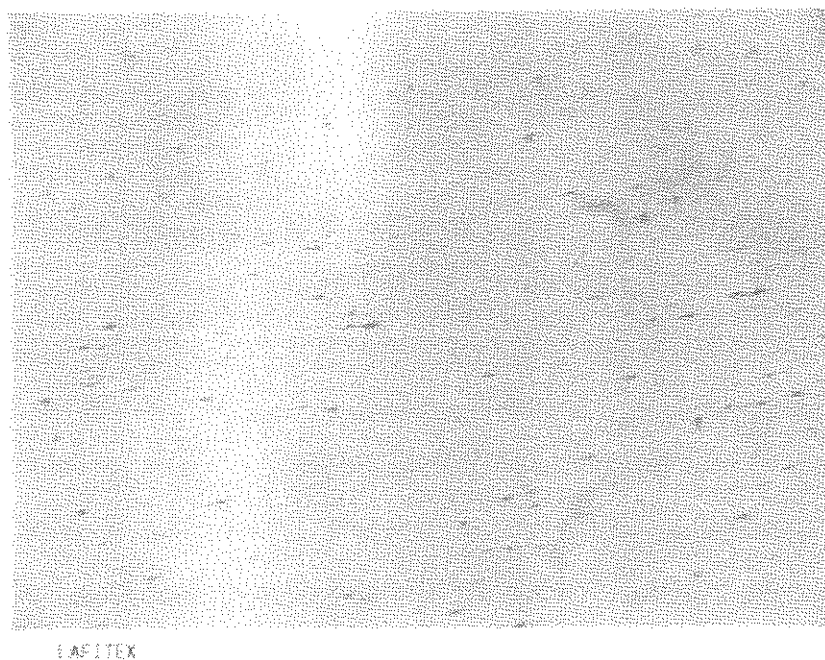


Figura 6.100 - Garrafa E4 – Superfície Interna - 150x

6.4.4.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Ao contrário do sopro livre, cujo processo demanda até 3 segundos, a produção de uma garrafa é feita em 1 segundo.

Logicamente, os esforços a que as preformas são submetidas são diferentes e muito mais severos.

Como foi comentado, anteriormente, quando da análise morfológica dos balões formados durante o sopro livre, que a estrutura existente em uma garrafa deveria ser, teoricamente, menos homogênea uma vez que o processo de deformação é muito mais "instável".

Instável, no sentido das forças envolvidas : altas taxas de deformação (sob altas pressões) , gradiente de temperatura e de estiramento, com um fator novo e de grande influência : um limite de deformação imposto pela presença do molde.

No caso do sopro livre, como o próprio nome descreve com precisão, a preforma é deformada tendo como fatores limitantes : a estrutura molecular do polímero, a temperatura e a pressão. Fixada a temperatura , o limite para deformação é dado pelo próprio material .

Quando utilizamos um limitante físico para a deformação , o molde, o material que entrar em contato com esta superfície estará imediatamente impedido de continuar deformando uma vez que ocorre um rápido resfriamento da frente de fluxo.

Por outro lado, como o polímero é um material isolante, as regiões da preforma que não entrarem em contato direto com o molde, têm tempo suficiente para continuar deformando até o completo preenchimento da cavidade desse molde.

As amostras do polímero 1, sopradas em diferentes temperaturas , entre 95 e 115°C, além da diversidade de propriedades já discutidas acima, apresentaram uma grande variação também na estrutura da parede das garrafas.

Como nas amostras produzidas através do sopro livre, as amostras sopradas com molde apresentaram , sem exceção, uma estrutura formada por camadas .

Contudo, diferentemente do observado no sopro livre, as camadas são significativamente mais bem definidas.

Além das camadas, podemos observar a existência de placas no interior das camadas, sobretudo na parte central da parede. Estas placas têm uma aparência que depende da condição do processo, ou seja, temperatura e preforma utilizadas.

Basicamente, o que se nota é que quando a temperatura é mais baixa o número e a espessura das camadas tendem a diminuir, ocorrendo processo inverso quando a temperatura sobe.

Todas as amostras são multifacetadas quanto à posição, tamanho e forma das camadas; mas há, contudo, uma incidência maior de determinada estrutura, que acaba por caracterizar a amostra e portanto o processo.

As amostras das garrafas E1, sopradas à temperatura de 95°C, foram as que apresentaram as estruturas mais finas e ao mesmo tempo mais heterogêneas.

Como pode ser visto com grande nitidez nas figuras 102 e 104 , existem grandes camadas ao longo da espessura da parede da garrafa. Camadas que podem ser definidas como uma pele, que é o material que entra em contato com o molde, uma camada central e uma última camada , que corresponde à região interna da preforma/garrafa.

Na camada interna, observa-se a presença de um grande número de outras pequenas camadas ou placas , o que não é encontrado na camada externa, a que entra em contato com o molde.

a)Cortes : Sentido Longitudinal

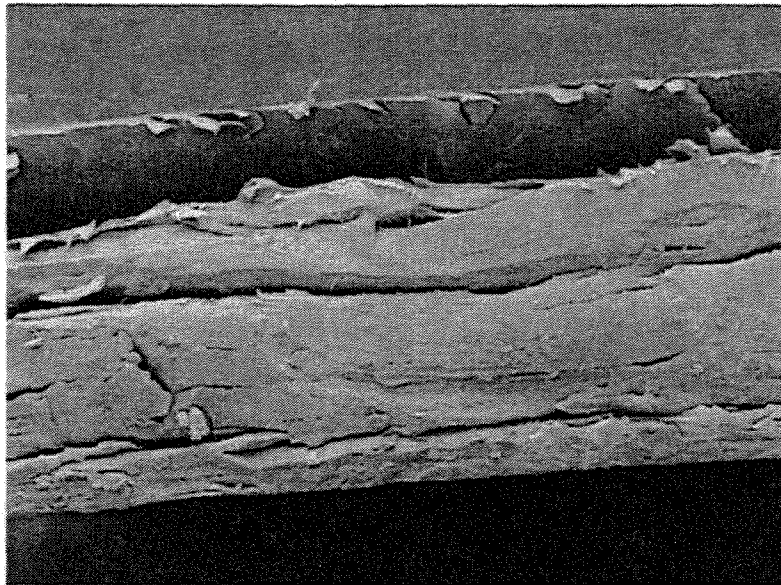


Figura 6.101 – Garrafa E1 – 220x

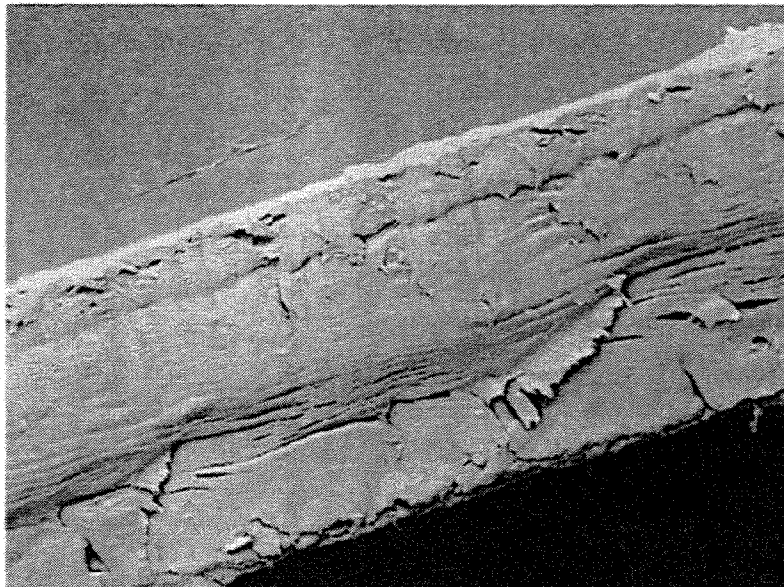


Figura 6.102 - Garrafa E2 –190x

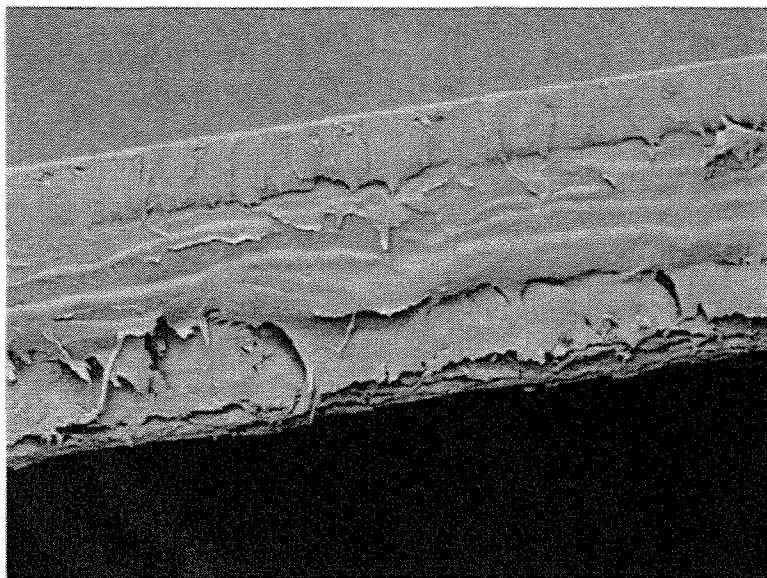


Figura 6.103 – Garrafa E3 – 170x

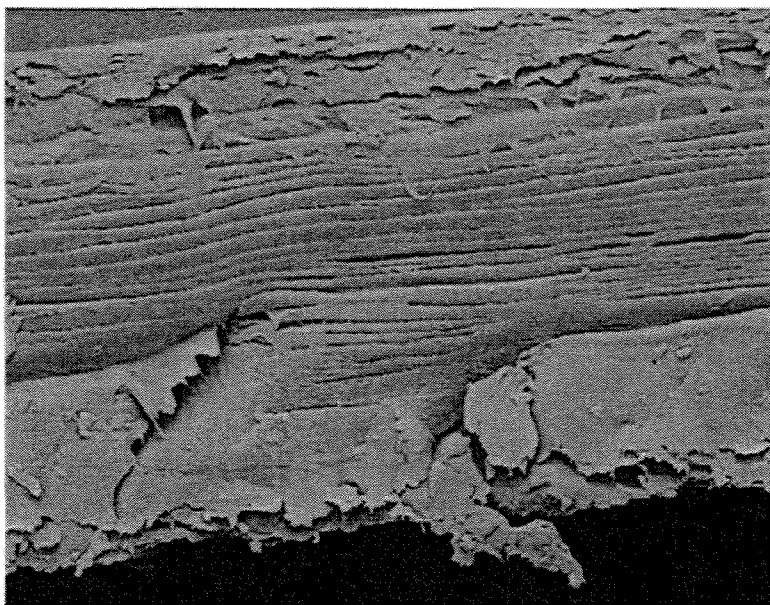


Figura 6.104 – garrafa E4 – 220x

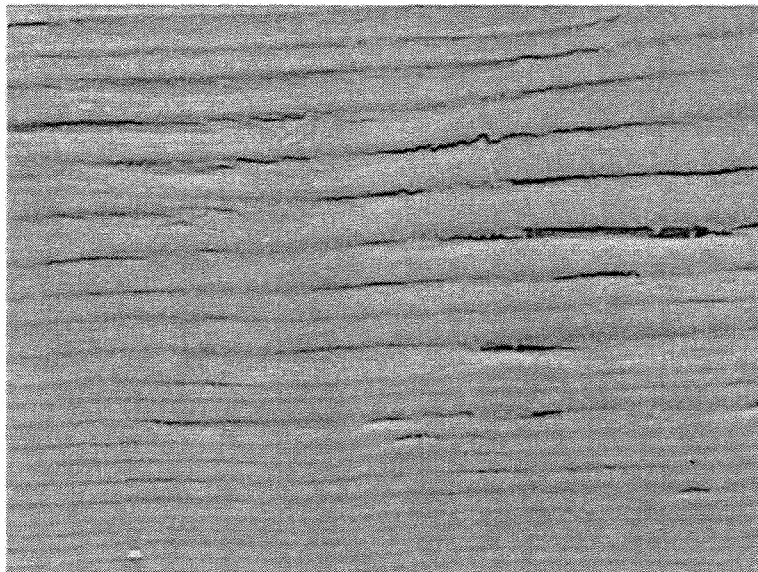


Figura 6.105 – Garrafa E1 –Camada central - 3.300x

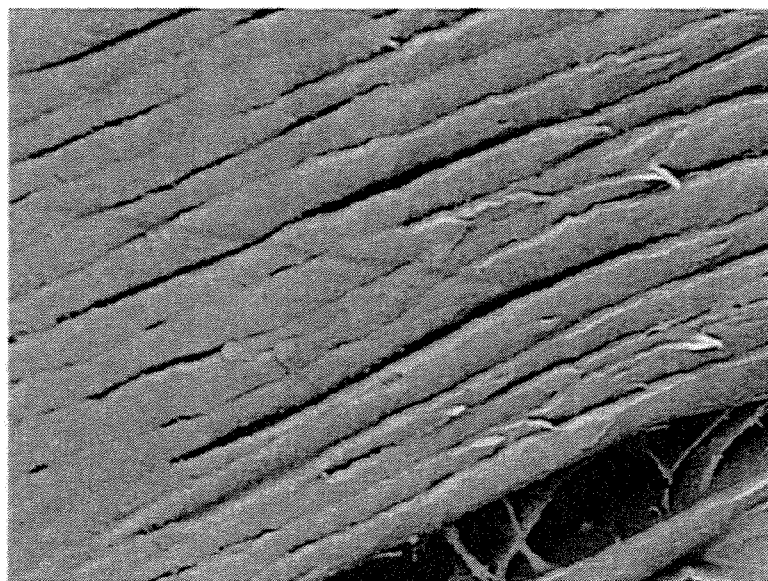


Figura 6.106 – Garrafa E2 – Camada central -3.300x

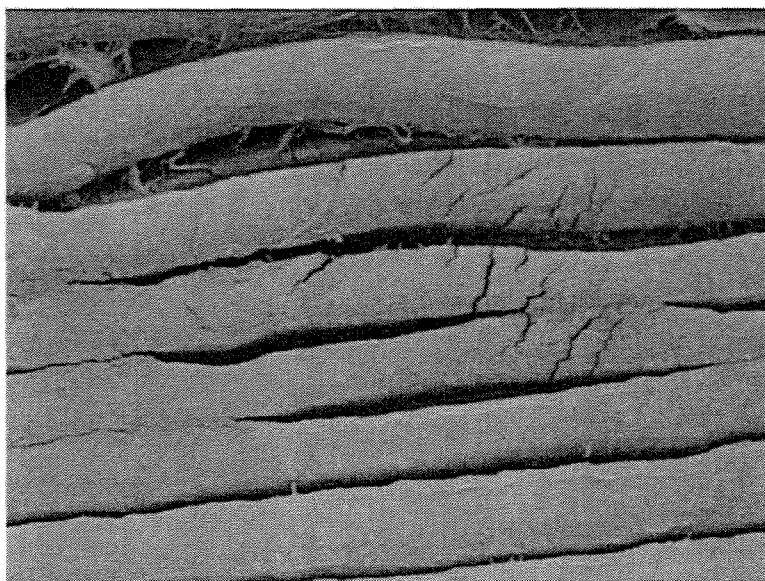


Figura 6.107 – Garrafa E4 – Camada central - 3.300x

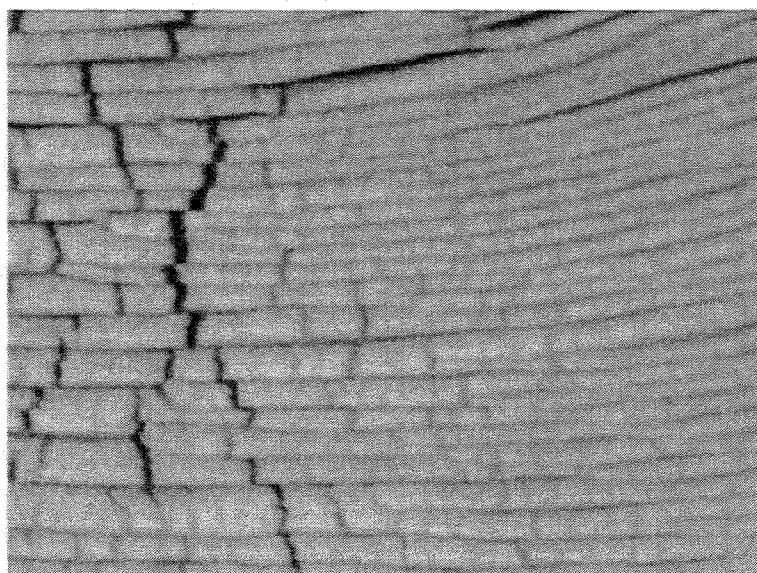


Figura 6.108 - Garrafa E1 – Camada central -12.000x

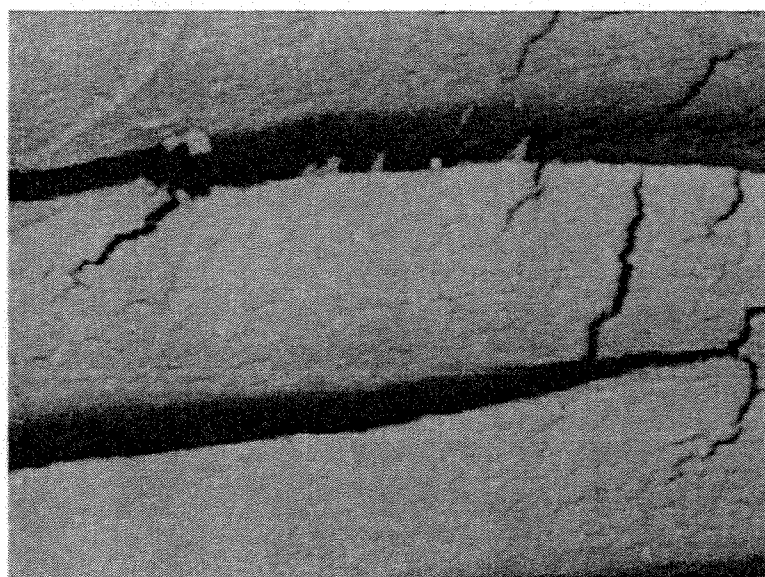


Figura 6.109 – Garrafa E4 – Camada central -10.000x

A única região onde não há camadas em grande número é aquela que entra em contato com o molde. É a mais homogênea e a mais constante em todas as amostras analisadas.

O interessante, é que em nenhuma amostra de garrafa, estudada notou-se nessa camada uma estrutura em forma de placas, fato que ocorreu nos balões do sopro livre. Esta é uma diferença existente entre estes dois processos.

É lógico supor, que a presença do molde é a principal causa desta diferença de comportamento.

Na figura 6.110, vemos a variação da espessura das placas na camada central das várias amostras. Tanto no sentido transversal quanto no longitudinal, o aumento da temperatura leva a um aumento da espessura das placas.

No sentido longitudinal, as placas tendem a ser mais espessas, indicando que a formação destas estruturas, além de estar ligada à temperatura, está ligada à deformação imposta.

Estas constatações explicam de forma evidente, tanto a porosidade como a diferença de comportamento entre as paredes externa e interna das garrafas.

O que aqui estamos chamando de placas, para podermos diferenciá-las das três grandes camadas (pele/centro/região interna), na verdade, podemos pensar na garrafa como uma estrutura de camadas empilhadas ao longo da sua espessura (a menos da região que entra em contato com o molde).

Na camada interna da garrafa/preforma número de placas é tão grande e sua espessura é tão pequena, que na maioria das vezes, durante a fratura criogênica a estrutura se rompe na forma de uma grande esfoliação.

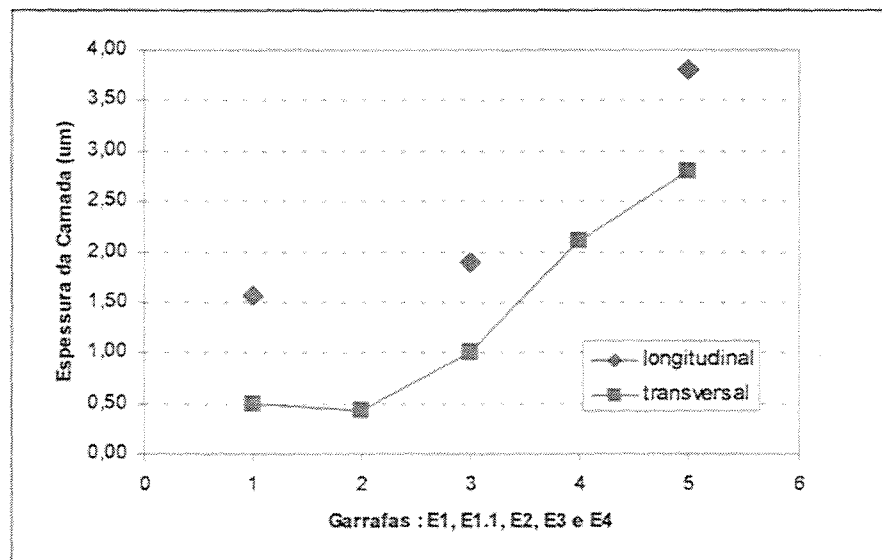


Figura 6.110 – Variação da espessura das placas na camada central

b) Cortes : Sentido Transversal

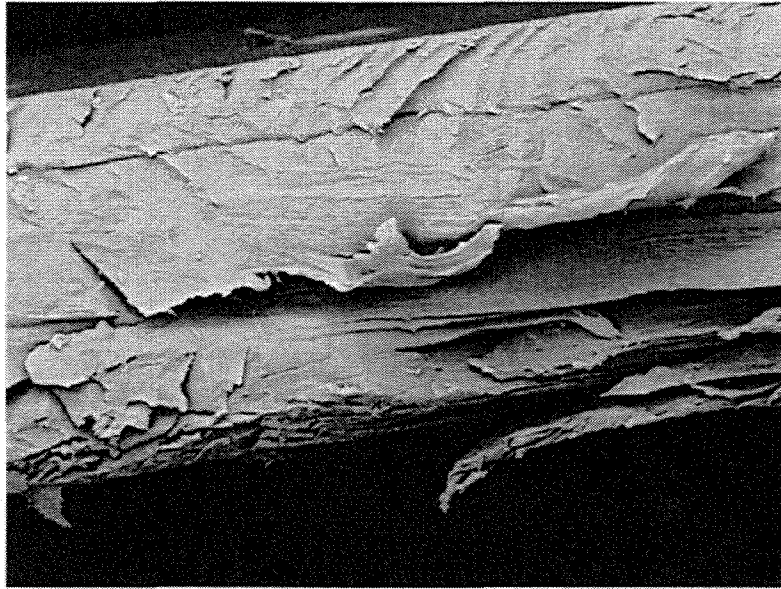


Figura 6.101 - Garrafa E1 – 200x

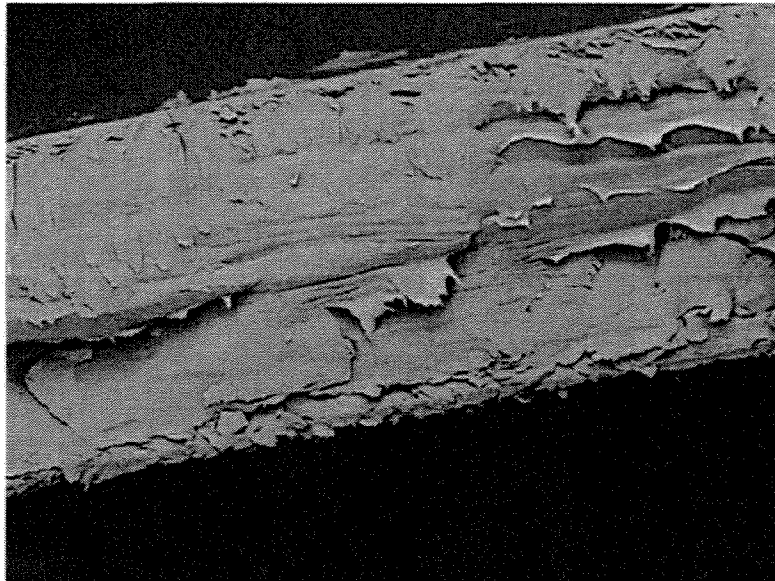


Figura 6.112 – Garrafa E2 – 170x

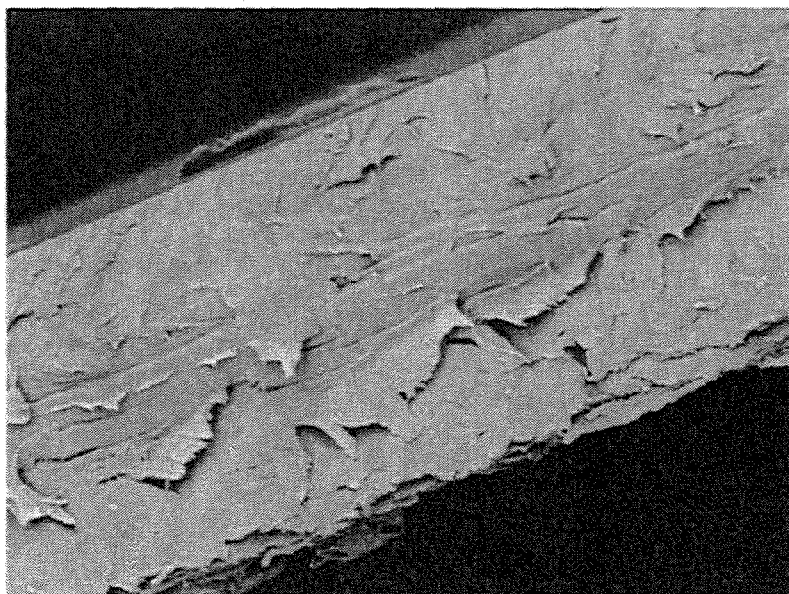


Figura 6.113 – Garrafa E3 – 220x

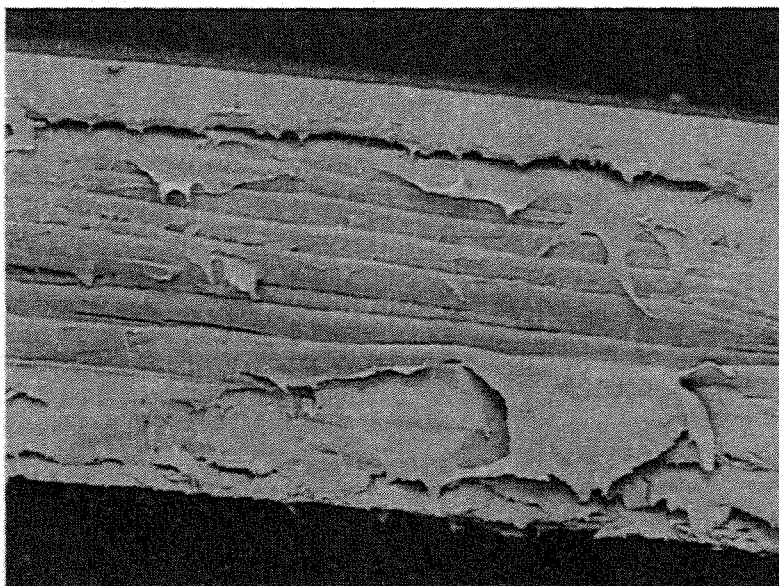


Figura 6.114 – Garrafa E4 - 180x

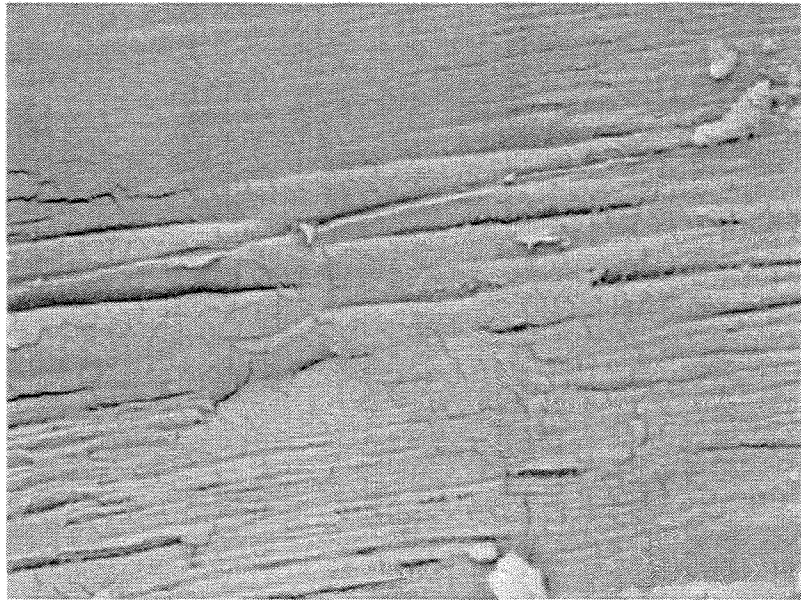


Figura 6.115 – Garrafa E1 – Camada central - 3.300x

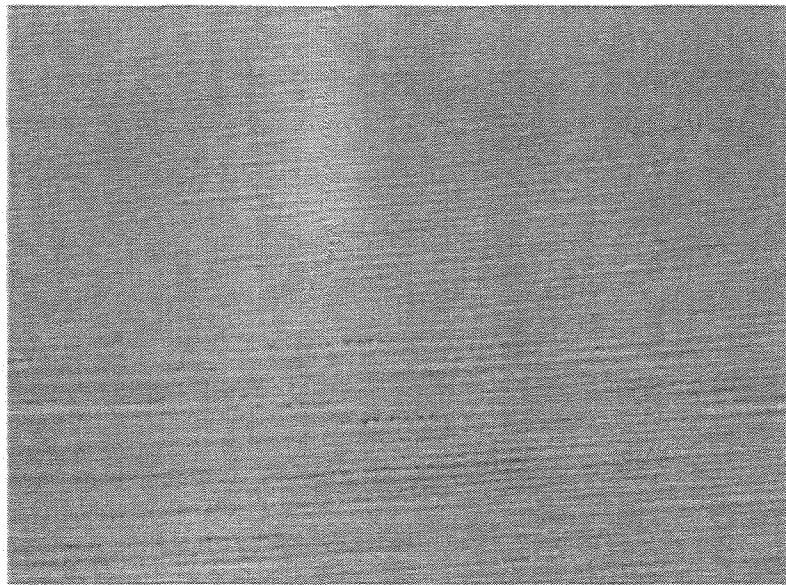


Figura 6.116 – Garrafa E1.1 – Camada central -3.300x

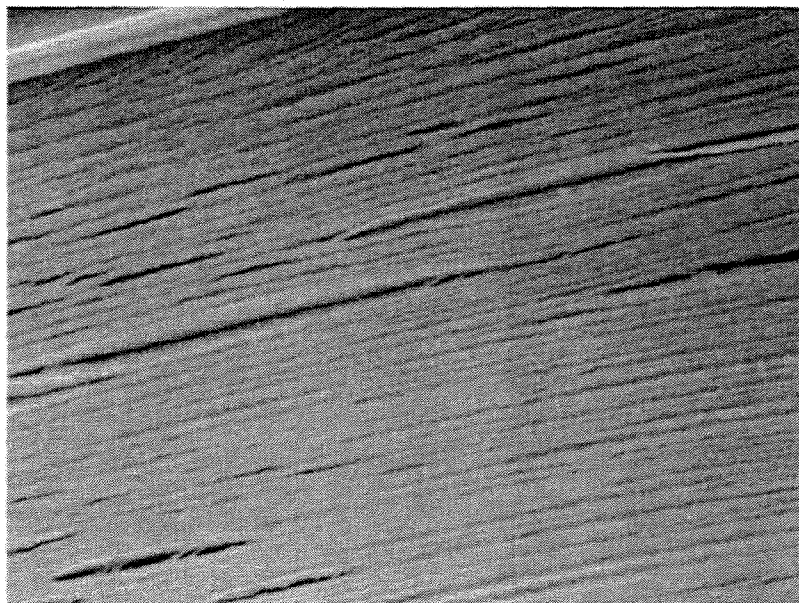


Figura 6.117 - Garrafa E2 – Camada central -3.300x

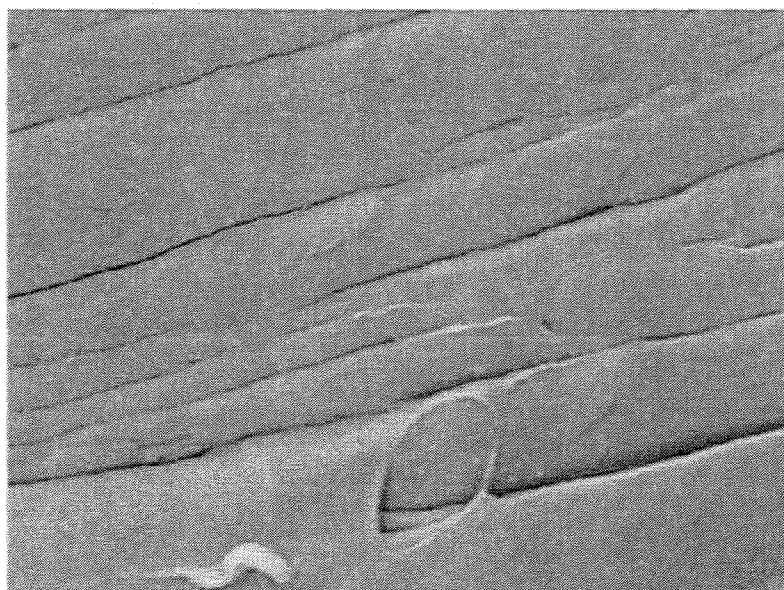


Figura 6.118 – Garrafa E3 – Camada central - 3.300x

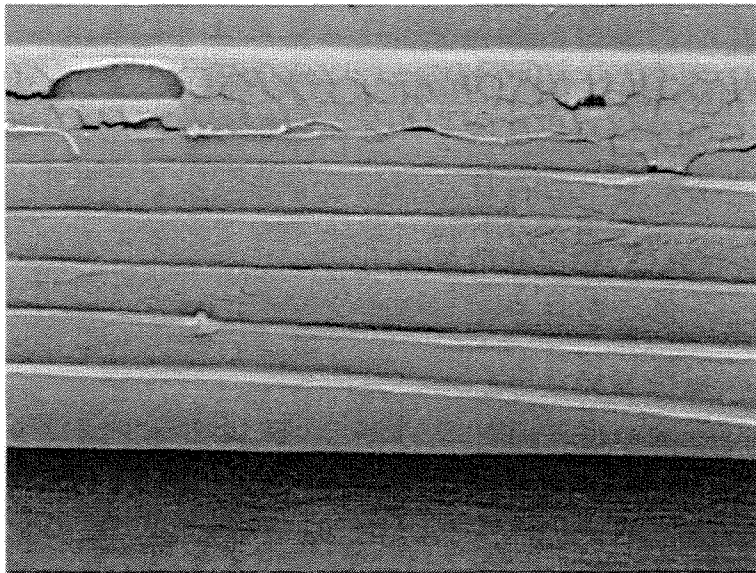


Figura 6.119 – Garrafa E4 – Camada central - 3.300x

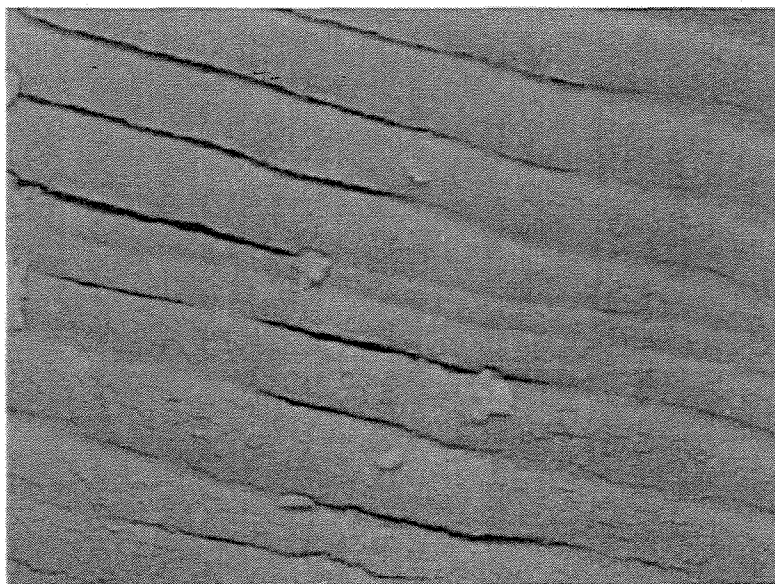


Figura 6.120 – Garrafa E4 – Camada Central - 3.300x

Como conclusões gerais sobre este conjunto de fotos, temos que :

- 1) Existe a tendência na formação de três macro regiões na parede das embalagens : uma camada externa, uma interna e uma central (pele/centro/interna).
- 2) Somente a camada externa não apresenta uma estrutura na forma de placas.
- 3) A grande quantidade de regiões entre placas, pode estar relacionada à porosidade no material.
- 4) O aumento da temperatura , aumenta a espessura das placas na camada central.
- 5) A estrutura da camada externa da garrafa, tende a ser diferente da camada externa dos balões produzidos durante o sopro livre. A presença do molde, induz a uma estrutura mais compacta.
- 6) A espessura das placas na camada interna da garrafa, é tão pequena e seu número tão grande, que muitas vezes durante a fratura criogênica, ocorre o colapso da estrutura.

6.4.5. Orientação : Espectroscopia Infra-Vermelho

A relação de área entre os picos que caracterizam as configurações *trans/gauche* para o anel

Na figura 6.121 abaixo, temos a diferenciação das amostras E1 e E2 (superfície interna e externa) :

- linha azul : E1 externo
- linha marrom : E1 interno
- linha verde : E2 externo
- linha violeta : E2 interno

Os picos mostrados, representam as bandas 1337 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} que correspondem às configurações *trans /gauche* para o PET.

Vemos claramente, na figura 6.120 , que há diferença na distribuição de tais configurações, de duas formas :

1. Quanto maior a temperatura de processamento, menor a relação de área 1337/1370.
2. As paredes internas das garrafas apresentam relações 1337/1370 maiores que as camadas externas.

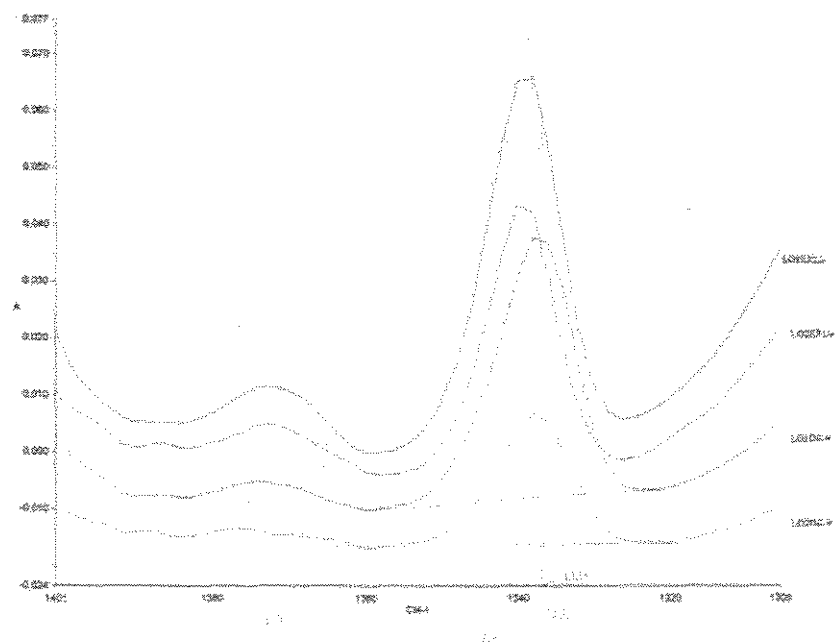


Figura 6.121 - Espectro FTIR : amostras E1 e E2

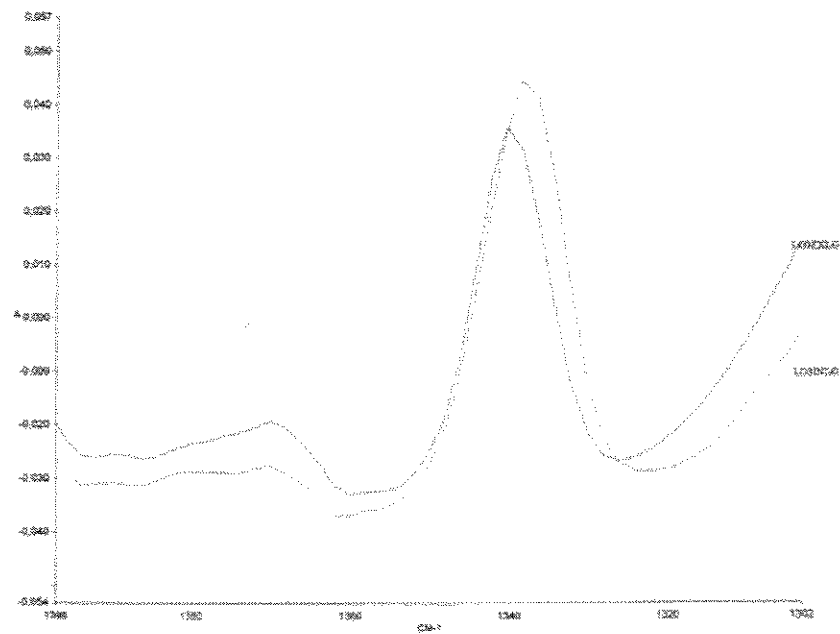


Figura 6.122 – Amostra E3 (interno e externo)

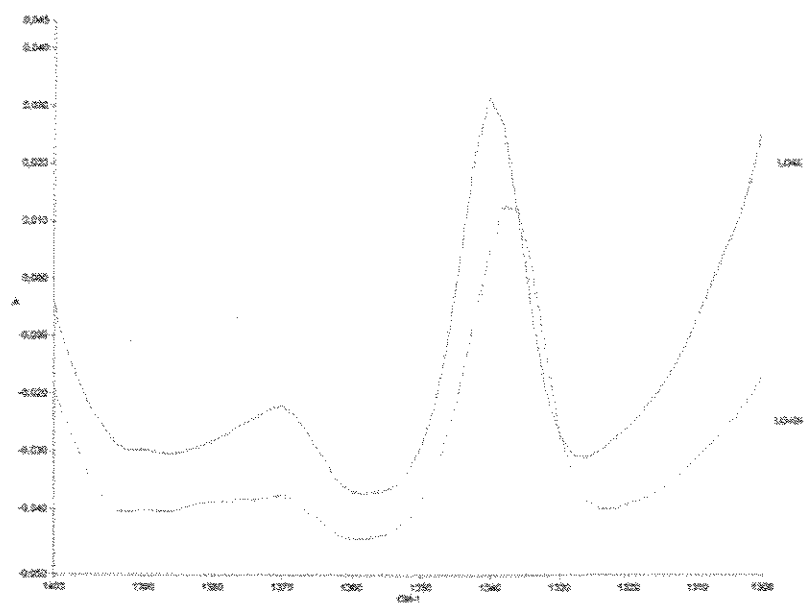


Figura 6.123 – Amostra E4 (interno e externo)

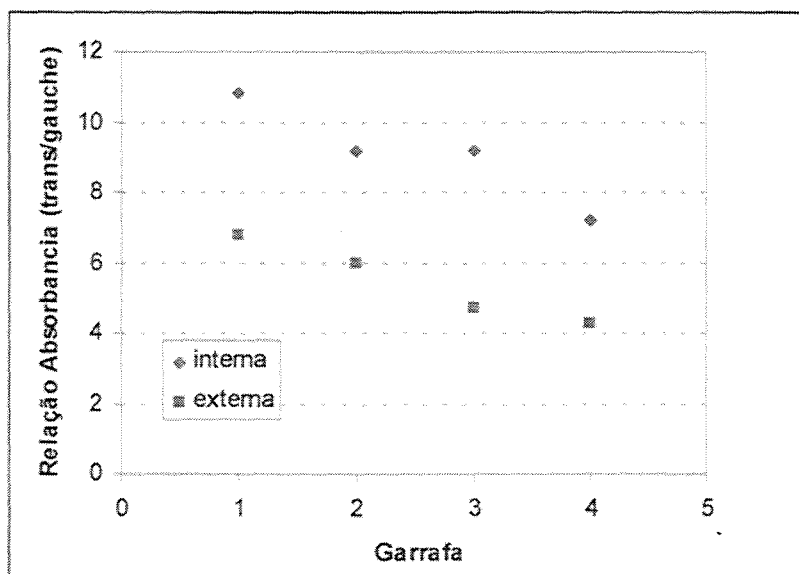


Figura 6.124 – Relação entre as áreas dos picos 1337/1370 – E1,E2,E3 e E4 - *Trans index*

O *trans index* é uma medida de quão cristalizado está o material uma vez que os cristais só adquirem esta conformação.

Como foi utilizada a de reflexão interna múltipla , estamos falando das regiões próximas às superfícies da garrafa.

Conclusões :

a) O aumento da temperatura diminui o teor cristalino tanto na região próxima à camada interna como à externa. Podemos supor, que a orientação molecular é menor, uma vez que a cristalização é induzida pela tensão.

b) A amostra E4, de maior espessura, mesmo tendo sido processada nas mesmas condições da amostra E3, é menos cristalina e portanto, orientada.

c) A camada externa é menos orientada que a camada interna

d) Este efeito, tem como causa provável a temperatura mais baixa da parede interna da preforma (no nosso caso a diferença foi de -5°C em relação à temperatura medida da camada externa).

6.4.6. Conclusões Parciais

1) As paredes interna e externa possuem comportamento e aparência distintos.

2) A parede externa é compacta com uma superfície muito regular e menos cristalina/orientada.

3) A parede interna apresenta textura e é mais porosa sendo mais orientada, o que leva a crer em um processo de fratura causada pelo processamento abaixo de uma temperatura limite.

4) O T_g medido do polímero é de $78,82^{\circ}\text{C}$ (DSC). Considerando que a T_g real, nas condições de sopro seja 10°C maior (segundo a relação tempo-temperatura, discutida anteriormente) ou cerca de 89°C , o delta temperatura existente entre as paredes interna e externa, levou a uma deformação na temperatura de transição vítrea.

5) A estrutura de placas existente na camada central é dependente da temperatura: aumentando-se a temperatura, a espessura também aumenta.

6) O processamento provocou porosidades diferentes nas diferentes amostras. A amostra E4 é a menos porosa e a E1 (processada na Tg), a mais porosa. Toda a análise de densidade em garrafas deve ser vista com ressalva uma vez que se trata de um valor aparente e não absoluto.

7) As garrafas E1.1, E2 e E4, todas de excelente aspecto visual, e sem problemas aparentes de processo, tem porosidade diferenciada. A amostra E4, que possui menor cristalinidade e orientação, é a mais homogênea e de menor permeabilidade.

8) A estrutura observada nas paredes das garrafas ainda não foi descrita em literatura.

9) As técnicas desenvolvidas e as empregadas mostraram-se eficientes na diferenciação das amostras, e podem ser de grande valia tanto em pesquisa como no controle em unidades de produção industrial.

10) Questão : a porosidade (ou vazios estruturais existentes) é função apenas da temperatura de processamento , ou seria função também da composição do polímero ?

6.5 Sopro dos Diferentes Terpolímeros

Para esta fase de testes, todos os polímeros foram soprados em três temperaturas : 95, 105 e 115°C.

As demais variáveis permaneceram inalteradas.

O peso molecular das amostras injetadas está na tabela abaixo.

Tabela 6. 30 - Peso Molecular na Preforma

polímero	VI (g/dl)	Mn (g/mol)
1	0,771	27056
3	0,706	24131
4	0,840	30241
6	0,732	25292
7	0,794	28108
8	0,789	27879
9	0,703	23998
10	0,775	27238
11	0,684	23159
12	0,855	30945
13	0,660	22110
14	0,839	30195

6.5.1. Análise da Densidade

Na figura 6.125, vê-se que o aumento da temperatura acarreta um aumento da densidade aparente das garrafas produzidas com todos os polímeros.

Embora a composição varie , o resultado obtido é análogo ao visto no capítulo 6.4 para o polímero 1 , amostras E1.1 a E3 .

O aumento da temperatura deveria levar , segundo a lógica de menores tensões envolvidas , a uma menor cristalinidade induzida por tensão, mas não é o

que ocorre. Este tipo de raciocínio é encontrado em Axtell e Haworth [6.23] e Lapersonne [6.24] muito utilizado para filmes PET. Venkateswaran [6.22] sugere que é justamente ao contrário, mais temperatura leva a mais flexibilidade, e portanto, maior orientação.

Como o que medimos é a densidade aparente, um eventual aumento da densidade absoluta do material (mais cristalinidade) , pode estar sendo compensado pelo aumento da porosidade desse mesmo material e acarretar uma diminuição da densidade aparente.

Provavelmente, pelos resultados que já obtivemos, todo o processo é muito influenciado pela porosidade da amostra.

Após esta ressalva de grande importância, podemos ver na tabela 6.31, a relação entre densidade aparente e composição do polímero.

A correlação entre densidade aparente e as variáveis, composição e temperatura, é muito boa. Estes dados, porém, devem ser analisados sob o seguinte ponto de vista: não estamos necessariamente medindo a cristalinidade do material através da densidade aparente.

Os fatores de maior influência são : a temperatura e o teor de DEG.

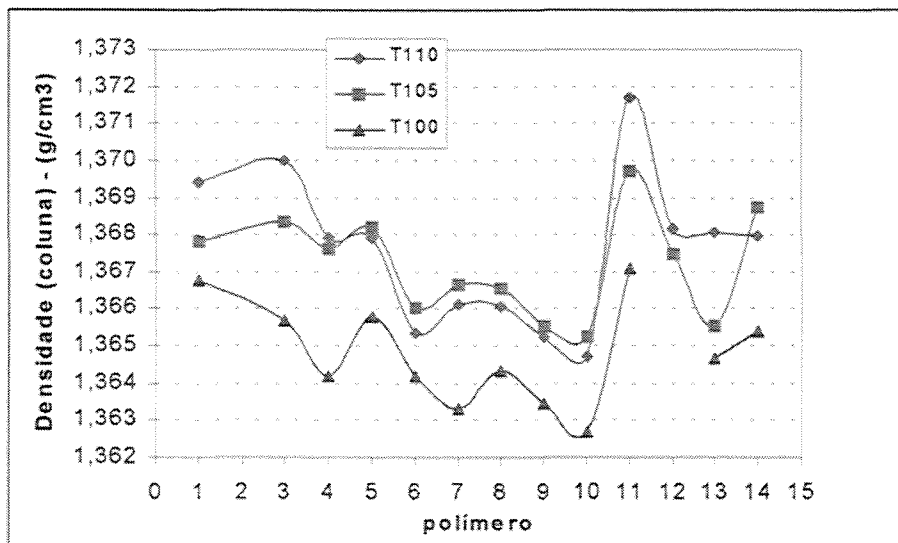


Figura 6.125 – Influência da temperatura na densidade

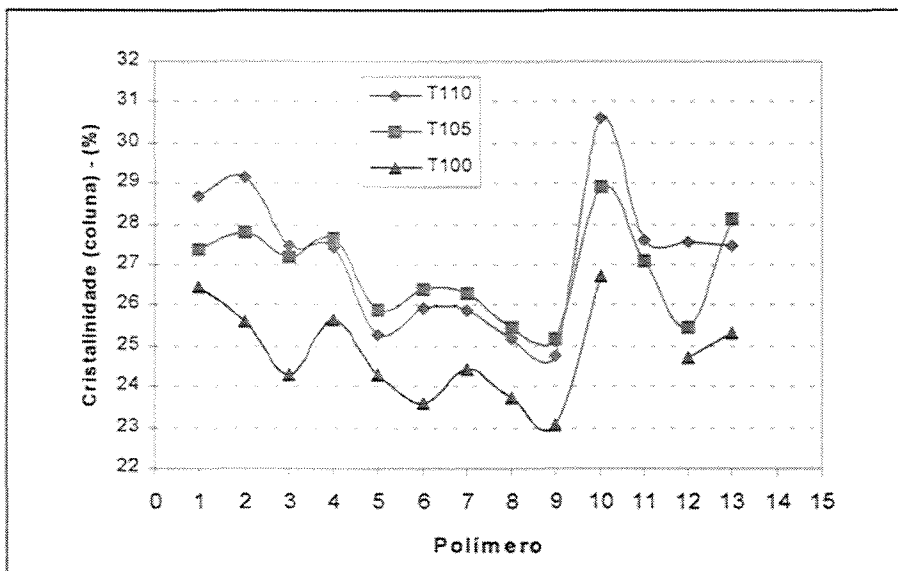


Figura 6.126 – Influência da temperatura na cristalinidade

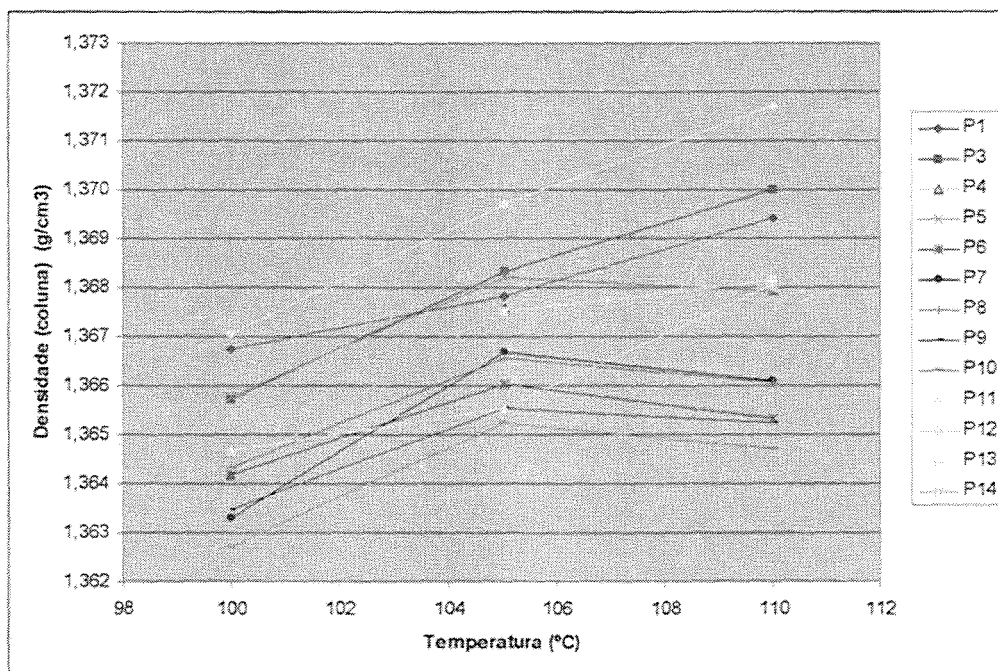


Figura 6.127- Variação da densidade com a temperatura

Tabela 6.31 –Modelo para Determinação da Densidade em Sopro com Molde (Temperaturas de 100, 105 e 110°C)

RESUMO DOS RESULTADOS : Densidade f(Mn, IPA, DEG e Temp)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,94				
R-Quadrado	0,89				
R-Q ajust	0,86				
Erro padrão	0,00				
Observações	38				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	7	0,000133	1,9009E-05	33,35693	1,82E-12
Resíduo	30	1,71E-05	5,6987E-07		
Total	37	0,00015			
	Coefficiente	Erro padrão	Stat t	valor-P	
Interseção	1,3673	0,0002	6492,4942	0,0000	
Mnn	-0,0003	0,0001	-2,3589	0,0250	
IPAn	-0,0004	0,0001	-3,3332	0,0023	
DEGn	-0,0012	0,0001	-9,4292	0,0000	
MnIPAn	0,0005	0,0001	3,6414	0,0010	
Tempn	0,0012	0,0001	9,1708	0,0000	
Tempn2	-0,0007	0,0002	-3,8754	0,0005	
TempDEG	-0,0003	0,0001	-2,3583	0,0251	

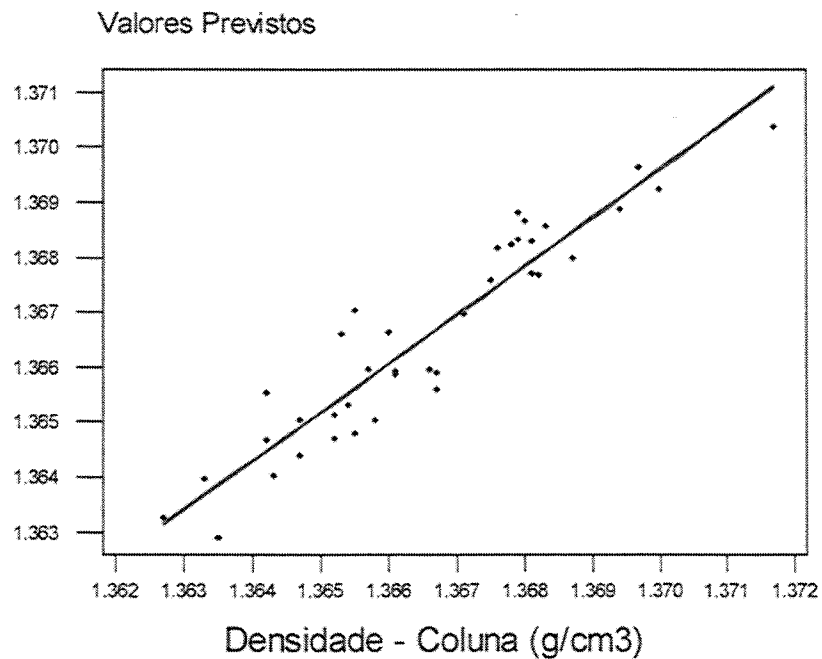


Figura 6.128 - Ajuste do modelo para densidade

Ao contrário dos resultados obtidos no sopro livre, onde a cristalinidade não pode ser correlacionada às variáveis estudadas, no sopro com molde o processo foi plenamente quantificado ($R^2A = 0,86$).

Isto demonstra, que ambos os processos, como o esperado, possuem características diferentes.

No sopro com molde, os valores de cristalinidade são dependentes da temperatura e do teor de DEG, com a ressalva de ser de difícil interpretação o que está ocorrendo na realidade.

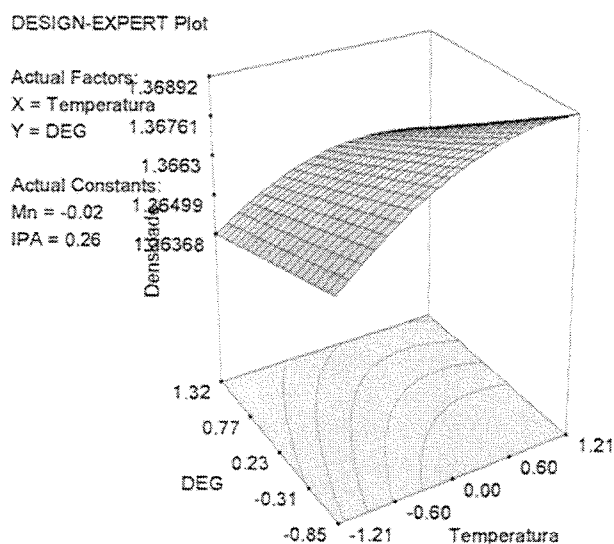


Figura 6.129 – Vista 3D da influência das duas principais variáveis : temperatura e teor de DEG . A variáveis : teor de IPA e peso molecular estão fixadas em seus níveis médios

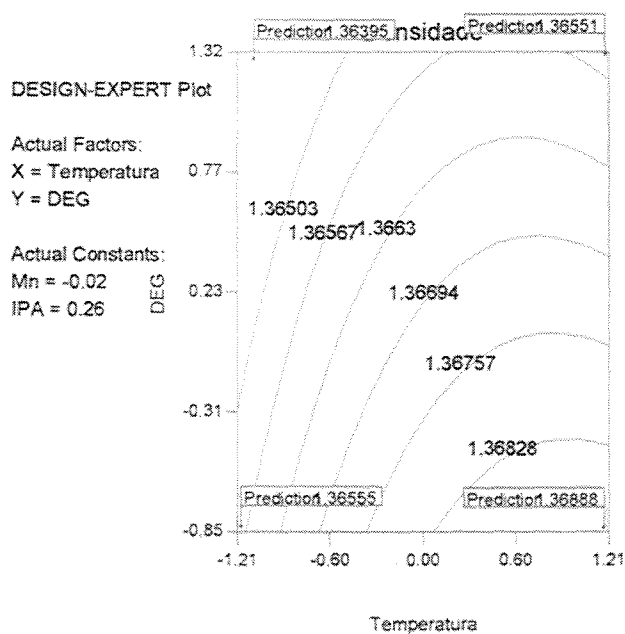


Figura 6.130 – Vista 2D da influência das duas principais variáveis : Temperatura e teor de DEG . A variáveis : teor de IPA e peso molecular, estão fixadas em seus níveis médios .

Há uma interação entre DEG e temperatura. Na figura 6.131, podemos ver que a cristalinidade só varia, consideravelmente, quando temos baixo teor de DEG e alta temperatura.

Assim, um polímero com alto teor de DEG é insensível à temperatura provavelmente, porque temos uma estirabilidade muito grande.

Quando o teor de DEG é menor, a temperatura realmente provoca uma alteração no comportamento do polímero. Como estamos trabalhando com densidade aparente, estes dados devem ser vistos como tendência, tendo em vista o fator porosidade da amostra.

O principal comentário a ser feito, é que a composição do polímero influencia significativamente na cristalinidade aparente das amostras. Além disso, temperatura e DEG dominam esse processo.

O comonômero IPA praticamente não tem influência no processo.

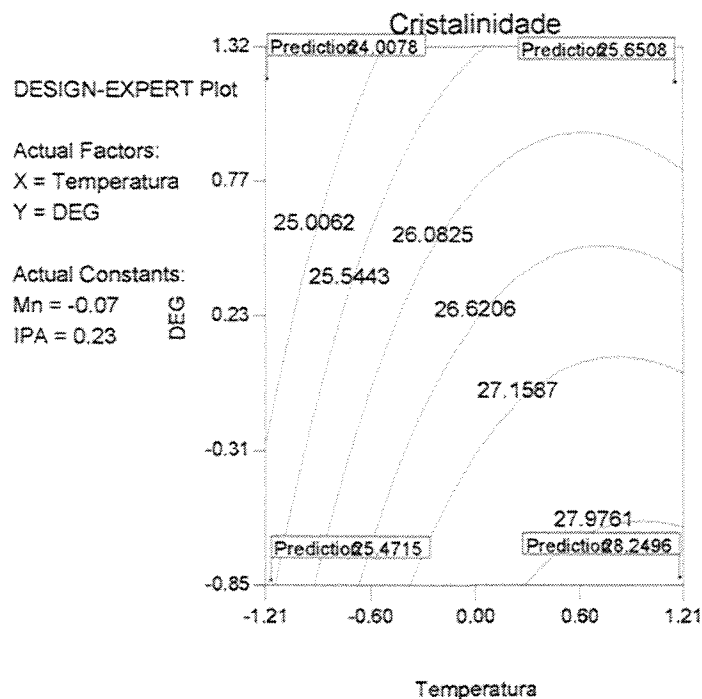


Figura 6.131 – Idem figura 6.120, mas com a conversão para cristalinidade

Tabela 6.32 – Cristalinidade versus temperatura . Medidas feitas em coluna com gradiente de densidade

polímero	T110°C					T105°C					T100°C				
	medida1	medida2	medida3	média	desvio	medida1	medida2	medida3	média	desvio	medida1	medida2	medida3	média	des
1	1,3683	1,3689	1,371	1,3694	0,0014	1,3684	1,3681	1,3670	1,3678	0,0007	1,3668	1,3668	1,3686	1,3667	0,0
3	1,3709	1,3697	1,3694	1,3700	0,0008	1,3680	1,3688	1,3682	1,3683	0,0004	1,3661	1,3661	1,3659	1,3667	0,0
4	1,3687	1,3678	1,3673	1,3679	0,0007	1,3676	1,3688	1,3664	1,3676	0,0012	1,3631	1,3645	1,3649	1,3642	0,0
5	1,3684	1,3672	1,3681	1,3679	0,0006	1,3681	1,3684	1,3681	1,3682	0,0002	1,3666	1,3660	1,3657	1,3668	0,0
6	1,3649	1,3666	1,3665	1,3663	0,0004	1,3664	1,3660	1,3667	1,3660	0,0007	1,3644	1,3643	1,3638	1,3642	0,0
7	1,3673	1,3662	1,3668	1,3661	0,0011	1,3665	1,3678	1,3667	1,3667	0,0011	1,3632	1,3637	1,3630	1,3633	0,0
8	1,3667	1,366	1,3665	1,3661	0,0004	1,3666	1,3670	1,3661	1,3666	0,0005	1,3661	1,3639	1,3640	1,3643	0,0
9	1,3664	1,3662	1,3641	1,3662	0,0011	1,3661	1,3668	1,3647	1,3665	0,0011	1,3625	1,3641	1,3638	1,3636	0,0
10	1,3664	1,3643	1,3644	1,3647	0,0006	1,3661	1,3666	1,3660	1,3662	0,0003	1,3622	1,3623	1,3636	1,3627	0,0
11	1,372	1,3717	1,3714	1,3717	0,0003	1,3687	1,3691	1,3713	1,3697	0,0014	1,3663	1,3662	1,3667	1,3671	0,0
12	1,3682	1,3676	1,3686	1,3681	0,0005	1,3664	1,3682	1,3679	1,3675	0,0010					
13	1,3677	1,3689	1,3676	1,3681	0,0007	1,3646	1,3670	1,3660	1,3665	0,0013	1,3661	1,3631	1,3668	1,3647	0,0
14	1,3686	1,3682	1,3671	1,3680	0,0003	1,3674	1,3694	1,3694	1,3687	0,0012	1,3661	1,3644	1,3667	1,3664	0,0

Tabela 6.33 - Características dos polímeros versus densidade e porcentagem de cristalinidade*

Temp	polímero	Mn	IPA	DEG	densidade	%CR
110	1	27056	1,71	3,17	1,3694	28,7
110	3	24131	1,82	3,21	1,3700	29,2
110	4	26964	1,82	3,21	1,3679	27,4
110	5	30241	1,82	3,21	1,3679	27,4
110	6	25292	1,14	6,15	1,3653	25,3
110	7	28108	1,14	6,15	1,3661	25,9
110	8	27879	1,14	6,15	1,3661	25,9
110	9	23998	3,41	6,42	1,3652	25,2
110	10	27238	3,41	6,42	1,3647	24,8
110	11	23159	1,08	2,96	1,3717	30,6
110	12	30945	1,08	2,96	1,3681	27,6
110	13	22110	3,46	3,1	1,3681	27,6
110	14	30195	3,46	3,1	1,3680	27,5
105	1	27056	1,71	3,17	1,3678	27,4
105	3	24131	1,82	3,21	1,3683	27,8
105	4	26964	1,82	3,21	1,3676	27,2
105	5	30241	1,82	3,21	1,3682	27,7
105	6	25292	1,14	6,15	1,3660	25,9
105	7	28108	1,14	6,15	1,3667	26,4
105	8	27879	1,14	6,15	1,3666	26,3
105	9	23998	3,41	6,42	1,3655	25,4
105	10	27238	3,41	6,42	1,3652	25,2
105	11	23159	1,08	2,96	1,3697	28,9
105	12	30945	1,08	2,96	1,3675	27,1
105	13	22110	3,46	3,1	1,3655	25,4
105	14	30195	3,46	3,1	1,3687	28,1
100	1	27056	1,71	3,17	1,3667	26,4
100	3	24131	1,82	3,21	1,3657	25,6
100	4	26964	1,82	3,21	1,3642	24,3
100	5	30241	1,82	3,21	1,3658	25,6
100	6	25292	1,14	6,15	1,3642	24,3
100	7	28108	1,14	6,15	1,3633	23,6
100	8	27879	1,14	6,15	1,3643	24,4
100	9	23998	3,41	6,42	1,3635	23,7
100	10	27238	3,41	6,42	1,3627	23,1
100	11	23159	1,08	2,96	1,3671	26,7
100	13	22110	3,46	3,1	1,3647	24,7
100	14	30195	3,46	3,1	1,3654	25,3

*Temperatura: (°C); Peso Molecular (Mn): (g/mol); Teor IPA: (%mol); Teor DEG (%peso); Densidade: (kg/m³); Cristalinidade: (%)

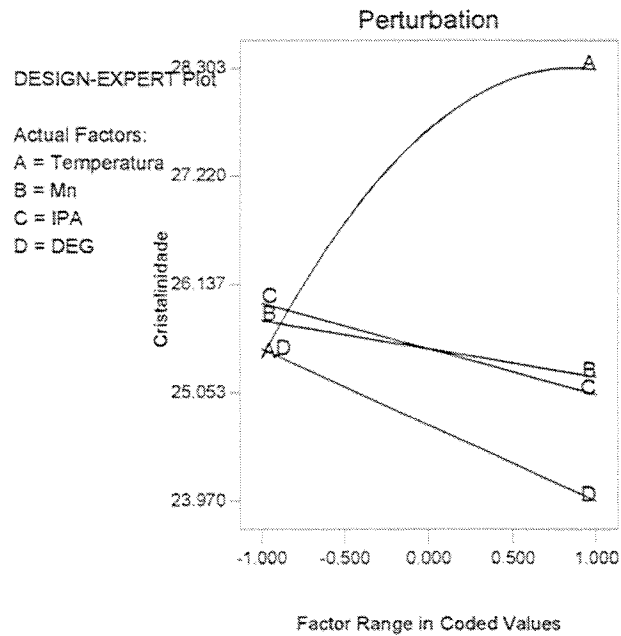


Figura 6.132 - Visualização do modelo : Temperatura e teor de DEG em seus níveis mínimos (padronização = -1)

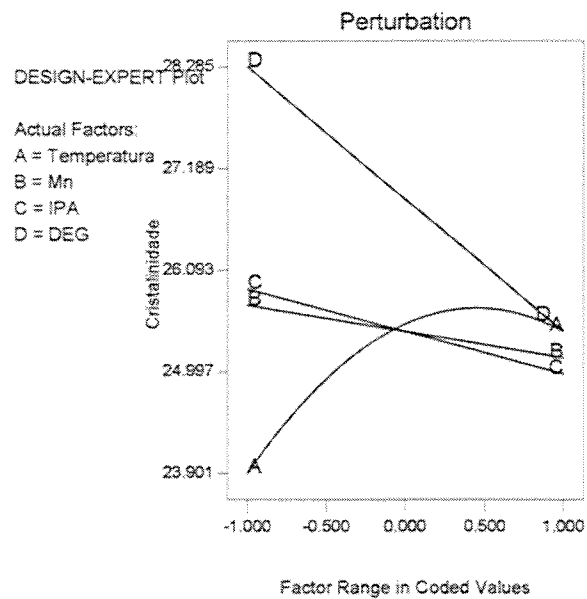


Figura 6.133 - Visualização do modelo : Temperatura e teor de DEG em seus níveis máximos (padronização = +1)

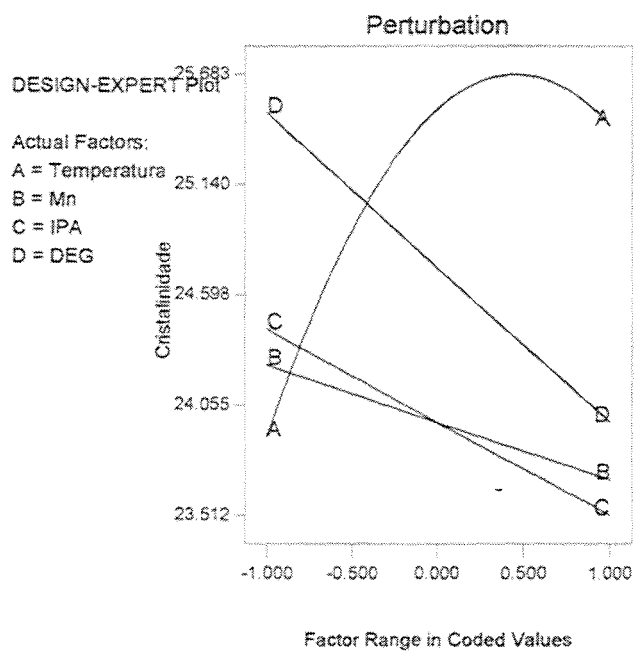


Figura 6.134 - Visualização do modelo : Temperatura em seu nível mínimo e teor de DEG em seu nível máximo

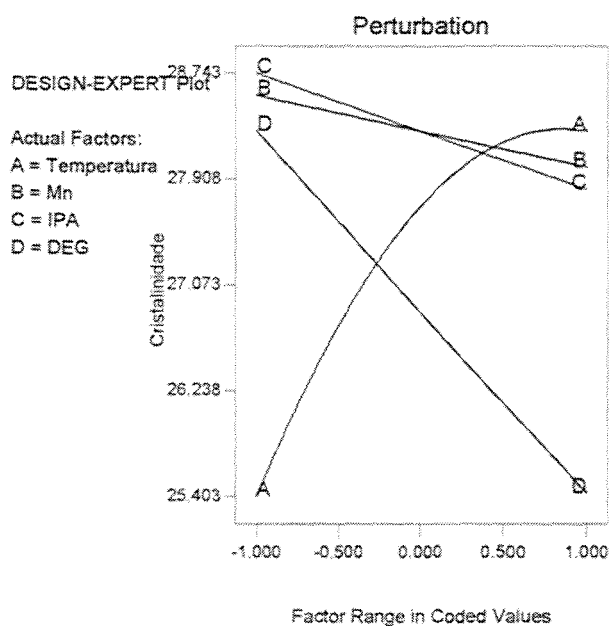


Figura 6.135 - Visualização do modelo : Temperatura em seu nível máximo e teor de DEG em seu nível mínimo

Tabela 6.34 – Estiramento dos Polímeros nas Diversas Temperaturas (°C)

Temp	polímero	a*b	9,5/a*b
110	1	13,40	0,71
110	3	15,82	0,60
110	4	13,60	0,70
110	5	11,04	0,86
110	6	18,43	0,52
110	7	16,23	0,59
110	8	16,41	0,58
110	9	21,36	0,44
110	10	18,82	0,50
110	11	15,74	0,60
110	12	9,65	0,98
110	13	18,38	0,52
110	14	12,05	0,79
105	1	10,48	0,91
105	3	12,26	0,77
105	4	10,65	0,89
105	5	8,78	1,08
105	6	14,16	0,67
105	7	12,56	0,76
105	8	12,69	0,75
105	9	16,73	0,57
105	10	14,88	0,64
105	11	12,05	0,79
105	12	7,61	1,25
105	13	14,42	0,66
105	14	9,81	0,97
100	1	9,60	0,99
100	3	10,75	0,88
100	4	9,73	0,98
100	5	8,56	1,11
100	6	11,94	0,80
100	7	10,93	0,87
100	8	11,02	0,86
100	9	14,15	0,67
100	10	12,99	0,73
100	11	10,42	0,91
100	13	12,52	0,76
100	14	9,62	0,99

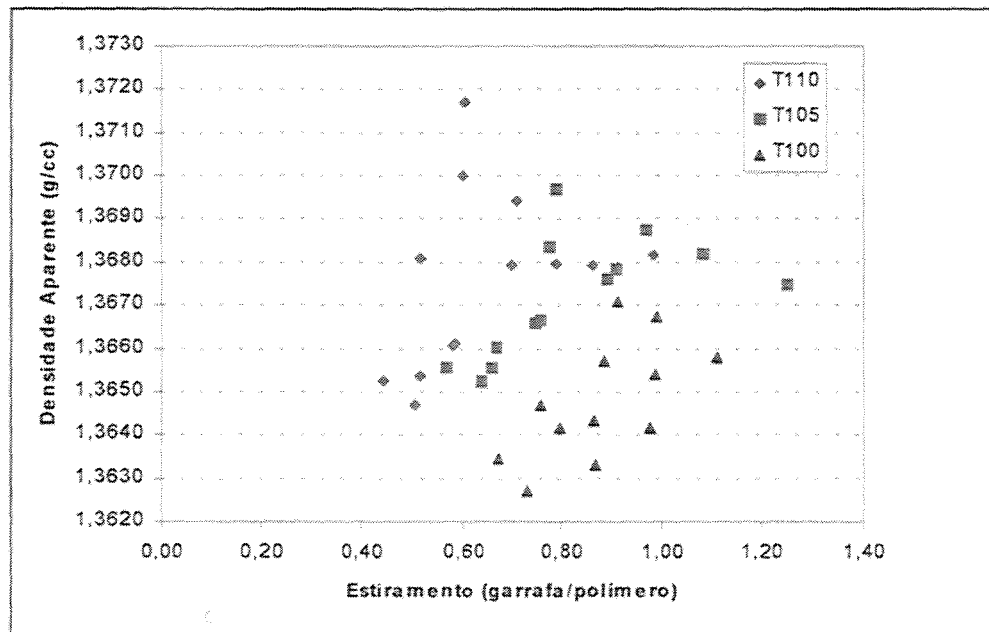


Figura 6.136 – Densidade aparente versus estiramento calculado das garrafas

Para finalizarmos a discussão sobre a densidade aparente, no gráfico acima, vemos que não existe relação entre a densidade aparente e o coeficiente de estirabilidade $a \cdot b$.

A expansão teórica garrafa/preforma, para a embalagem utilizada neste estudo, é 9,5 x.

Vemos que a densidade aparente não possui correlação com o estiramento nas diferentes temperaturas de teste.

A única observação a destacar, é que para a temperatura de 100°C os resultados estão mais concentrados, apresentando um padrão mais bem definido do que para temperaturas mais altas.

Como podemos constatar mais uma vez, o processo de sopro não é de simples compreensão.

6.5.2. Análise da Espessura

A variabilidade da espessura nas quatro posições analisadas ao longo do eixo longitudinal (em quatro pontos ao longo do eixo transversal) foi muito pequena. As medidas foram realizadas a 60, 100, 150 e 200 mm da extremidade do gargalo.

Pela análise dos gráficos referentes a cada temperatura, vemos que a espessura pouco varia com a composição. Quando existe a variação ela não é consistente. Dessa forma, as análises realizadas para tentar quantificar o como varia a espessura, em função da composição do polímero e da temperatura de processo, não produziram resultados satisfatórios.

Apesar de não ser possível quantificar o fenômeno de sopro a ponto de prevermos a espessura da garrafa, sem que se leve em consideração o projeto da preforma, podemos verificar mais uma vez que as variáveis influentes são o peso molecular e o teor de DEG.

Isso, considerando o ponto 1 na garrafa (tabela 6.35), onde há uma maior dispersão nos valores de espessura. Nos outros pontos, como exemplificado na tabela 6.36, a correlação, formulação-espessura, não existe nem ao menos qualitativamente.

De forma sistemática, o teor de IPA, que possui grande influência nas propriedades térmicas dos polímeros, ou seja, propriedades relacionadas à injeção do material, possui importância secundária em se tratando de processamento por sopro, seja ele em laboratório (sopro livre) ou em máquinas industriais.

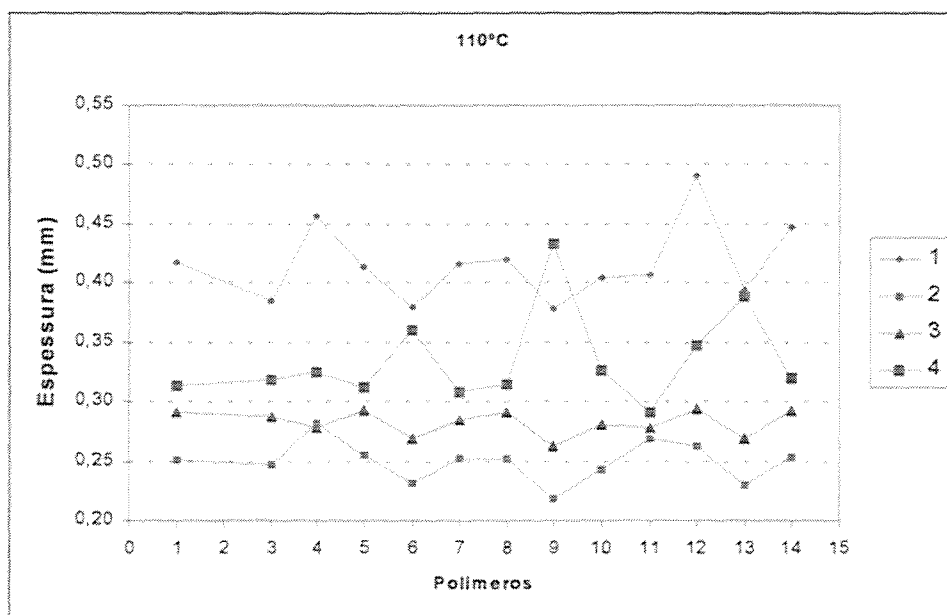


Figura 6.137 - Variação da espessura da garrafa em quatro posições ao longo do eixo longitudinal

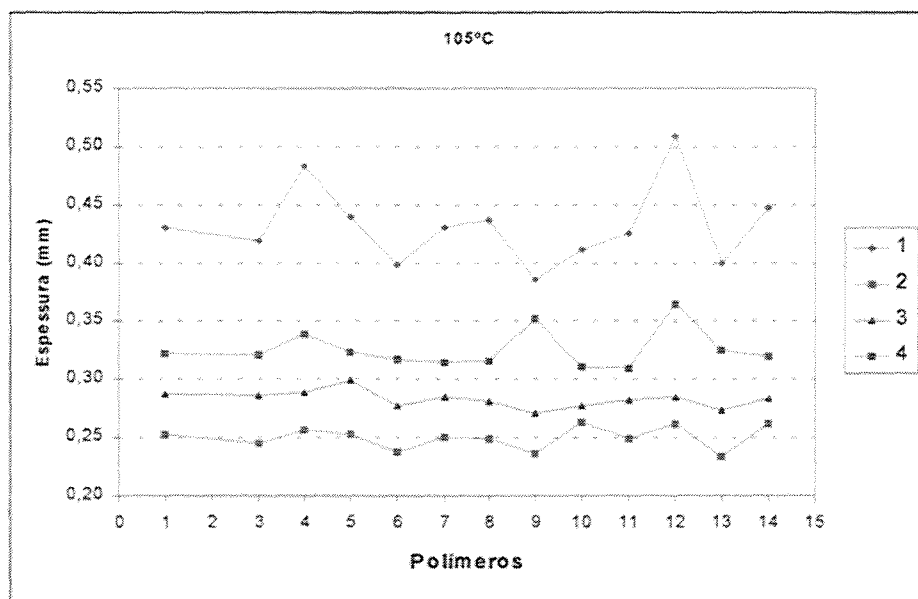


Figura 6.138 - Variação da espessura da garrafa em quatro posições ao longo do eixo longitudinal

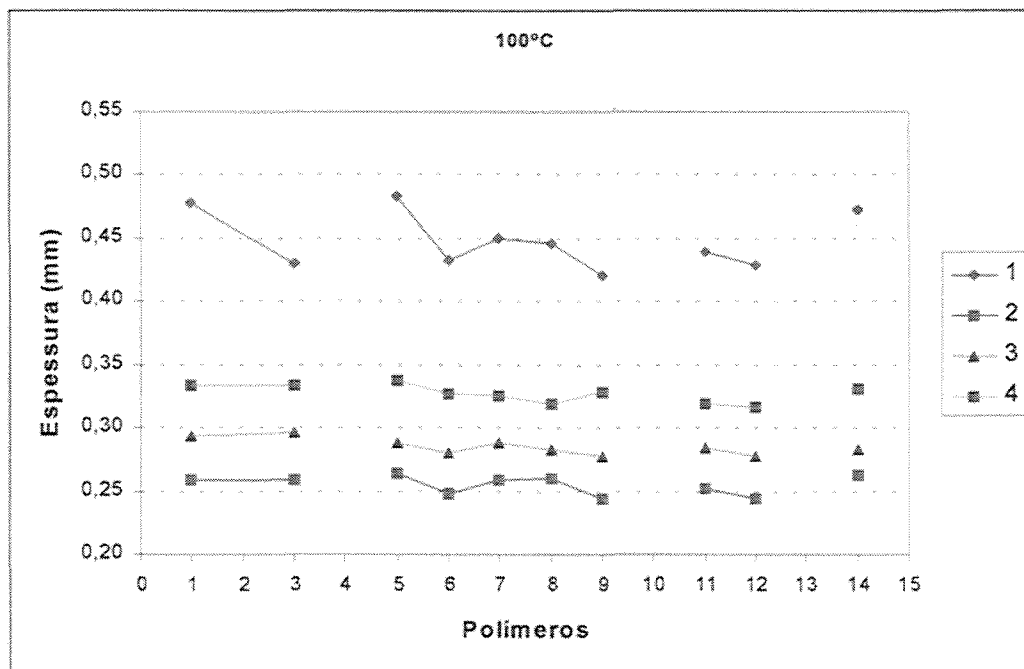


Figura 6.139 - Variação da espessura da garrafa em quatro posições ao longo do eixo longitudinal

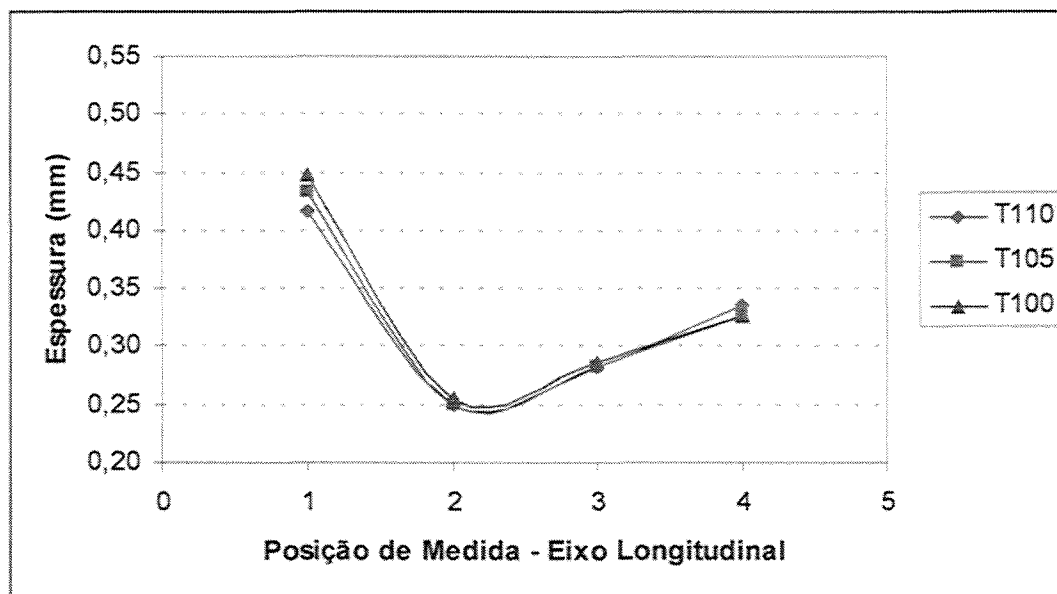


Figura 6.140 - Variação da média das espessuras (para todos os polímeros) em quatro posições ao longo do eixo longitudinal

**Tabela 6.35 - Modelo de determinação da espessura na posição 1
(pescoço da garrafa da garrafa)**

RESUMO DOS RESULTADOS : Espessura (posição1) f(Mn,IPA,DEG,T)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,80				
R-Quadrado	0,64				
R-Q ajust	0,61				
Erro padrão	0,02				
Observações	36				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	3	0,0236395	0,00787982	19,0982	2,78E-07
Resíduo	32	0,013203	0,0004126		
Total	35	0,0368425			
	Coefficiente	Erro padrãc	Stat t	valor-P	
Interseção	0,431	0,003	126,560	8,7E-45	
Mnn	0,019	0,004	5,296	8,4E-06	
DEGn	-0,011	0,004	-3,217	0,00296	
Tempn	-0,012	0,004	-3,499	0,0014	

Como conclusão, em um sopro real, com molde, o processo de distribuição de espessura independe da formulação do polímero; é função apenas do par preforma/garrafa dentro das condições estudadas.

Tabela 6.36 - Modelo de determinação da espessura na posição 2 (região central da garrafa)

RESUMO DOS RESULTADOS : Espessura (posição2) f(Mn,IPA,DEG,T)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,57				
R-Quadrado	0,33				
R-Q ajust	0,29				
Erro padrão	0,01				
Observações	36				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	2	0,0017611	0,00088056	8,1134	0,001362
Resíduo	33	0,0035815	0,00010853		
Total	35	0,0053426			
	Coefficiente	Erro padrã	Stat t	valor-P	
Interseção	0,251	0,002	144,401	0,000	
Mnn	0,006	0,002	3,128	0,004	
DEGn	-0,004	0,002	-2,148	0,039	

6.5.3. Análise da Porosidade

A porosidade das garrafas foi calculada utilizando-se os valores de densidade medidas na coluna de gradiente de densidade e os de picnometria de hélio. Devido ao grande número de análises, escolhemos a temperatura de 105°C, na qual todos os polímeros formam garrafas de excelente aparência, não havendo ponto de superestiramento. Esta temperatura é considerada uma temperatura de referência para o processo de sopro.

A idéia é tentar quantificar a formação de porosidade. Ou seja : sabemos que a temperatura tem influência sobre a porosidade, mas e a composição do polímero ? A resposta a esta pergunta, pode abrir um vasto campo de estudo, para aplicações em sopro.

Isto porque, a busca de estruturas intrinsecamente mais compactas e menos sujeitas a imperfeições, ainda hoje , no atual estágio tecnológico de aplicação PET, não é feita de forma sistemática.

Os resultados de densidade aparente, densidade absoluta e porosidade estão na tabela 6.37.

Tabela 6.37 – Resultados Picnometria de Hélio (sopro a 105°C)

polimero	coluna	helio1	helio2	helio3	helio4	He_med	He_s	%poros	poros_He	He_cv(%)
4	1,3682	1,3749	1,3927	1,3832		1,3836	0,0089	1,11	0,0111	0,6437
5	1,3676	1,3777	1,3874	1,3898		1,3850	0,0064	1,25	0,0125	0,4626
3	1,3683	1,3900	1,3770	1,3988		1,3886	0,0110	1,46	0,0146	0,7898
7	1,3667	1,3744	1,3813	1,3890		1,3816	0,0073	1,08	0,0108	0,5286
8	1,3666	1,3906	1,3719	1,3886		1,3837	0,0103	1,24	0,0124	0,7421
6	1,3669	1,4131	1,3761	1,3916		1,3936	0,0186	1,92	0,0192	1,3333
10	1,3652	1,3946	1,3879	1,3771		1,3865	0,0088	1,54	0,0154	0,6368
9	1,3655	1,4414	1,3813	1,3818		1,4015	0,0346	2,57	0,0257	2,4656
12	1,3675	1,4182	1,3891	1,3856		1,3976	0,0179	2,16	0,0216	1,2805
11	1,3697		1,3721	1,3721	1,3759	1,3734	0,0022	0,27	0,0027	0,1597
14	1,3687	1,3994	1,3814	1,3909		1,3906	0,0090	1,57	0,0157	0,6476
13	1,3655		1,3779	1,3782	1,3756	1,3772	0,0014	0,85	0,0085	0,1033
1	1,3678	1,4189	1,3774	1,3770		1,3911	0,0240	1,67	0,0167	1,7284

densidades: (kg/m³)

Antes de sua análise, os dados de porosidade, passaram por uma transformação para a estabilização da variância. Este procedimento é adotado, quando a variabilidade dos resultados é função do nível (alto ou baixo) dos valores que estão sendo analisados [6.1].

Esse procedimento, não altera qualitativamente os resultados obtidos na resolução do modelo, pois as variáveis influentes são as mesmas; somente aumenta o nível de certeza dos coeficientes, ou seja, a análise quantitativa para comparação entre variáveis.

Tabela 6.38 – Modelo para porosidade das garrafas

RESUMO DOS RESULTADOS : (Porosidade)^2 f (Mn e DEG)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,91				
R-Quadrado	0,84				
R-Q ajust	0,78				
Erro padrão	0,00				
Observações	13				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	3	3,1E-07	1,03E-07	15,26834	0,000709
Resíduo	9	6,09E-08	6,77E-09		
Total	12	3,71E-07			
	Coeficiente	Erro padrão	Stat t	valor-P	
Interseção	0,000224	2,29E-05	9,791	4,27E-06	
Mnn	-8,4E-05	2,97E-05	-2,828	0,0198	
DEGn	4,2E-05	2,4E-05	1,757	0,1128	
MnDEGn	-2,1E-04	3,46E-05	-6,200	0,0002	

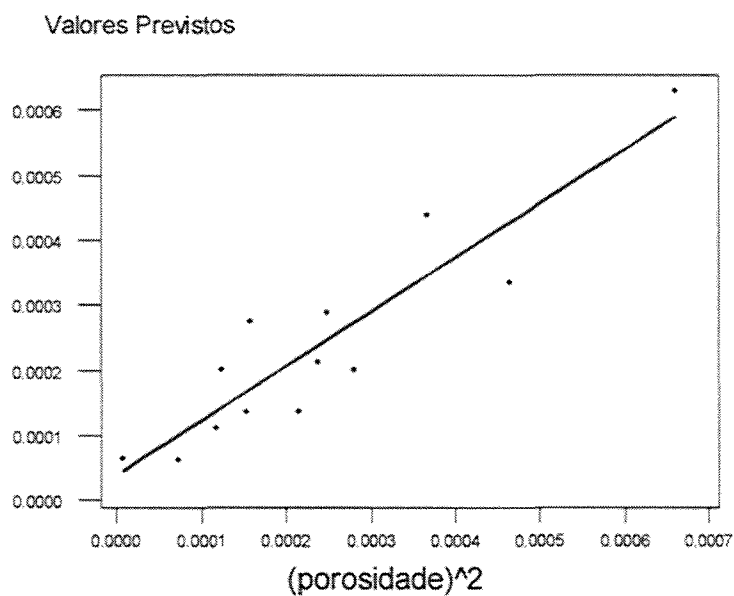


Figura 6.141 - Ajuste do modelo para porosidade ao quadrado

De acordo com o modelo obtido, a porosidade da parede de uma garrafa, para uma dada temperatura, é função da formulação do polímero.

As variáveis que explicam o processo são o peso molecular e o teor de DEG, havendo forte interação entre eles.

Analisando as figuras 3D e 2D chegamos à conclusão de que a porosidade da estrutura varia da seguinte forma :

1. Para um polímero de baixo peso molecular, o aumento do teor de DEG aumenta a porosidade
2. Para um polímero de alto peso molecular, o aumento do teor de DEG diminui a porosidade

Podemos supor, que exista uma flexibilidade de cadeias ideal, a qual confere ao polímero uma maior compactação estrutural, uma vez que tanto o excesso de mobilidade (baixos M_n e alto DEG) como a falta de mobilidade (alto M_n e baixo DEG), levam a uma maior porosidade.

A princípio poderíamos pensar que o aumento da mobilidade molecular sempre fosse favorável a estruturas menos danificadas e, portanto, mais compactas. A lógica para tal raciocínio seria que quanto mais longe da T_g , menores os danos estruturais causados pela deformação.

Como exemplo , dos problemas causados pelo processamento a baixa temperatura, podemos citar os resultados obtidos neste trabalho quando a temperatura está próxima da T_g (amostra E1 capítulo 6.4) ou então a menor densidade aparente de amostras sopradas à baixa temperatura.

TA6.39 - Cálculo da Temperatura de transição vítrea (modelo tabela 6.3) para o polímero após injeção da preforma

polímero	Tg
4	78.2
5	78.5
3	78.0
7	75.0
8	75.0
6	74.8
10	73.9
9	73.6
12	79.1
11	78.5
14	78.1
13	77.4
1	78.3

Se a composição do polímero é importante, a interação entre as variáveis de composição, pode levar uma situação que permitam-nos tentar otimizar as propriedades do material processado.

Esta abordagem, além de inovadora com relação aos trabalhos disponíveis em literatura, possui uma ampla aplicação industrial.

Para verificar se realmente os dados referentes à porosidade eram independentes da temperatura, analisamos a relação entre a porosidade e a temperatura de transição vítrea de duas formas: como Tg propriamente dita e como diferença das temperaturas de processo e Tg.

Tabela 6. 40- Influência da diferença de temperatura de processamento e a Tg

RESUMO DOS RESULTADOS : (Porosidade)^2 (Mn, DEG e T-Tg)					
Estatística de regressão					
R múltiplo	0,914212633				
R-Quadrado	0,835784739				
R-quadrado ajusta	0,753677109				
Erro padrão	8,7259E-05				
Observações	13				
ANOVA					
	gl	SQ	MQ	F	F de significação
Regressão	4	3,10021E-07	7,75054E-08	10,17913603	0,003158332
Resíduo	8	6,09131E-08	7,61414E-09		
Total	12	3,70935E-07			
	Coefficientes	Erro padrão	Stat t	valor-P	
Interseção	0,000198576	0,002037519	0,097459704	0,924758832	
Mn	-8,35882E-05	4,1966E-05	-1,99180732	0,081544463	
DEGn	4,02346E-05	0,000153729	0,26172424	0,800146514	
MnDEGn	-0,000214171	3,81233E-05	-5,617854158	0,000499742	
T-Tg	1,00755E-06	7,93042E-05	0,012704833	0,990174404	

Podemos verificar, que nem a variável T-Tg nem a variável Tg são significativas no que diz respeito a porosidade da amostra.

Outro motivo para verificar a relação porosidade Tg, é a forte dependência existente entre estas variáveis .

Tendo em vista a porosidade alta apresentada pela amostra E1(vide capítulo 6.5.1) no capítulo anterior, seria esperado, que quanto mais distante da Tg, menos poroso fosse o material processado.

Não é o que está ocorrendo . Se fizermos um gráfico de porosidade em função de T-Tg, além de não haver nenhuma relação entre as variáveis, os dados estão separados em dois grupos distintos.

Tabela 6.41 - Modelo para porosidade da amostra utilizando Tg (calculada como variável

RESUMO DOS RESULTADOS : Porosidade f(Mn, IPA, DEG				
Estatística de				
R múltiplo	0,92			
R-Quadrado	0,84			
R- Q ajust	0,62			
Erro padrão	0,00			
Observações	13			
ANOVA				
	gl	SQ	MQ	F
Regressão	7	0,0003474	4,96E-05	3,7501470
Resíduo	5	6,61E-05	1,32E-05	
Total	12	0,000413		
				F de
				0,082365
Coefficients				
	Coefficient	Erro padrão	Stat t	valor-P
Interseção	0,0136	0,001	13,11	4,61E-05
Mnn	-0,1324	0,141	-0,940	0,3904
IPAn	0,2028	0,217	0,933	0,3938
DEGn	1,1490	1,232	0,933	0,3938
MnIPAn	-0,0015	0,001	-1,318	0,2447
MnDEGn	-0,0063	0,002	-3,690	0,0141
IPADEGn	0,0000	0,001	-0,022	0,9834
Tgn	1,1962	1,284	0,931	0,3944

A análise das formulações a que se referem os pontos do gráfico 6.142 é mostrada na figura 6.143.

Podemos classificar as amostras em : amostras com abaixo DEG e amostras com alto DEG.

Este comportamento indica que o DEG tem papel importante sobre a porosidade da amostra, mas esse comportamento não está ligado à correlação DEG-Tg.

Este aspecto é totalmente novo e abre caminho para um estudo formulação-compactação estrutural, um aspecto totalmente inovador em se tratando de um polímero orientado.

Após esta discussão e assumindo, portanto, a validade do modelo da tabela 6.38, temos uma série de figuras que ilustram a interação formulação-porosidade.

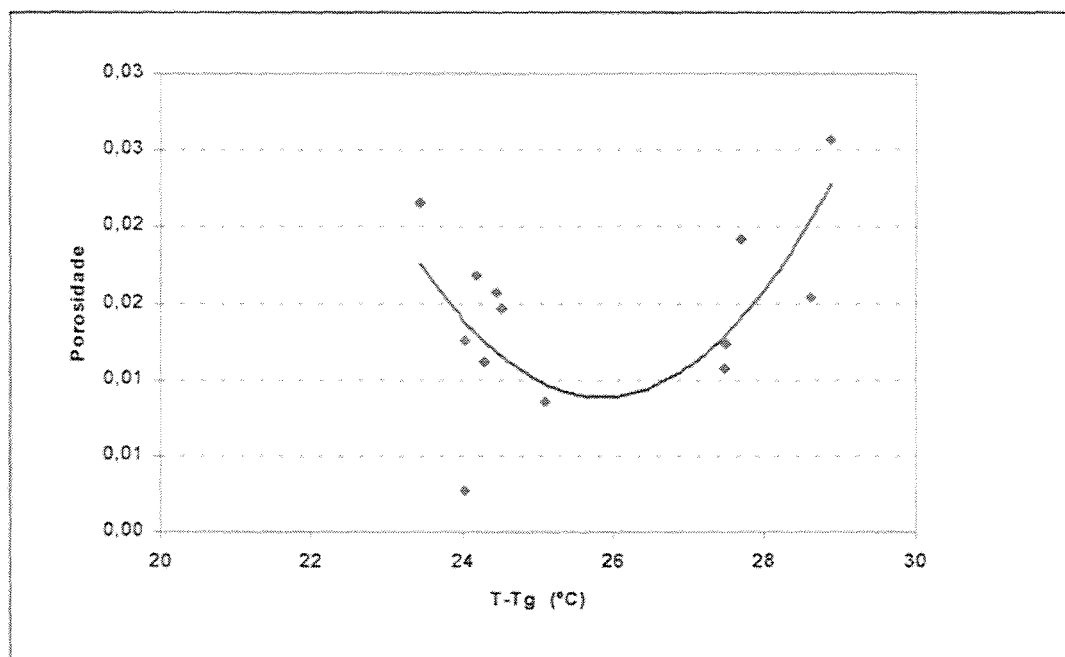


Figura 6.142 – Porosidade versus Temperatura Processamento - Tg

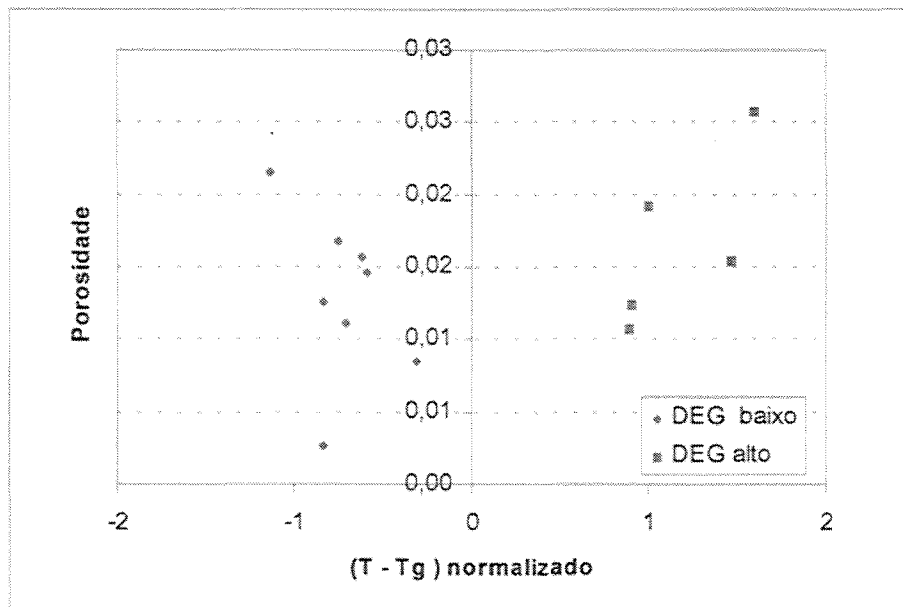


Figura 6. 143 – Porosidade versus Temperatura Processamento - T_g
(separação por grupos)

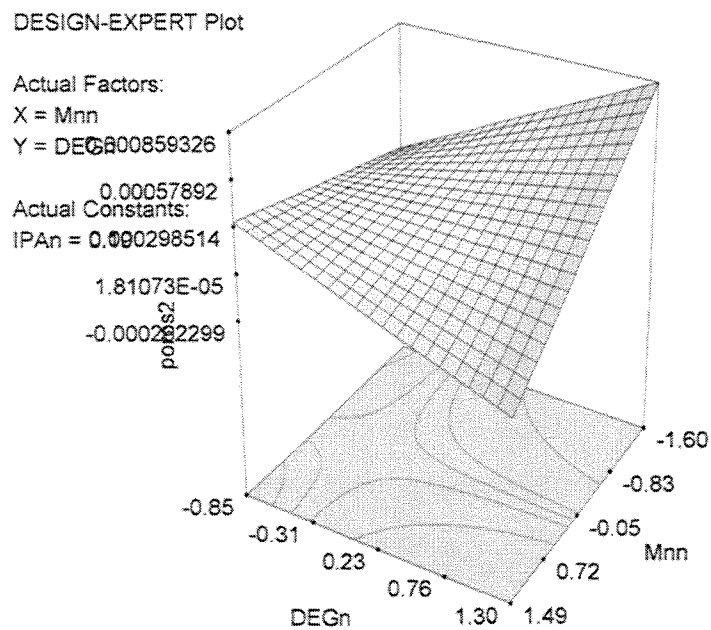


Figura 6.144 – Vista 3D da influência das variáveis : Mn e DEG.

DESIGN-EXPERT Plot

Actual Factors:

X = Mnn 0.000859326

Y = DEGn 0.00057892

Actual Constant 0.990298514

IPAn = 0.23

1.81073E-05

-0.000292299

polys2

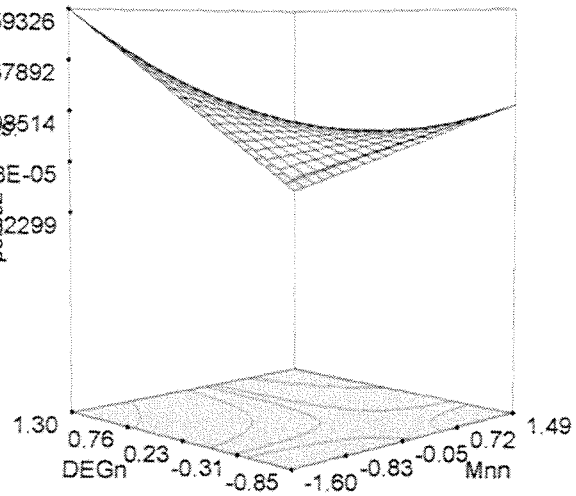


Figura 6.145 – Vista 3D em outro ângulo , da influência das variáveis :
Mn e DEG

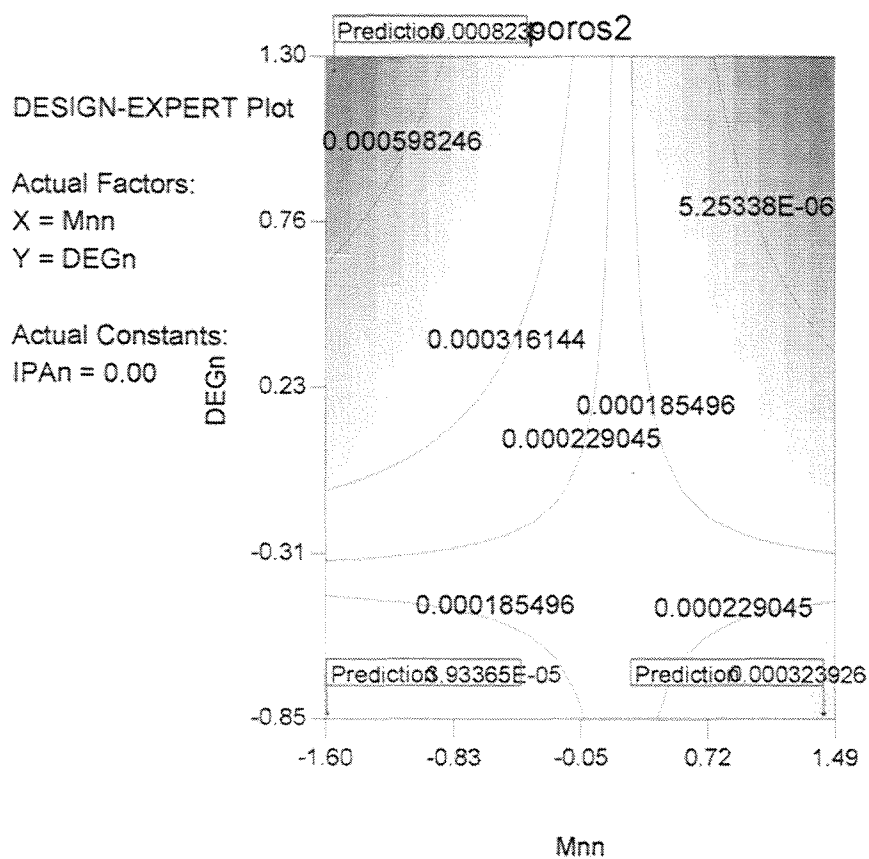


Figura 6.146 – Vista em planta da influência das duas variáveis: peso molecular e teor de DEG.

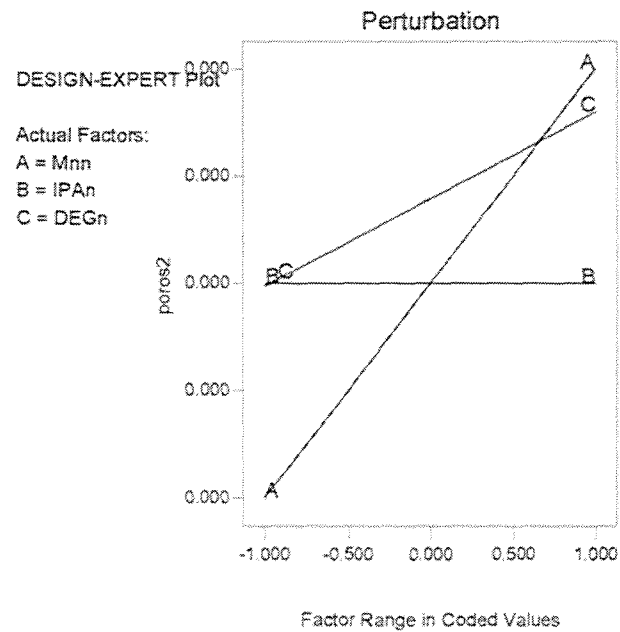


Figura 6.147 - Visualização do modelo : Teor de DEG no nível padronizado mínimo

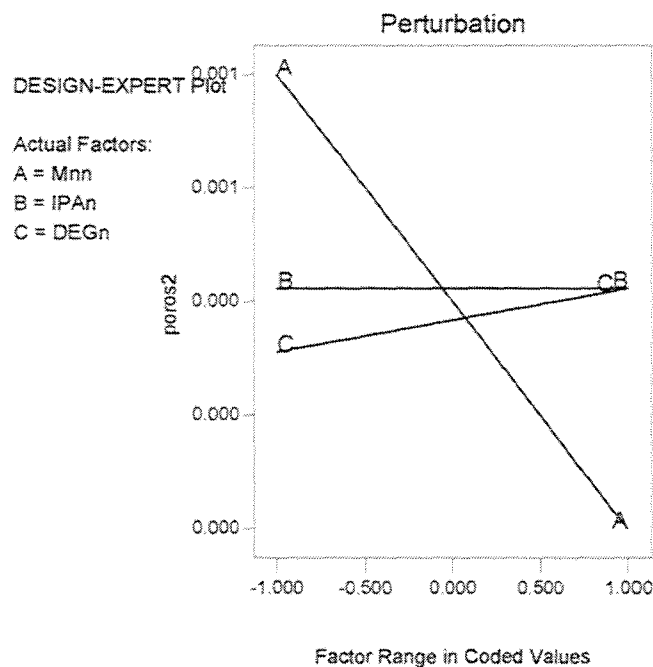


Figura 6.148 - Visualização do modelo : Teor de DEG no nível padronizado máximo

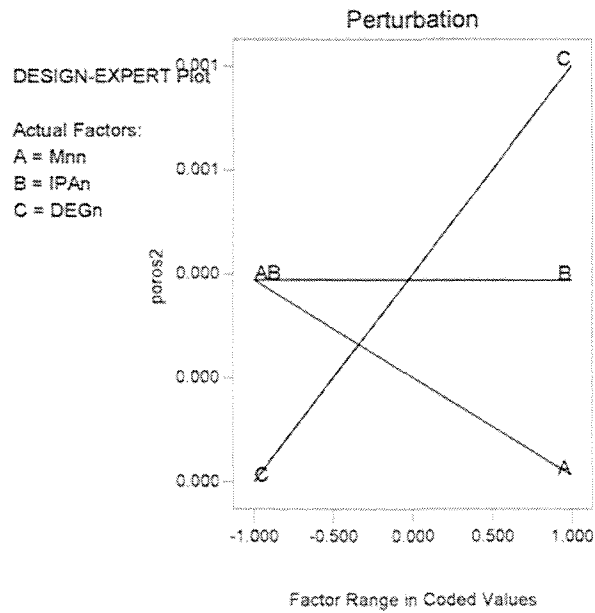


Figura 6.149 - Visualização do modelo : Mn no nível padronizado mínimo

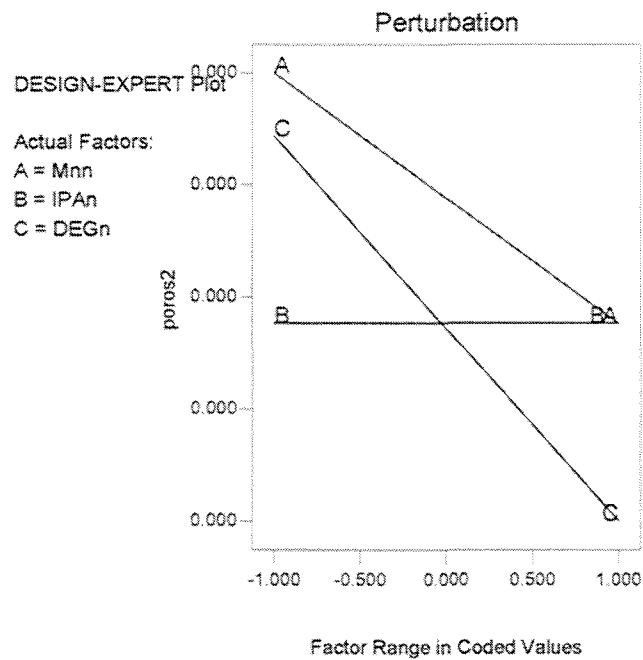


Figura 6.150 - Visualização do modelo : Mn no nível padronizado máximo

Para comprovar a hipótese de que a porosidade não é uma função da deformação, mas da composição, fizemos algumas comparações

6.5.4. Modelo Morfológico da Parede de uma Garrafa de PET

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizadas nos polímeros, com diferentes composições e processados em diferentes temperaturas, mantiveram o mesmo padrão estrutural observado anteriormente e discutido no item 6.4.4.2.

O conjunto das análises realizadas neste estudo, permite que possamos propor um modelo que represente a estrutura da parede de uma garrafa quando submetida ao sopro.

A parede de uma garrafa, pode ser dividida em três regiões distintas :

1. Camada externa : que entra em contato com o molde
2. Camada interna : camada mais afastada do molde e geralmente a de menor temperatura durante o processamento
3. Camada central : que separa as duas regiões anteriores

A forma como estas três camadas se apresentam, dependerá da forma como ocorreu o processamento mas, de maneira geral, podemos dizer que a camada externa, é a camada mais compacta. Isso pode ser constatado nas figuras 6.153 a 156.

Em nenhuma das garrafas que foram analisadas, pudemos observar estruturas porosas ou danificadas na camada externa.

Isto já não ocorre no sopro livre onde em alguns casos, a camada externa da preforma/bolha era danificada . É provável, que esta característica do sopro livre seja causada pelo resfriamento da parede externa da preforma , enquanto é feita a preparação da amostra para o sopro. Ocorreria, portanto, um fenômeno inverso ao que ocorre no sopro com molde e a camada externa da preforma seria mais fria.

De todas as amostras analisadas, os únicos casos onde surgiram camadas externas não compactas, ocorreram em amostras obtidas através do sopro livre.

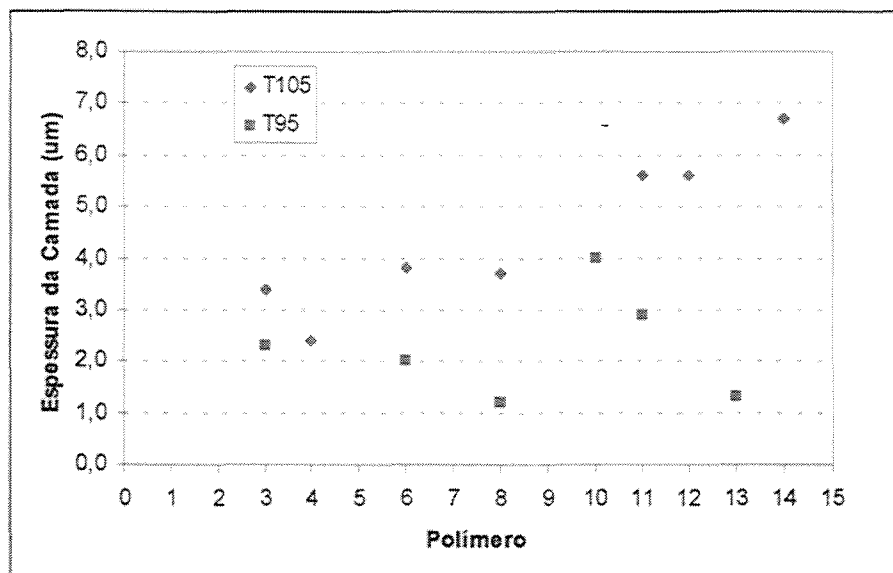


Figura 6.151 – Espessura das Camadas – Corte Transversal

A camada central é caracterizada pela presença de uma série de placas empilhadas e de espessura significativa : até 5% da espessura total da parede.

Essa estrutura de placas, algumas vezes , atinge os domínios da camada interna. Chega mesmo a se confundir com ela, mas não produz o mesmo efeito sobre a camada externa, que é compacta e sempre muito bem definida

É uma estrutura de aspecto muito interessante, como pode ser visto em seu aspecto geral nas figuras 6. 157-8,160,161,163-4,165-6,168 e 169.

As figuras 6.150 e 6.151 mostram que, como foi relatado anteriormente, que a espessura das placas da camada central é função da temperatura do processo.

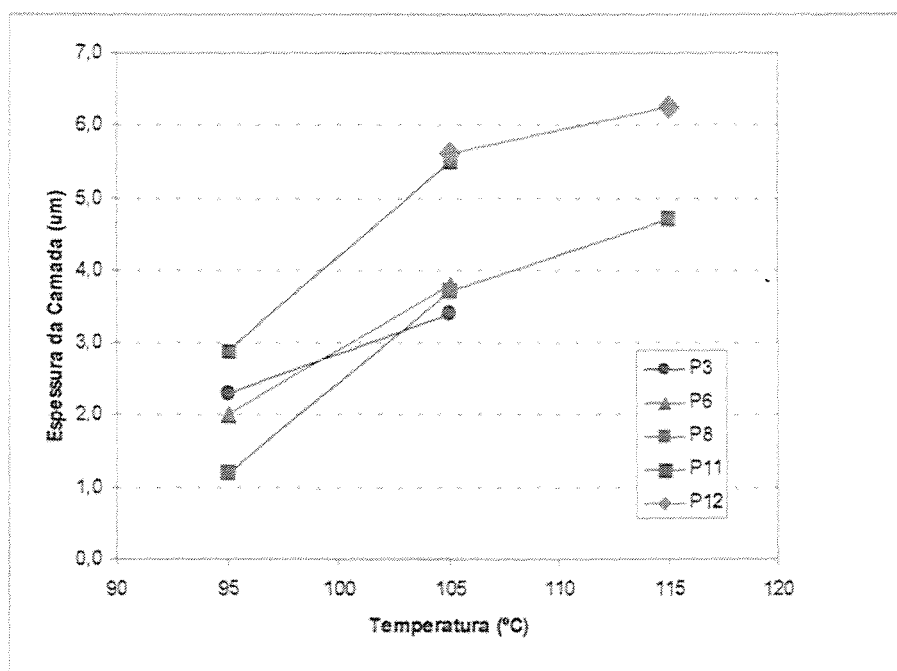


Figura 6.152 – Variação da espessura das camadas com a Temperatura –
Corte transversal

Quanto maior a temperatura de sopro, maior tenderá a ser a espessura das camadas para um mesmo polímero.

De forma geral, a espessura dobra ou triplica de tamanho quando a temperatura de processo passa de 95 para 105°C.

A disposição das fotos a partir da figura 6.156, segue o seguinte critério : foto geral, seguida da foto da camada central e da foto da camada interna, respectivamente.

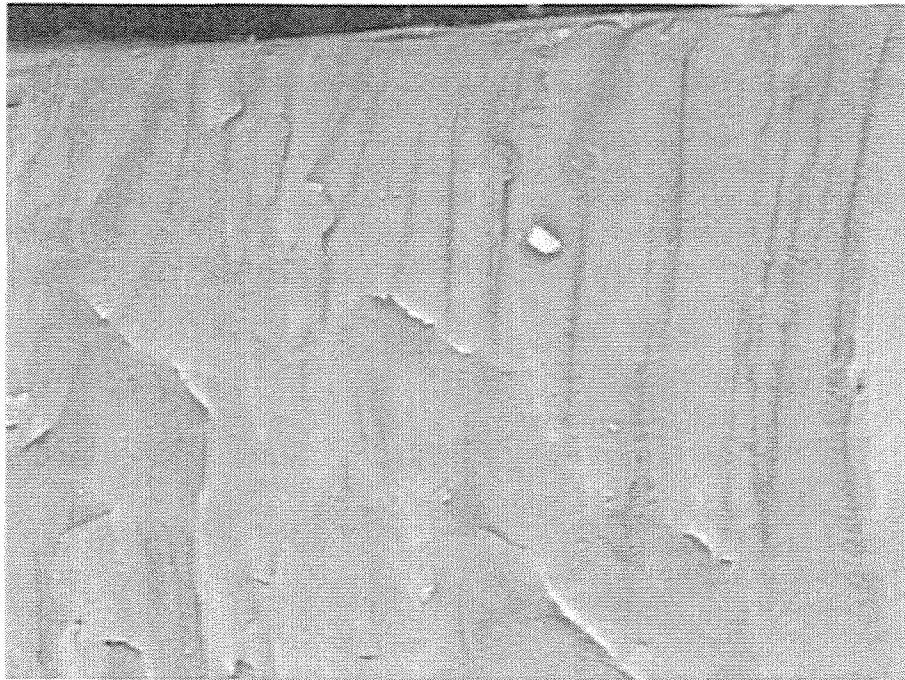


Figura 6.153 – Polímero 3 – 105°C – corte Transversal - 2.200x

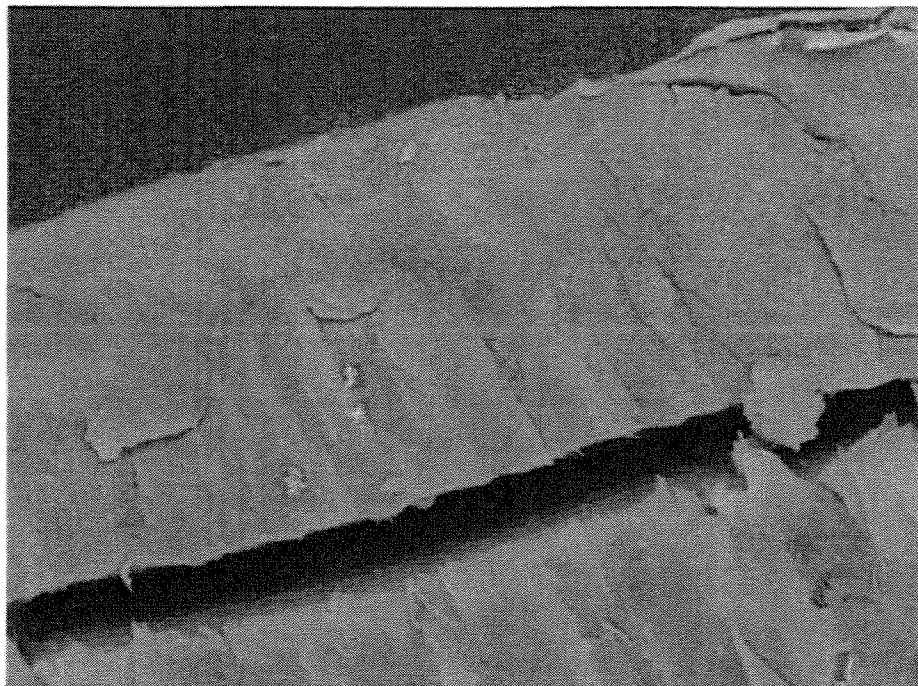


Figura 6.154 – Polímero 6 – 105°C – corte Transversal - 2.200x

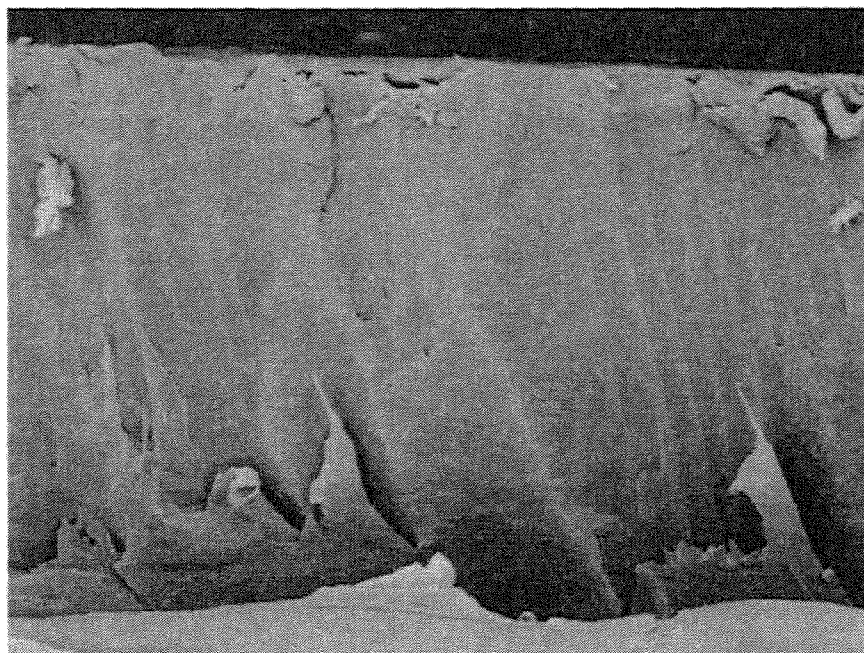


Figura 6.155 – Polímero 8 – 105°C – corte Transversal - 1000x

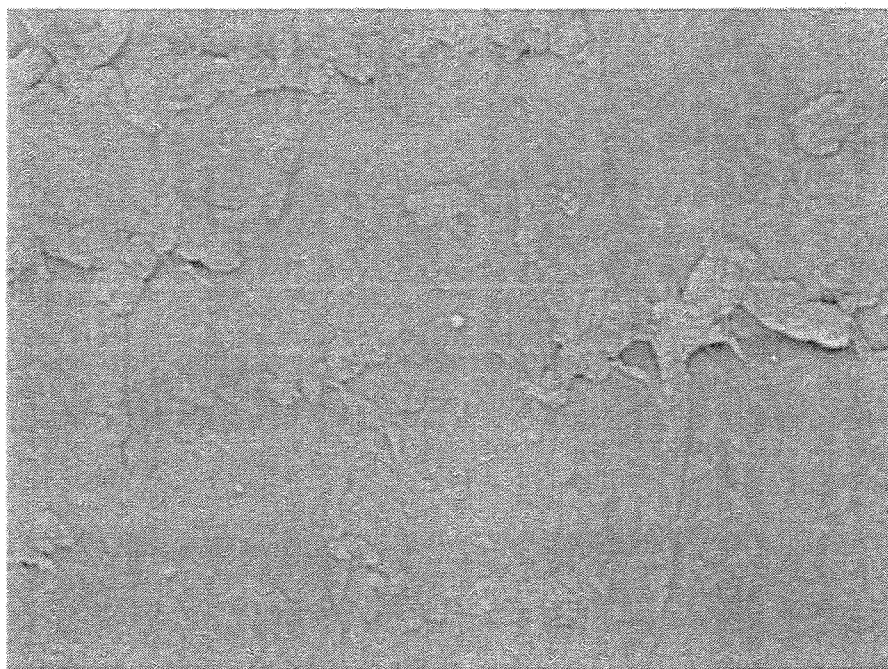


Figura 6.156 – Polímero 12 – 115°C – corte Transversal - 4.300x

A camada interna não apresenta as grandes placas da camada central nem a uniformidade da camada externa. Essa camada, na verdade, é extremamente porosa (se comparada com a camada externa) .

No geral, é formada por uma infinidade de placas de tamanho muito inferior às placas da camada central, como pode ser verificado nas fotos das figuras 6.158, 161,164,168 e 171. Nela, o grau de destruição é muito elevado.

O conjunto das três camadas forma uma estrutura que podemos comparar a uma membrana assimétrica, no qual a camada externa seria equivalente à região da membrana que controla o processo de difusão.

As outras duas camadas, a central e a interna, têm analogia com as camadas responsáveis pelo suporte mecânico no caso da membrana .

Da mesma forma que em muitas membranas, os espaços livres entre camadas e placas, em uma garrafa, é muito elevada na camada interna , vai diminuindo (camada central) até praticamente desaparecer na camada externa.

Podemos inferir destas observações, que grande parte do processo de difusão através da parede de uma garrafa, pode ser controlado pela integridade e espessura da sua camada externa.

Tabela 6. 42 - Espessura da Camada externa

polímero	Camada externa/Parede (%)		
	115°C	105°C	95°C
3			11
5		20-22-20-25	
6	15	18-12-20-	20
8	15-19	16-13	17
9		20-	
10			15-17
11		8-30-21	16-23
12	27	14-50	
14	15	46-	

Não foi encontrada uma diferença significativa de espessura da camada externa, em função de temperatura de processamento . A variabilidade existente entre amostras de mesma composição e temperatura de processo é bastante elevada.

Podemos concluir, pois, que a camada externa de uma garrafa possui cerca de 20% de sua espessura.

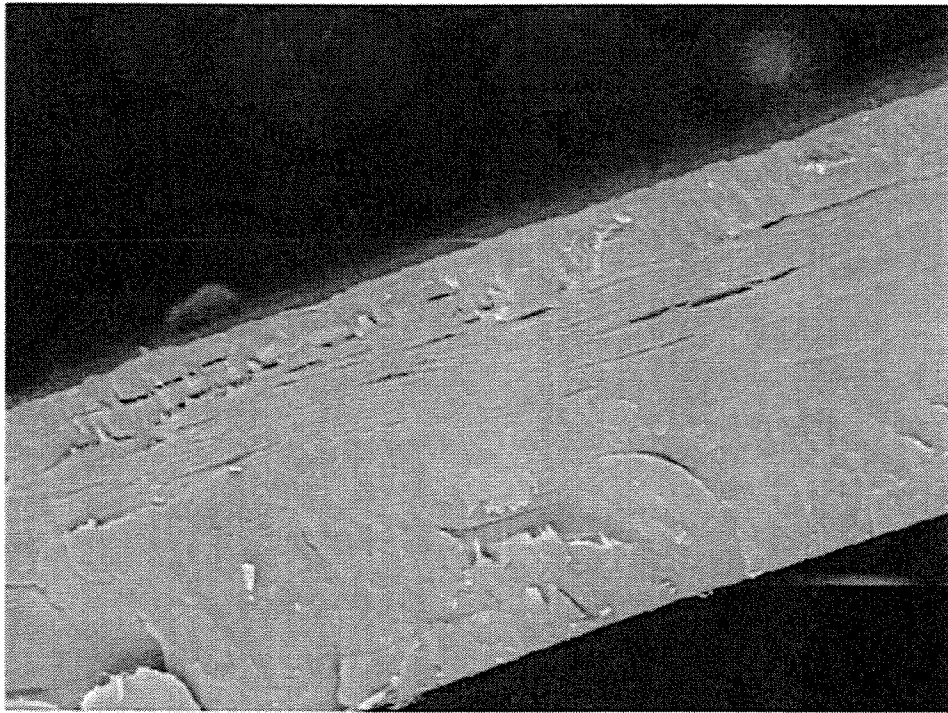


Figura 6.157 - Polímero 6 (IPA (-) , DEG (+)) 105°C - Corte Transversal -
220x Vista das três camadas

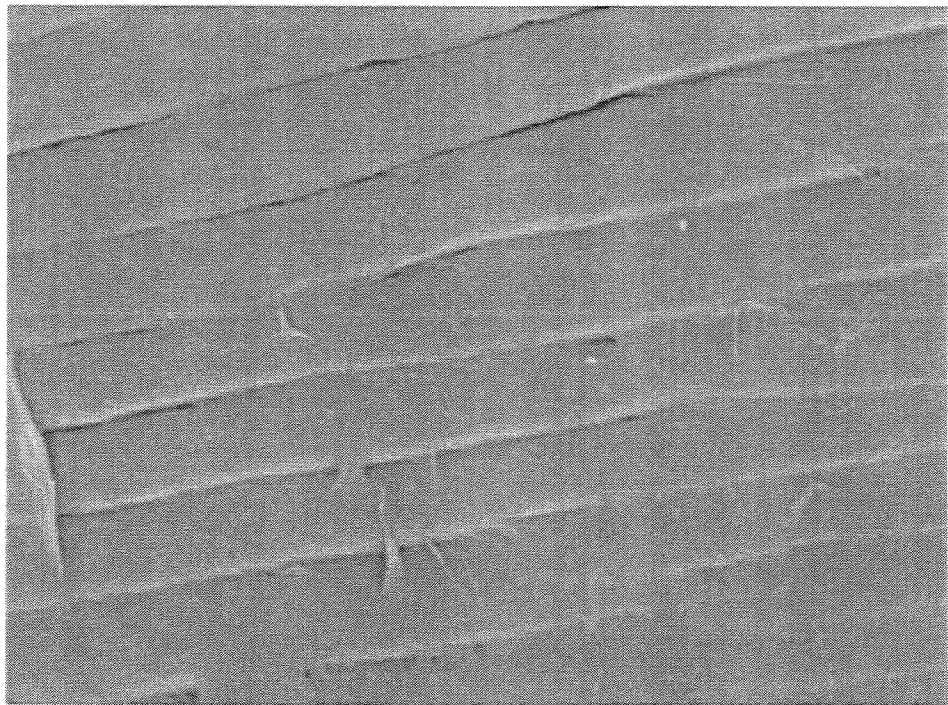


Figura 6.158 - Polímero 6 (IPA (-) , DEG (+)) 105°C - Corte Transversal -
3.300x



Figura 6.159 - Polímero 6 (IPA (-) , DEG (+)) 105°C - Corte Transversal - 3.300x

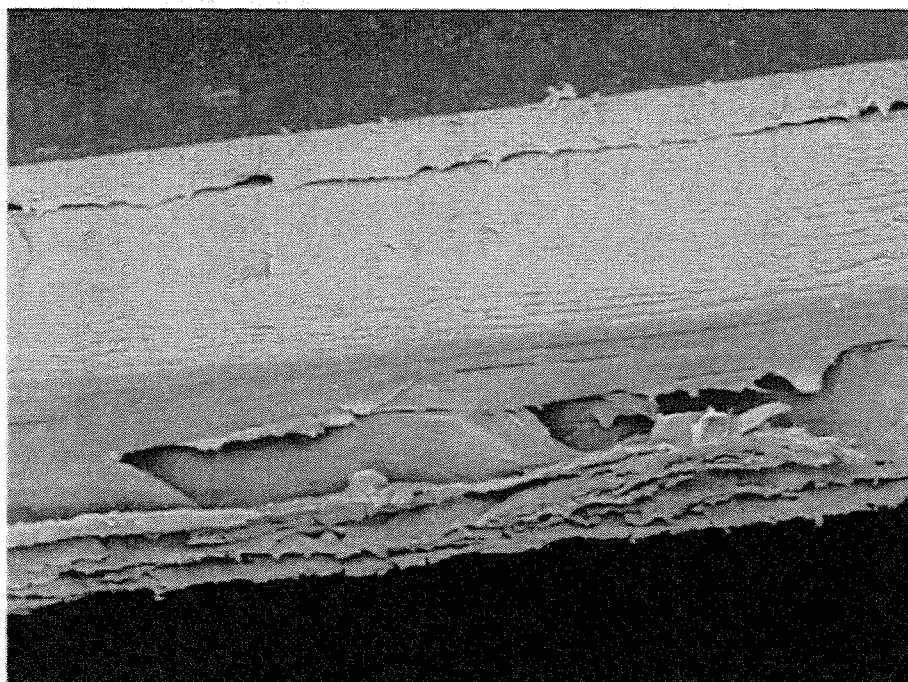


Figura 6.160 - Polímero 8 (IPA (-) , DEG (+)) 105°C - Corte Longitudinal - 190x – Vista das três camadas.

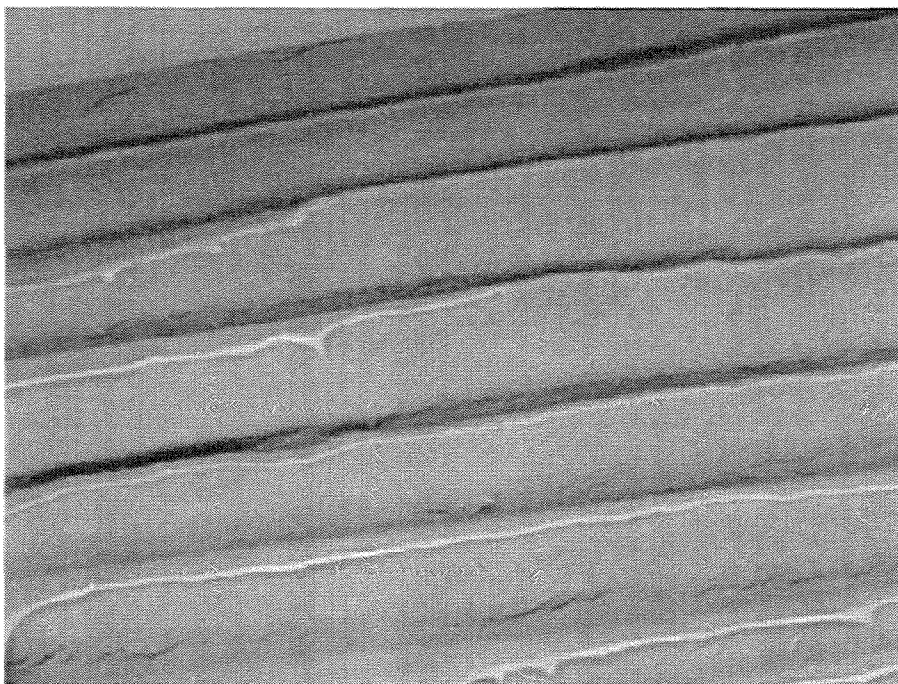


Figura 6.161 - Polímero 8 (IPA (-) , DEG (+)) 105°C - Corte Longitudinal
- 3.300x . Vista da camada central



Figura 6.162 - Polímero 8 (IPA (-) , DEG (+)) 105°C - Corte Longitudinal -
3.300x . Vista da camada interna.

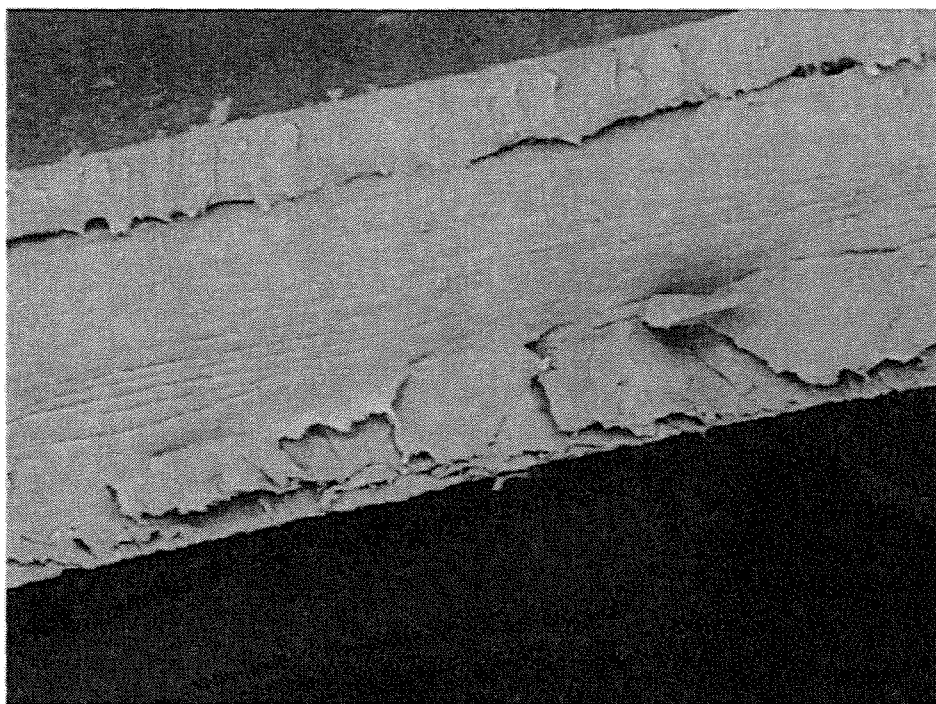


Figura 6.163 - Polímero 9 (IPA (+) , DEG (+)) 105°C - Corte Longitudinal
- 220x

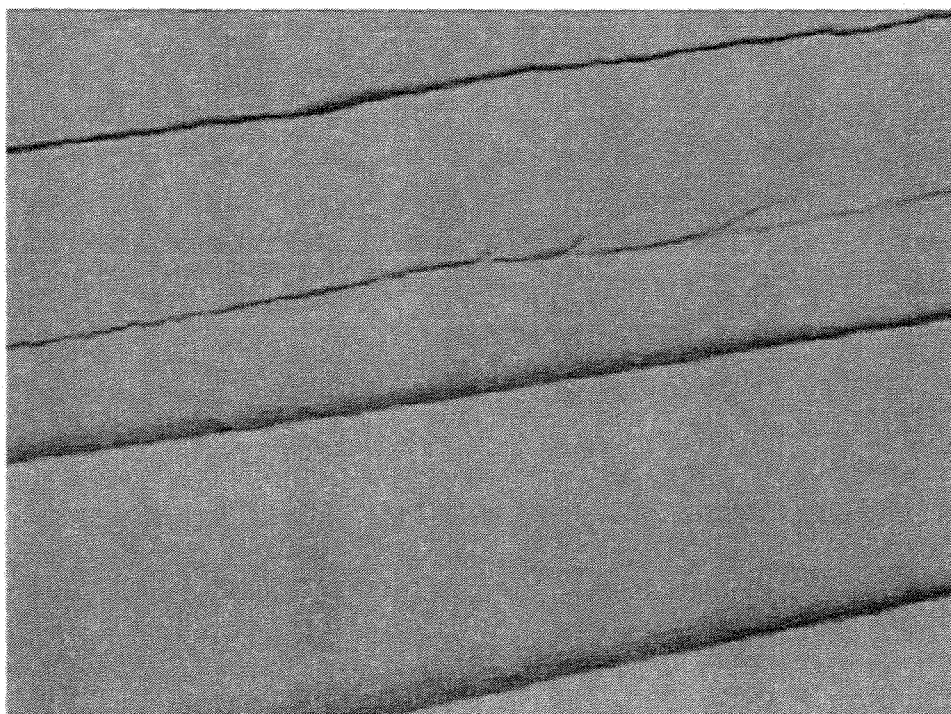


Figura 6.164 - Polímero 9 (IPA (+) , DEG (+)) 105°C - Corte Longitudinal
- 3.300x

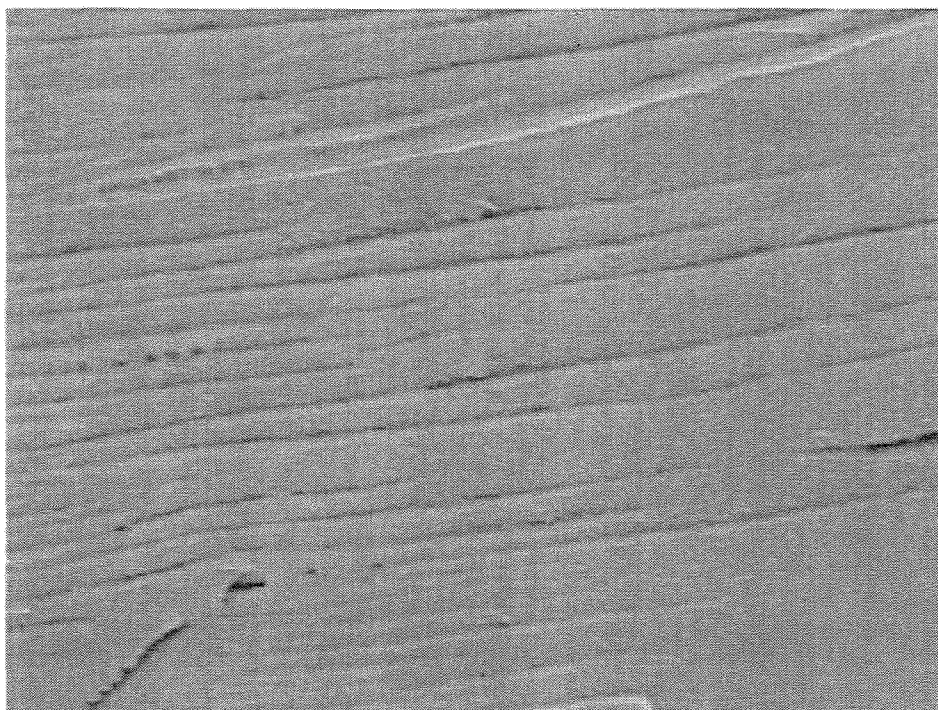


Figura 6.165 - Polímero 9 (IPA (+) , DEG (+)) 105°C - Corte Longitudinal
-- 3.300x

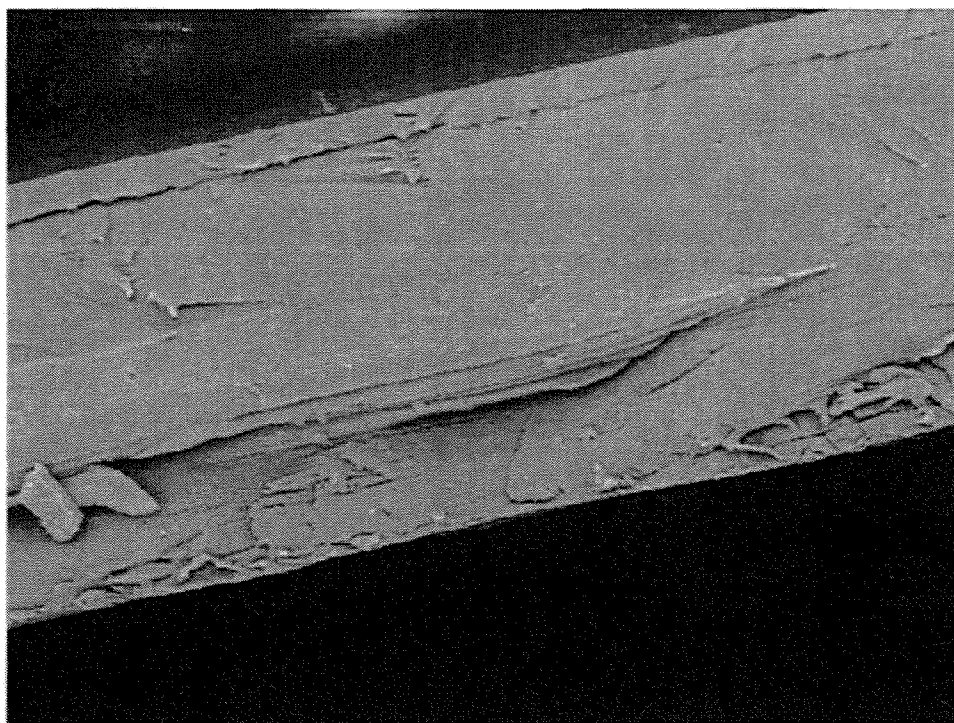


Figura 6.166 - Polímero 13 (IPA (+) , DEG (-)) 95°C - Corte Transversal -
220x

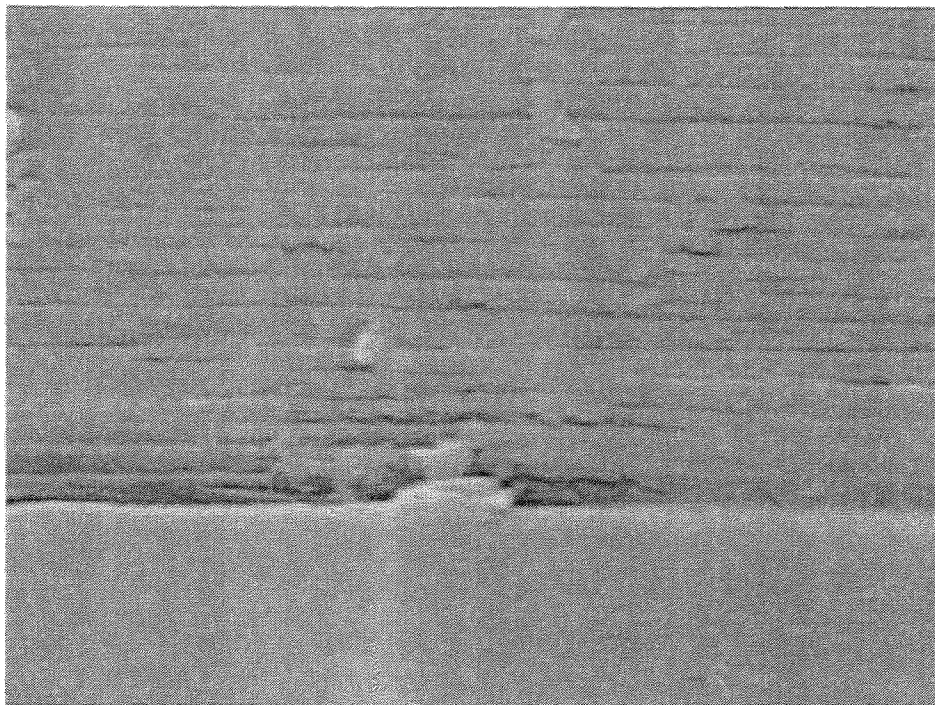


Figura 6.167 - Polímero 13 (IPA (+) , DEG (-)) 95°C - Corte Transversal -
3.300x

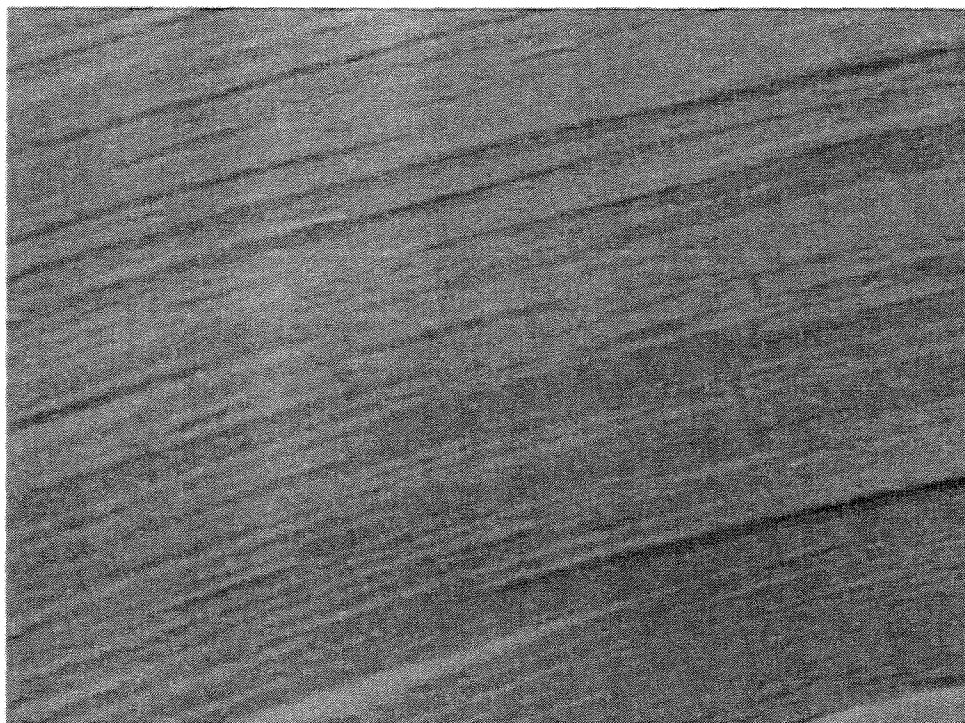


Figura 6.168 - Polímero 13 (IPA (+) , DEG (-)) 95°C - Corte Transversal -
3.300x

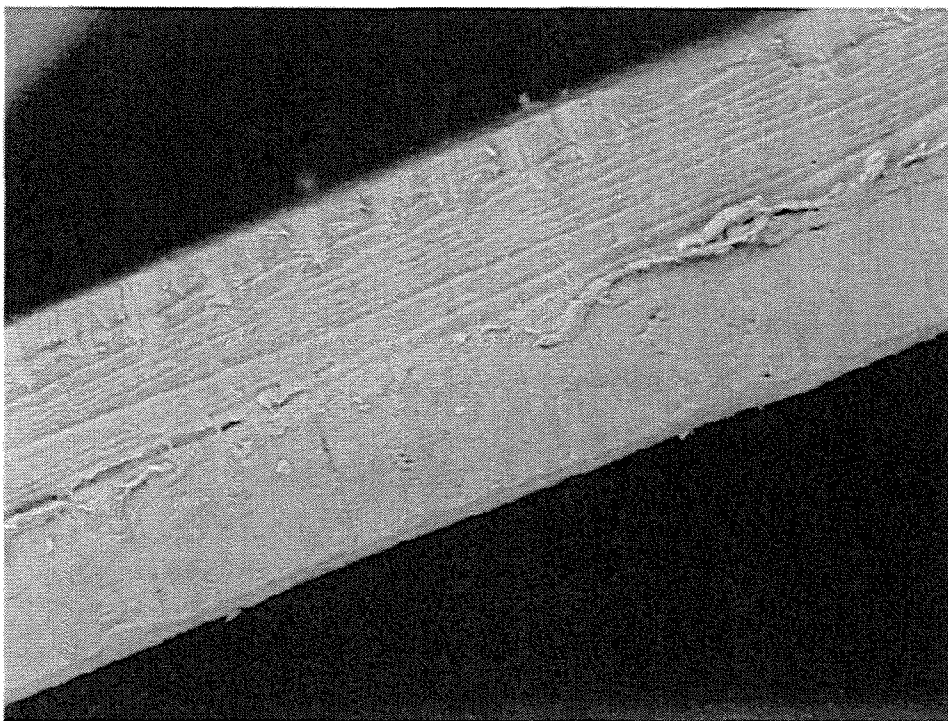


Figura 6.169 - Polímero 6 (IPA (-) , DEG (+)) 115°C - Corte Transversal -
200x

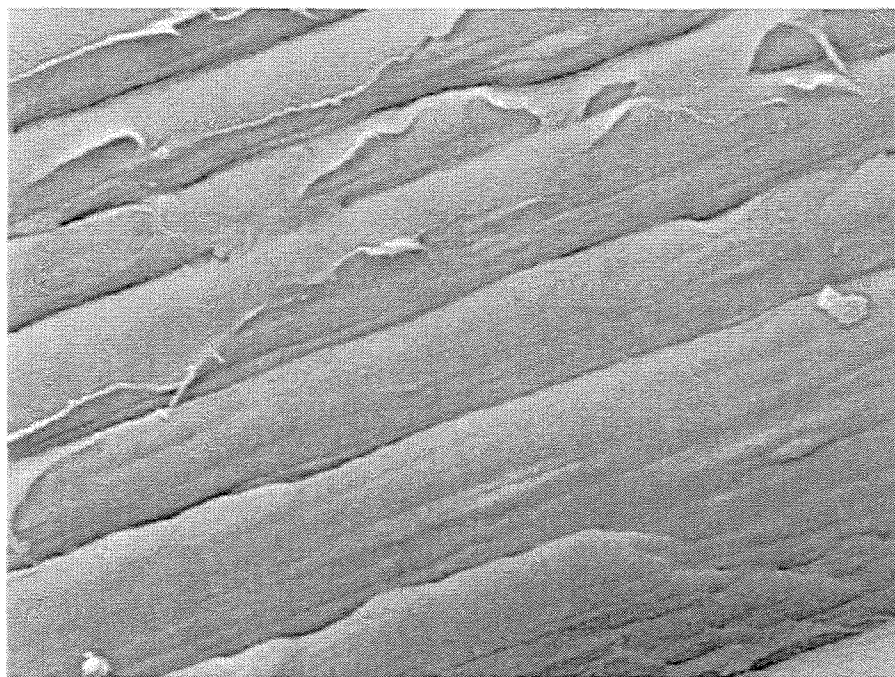


Figura 6.170 - Polímero 6 (IPA (-) , DEG (+)) 115°C - Corte Transversal -
3.300x

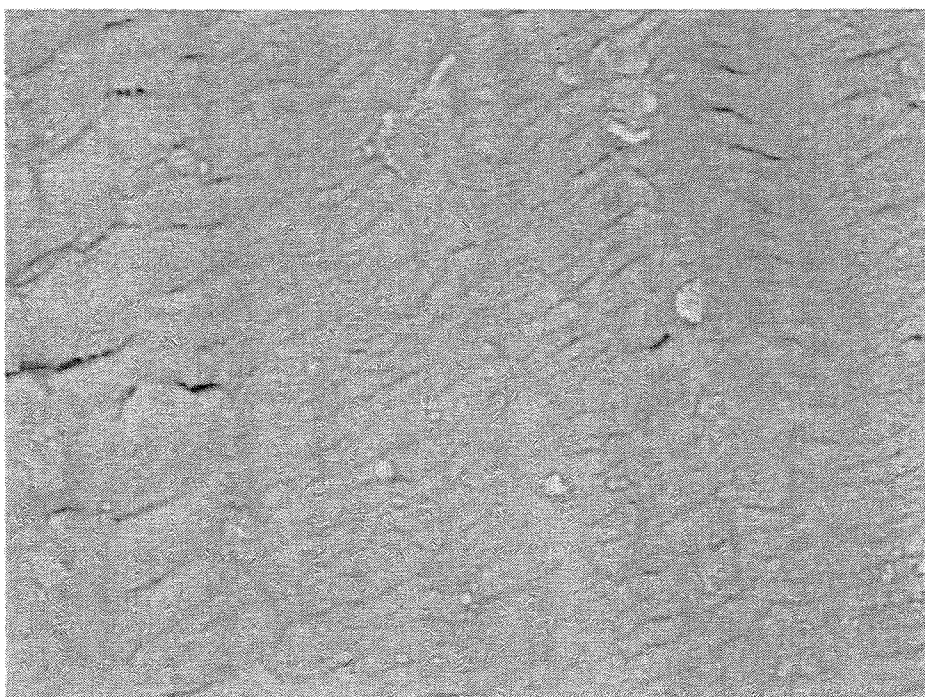


Figura 6.171 - Polímero 6 (IPA (-) , DEG (+)) 115°C - Corte Transversal -
5.500x

Muitas questões colocadas no início deste trabalho, podem ser esclarecidas por estas constatações .

O tipo de estrutura existente na parede da garrafa, explica por exemplo, como ganhos muito acima do esperado podem ser obtidos, utilizando-se embalagens com mais de um polímero em sua parede.

A retirada da camada central e sua substituição por um estrutura mais homogênea, criaria uma descontinuidade da rede intrincada de canais existentes entre as placas (que formam as camadas central e interna). Esta descontinuidade, poderia levar a uma maior dificuldade de permeação de moléculas variados como : corantes e gases.

6.5.5. Análise da Permeabilidade

A permeabilidade das garrafas, mostrou-se ser significativamente menor do que para os balões do sopro livre.

Contudo como os balões apresentam uma área muito maior, para termos a mesma base de comparação, dividimos a taxa de permeação pelo volume do corpo de prova. O volume dos balões varia bastante como vimos na tabela 6.43, o das garrafas é constante e igual a 650 ml.

Tabela 6.43 – Comparação entre permeabilidades balão versus garrafa

Forma	polímero temp. (°C)	TPO 2 cc/dia/balão	TPO2/cc
balão	1 - 100	0,0837	6,85E-05
balão	1 - 100	0,0843	6,90E-05
balão	1 -,95	0,0837	7,93E-05
balão	1 -,95	0,0772	7,32E-05
balão	5 - 100	0,0619	5,63E-05
balão	10 - 100	0,0943	5,84E-05
balão	11 - 100	0,1010	7,04E-05
balão	12 - 100	0,0617	6,21E-05
garrafa	6 -105	0,0490	7,85E-05
garrafa	8 -105	0,0511	8,18E-05
garrafa	9 -105	0,0514	8,22E-05
garrafa	10 - 105	0,0474	7,58E-05
garrafa	11 -105	0,0531	8,50E-05
garrafa	13 -105	0,0517	8,27E-05
garrafa	14 -105	0,0479	7,66E-05

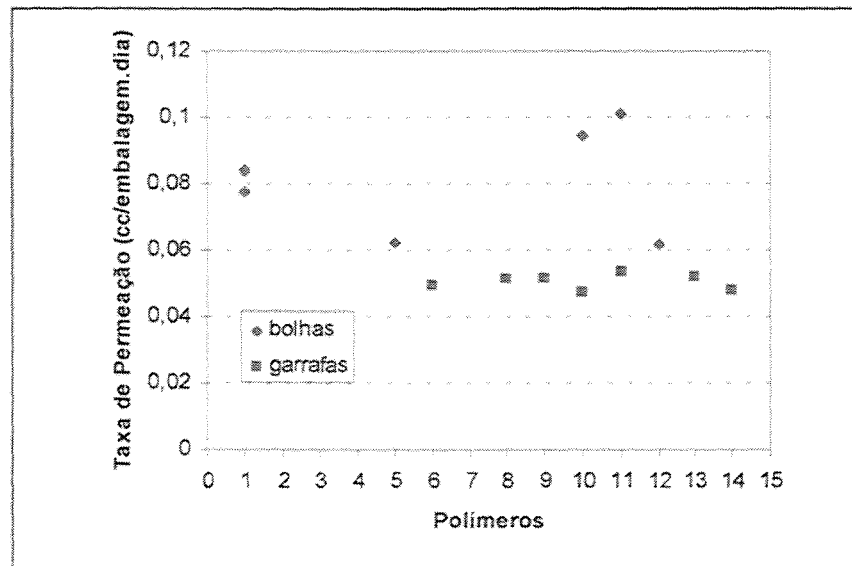


Figura 6.172 – Taxa de permeação

Nesta nova base, os balões do sopro livre tendem a ter uma taxa de permeação relativa menor que as garrafas. Como a variabilidade das medidas é grande, não podemos afirmar com certeza, que a permeabilidade dos “balões” é menor que a das garrafas.

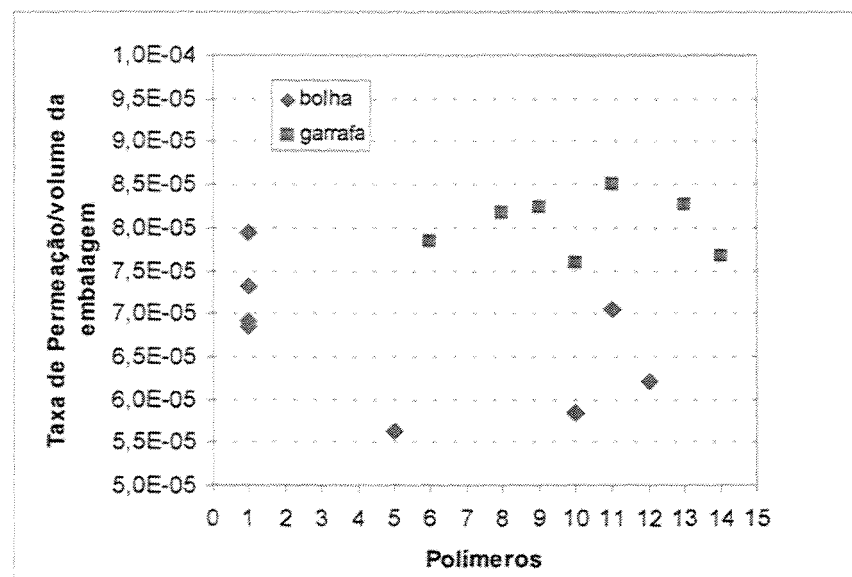


Figura 6.173 – Taxa de permeação/volume

6.5.6. Conclusões parciais – Sopro de diferentes Formulações:

1. O modelo proposto para representar a estrutura da parede de uma garrafa, sugere que esta estrutura deva ser semelhante à estrutura de uma membrana assimétrica, ou seja teria uma camada externa mais densa suportada por uma estrutura mais porosa.

2. Há fortes indícios de que a interação peso molecular – DEG tem papel fundamental na porosidade das composições estudadas.

3. A espessura das placas na camada central aumenta com o aumento da temperatura de sopro

4. A espessura da garrafa não tem relação com a composição do polímero ou com a temperatura de sopro, dentro da faixa estudada.

7. Conclusões

1. A forma de cristalização (tipo de estrutura cristalina) , não deve ser influenciada pelas variáveis estudadas: peso molecular (Mn), teor de IPA e teor de DEG.

2. O DEG, na presença de IPA, induz a cristalização no aquecimento a partir do estado sólido.

3. Foi determinada a importância relativa das variáveis estudadas sobre a energia de ativação de cristalização no resfriamento.

4. O peso molecular e o DEG, controlam o processo de estiramento em terpolímeros PET. Dentro da faixa estudada, o peso relativo de ambos é idêntico mas de sinal oposto. O peso molecular (Mn) inibe o estiramento enquanto que o DEG, auxilia o estiramento.

5. Os balões do sopro livre apresentam uma estrutura em camadas tanto no sentido transversal como longitudinal. A separação das camadas não é tão nítida como para as garrafas.

6. As garrafas possuem sua parede subdividida em três grandes regiões (camadas) : uma externa, compacta mais próxima ao molde; uma central e uma camada interna. A camada externa é homogênea enquanto que as outras duas, apresentam sub-camadas ou placas.

7. As placas da região central, são muito mais espessas e seu número é bem menor que as existentes na camada interna da parede.

8. A espessura das placas que constituem a camada central é dependente da temperatura de sopro. Maiores temperaturas produzem placas mais espessas

9. Há fortes indícios de que a composição do polímero influencia a porosidade das paredes de uma garrafa , independentemente da ligação composição-temperatura. Aparentemente, existe uma interação peso molecular (Mn)-DEG que tem participação importante na formação de poros.

10. Podemos dizer que a parede de uma garrafa se assemelha à uma membrana assimétrica, ou seja, uma estrutura densa suportada por uma estrutura porosa.

11. Os testes para determinação de regiões com permeabilidade diferente, apresentaram bons resultados podendo ser muito úteis tanto em pesquisa como em aplicações industriais de controle de processo.

8. Sugestões para Próximos Trabalhos

1. Estudar a influência do espectro de relaxação molecular, na formação das estruturas observadas.

2. Caracterizar as três camadas encontradas na parede das garrafas quanto à orientação, porosidade, cristalinidade.

3. Determinar quais os fatores que governam a espessura da camada externa (a mais densa).

4. Confirmar a influência do peso molecular (M_n) e DEG sobre a porosidade, ampliando a faixa da temperatura de sopro e de composição do polímero.

5. Estudar porque as variáveis peso molecular (M_n) , IPA e DEG, não representam de forma mais completa a energia de ativação de cristalização para o resfriamento.

9. Referências Bibliográficas

1.1) ELKIN, L. M. *Polyethylene Terephthalate Bottles and Bottles Resins* , Process Economics Program, SRI International , Menlo Park , California , (1993).

1.2) ASHLEY, R. J. *Polymer Permeability*, 1 ed. Reading : Elsevier Applied Science Publishers Ltd, . Cap. 7 : Permeability and Plastics Packaging, p.269-308, (1988).

2.1) BOST, J. *Matières Plastiques* , 2º ed. Reading : Technique & Documentation - Lavosier, (1985).

2.2) LAPPERSONNE, P. *Etude et Caracterization structurale de Films de PET Etires a Force constante en Symetrie Uniaxiale-Planaire* , These de Doctorat de l'Universite, Paris VI, (1991)

2.3) BILLMEYER, F. – *Textbook of Polymer Science*, Wiley-Interscience Publication, 577p. , (1984).

2.4) DAUBENY, R.P.; BUNN, C.W. ; BROWN , C.J. – *The crystal structure of polyethylene terephthalate*, Proceedings of the Royal Society, A226, p531, (1954).

2.5) TURI, E.A., KHANNA, Y.P. E BANDER, J.A. – *Effect of DEG content of PET on its thermal transitions*, Thermal Analysis in polymer Characterization,

2.6) JOG, J.P. – *Crystallization of polyethyleneterephthalate*, Journal of Macromolecular Science – Rev. Macromolecular Chemistry Phys., C35(3) , p531, (1995).

2.7) Li, B. , Yu, J., LEE, S., REE, M. – *Crystallization of poly(ethylene terephthalate co ethylene isophthalate)*, Polymer , 40, p5371, (1999).

2.8) LEE, S.W. , REE,M., PARK, C.E., JUNG, Y.K., PARK,C.S., JIN, Y.S., BAE, D.C. – *Synthesis and non-isothermal crsthllization behaviors of poly(ethylene isophthalate-co-terephthalate)s* , Polymer, 40, p7137, (1999).

2.9) SAKELLARIDES, S.L., *The effect of purified isophthalic acid modification on the therma crystallization of PET*, GTSR-118, AMOCO, (1995)

2.10) PATKAR, M. , JABARIN, S.A. – *Effect of DEG on the crystallization behavior of PET* , Journal Applied Polymer Science, 47, p1749, (1993).

2.11) JABARIN, S.A. – *Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. I. Isothermal crystallization from melt*, Journal of Applied Polymer Science, 34, p85, (1987).

2.12) JABARIN, S.A. – *Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. II Dynamic crystallization of PET*. Journal of Applied Polymer Sciece, 34, p97 (1987).

2.13) JABARIN, S.A. – *Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. Iii. Effect of moisture on the crystallization behavior of PET from the glassy state PET*. Journal of Applied Polymer Sciece, 34, p103 (1987).

2.14) JOG, J.P., RAVINDRANATH, K. – *Polymer crystallization kinetics : Poly(ethylene terephthalate) and Poly (phenylene sulfide)* , Journal of Applied Polymer Science, 49, p1395, (1993).

2.15) SEGANOV, I. , SCHULTZ, J.M., *Effect of DEG content and annealing temperature on the structure and properties of Poly(ethylene Terephthalate)*, 32, p3371, (1986).

2.16) LAWTON, E.L. – *Nucleation of crystallization of polyester by catalyst remnants – A review* , Polymer Engineering and Science, 25, n6, p348, (1985).

2.17) FANN, D-M. , HUANG,S. , LEE, J-Y, - *DSC Studies on the crystallization characteristics of Poly(ethylene terephthalate) for blow molding Applications*, Polymer Engineering and Science, 33, n2, 255, (1998).

2.18) MAHENDRASINGAM, A. , MARTIN, C. , FULLER, W. , BLUNDELL, D.J. , OLDMAN, R.J. , MACKERRON, D.H. , HARVIE, J.L. , RIEKEL, C. - *Observation of a transient structure prior to strain-induced crystallization in PET*, Polymer, Polymer Communication, 41, p1217, (2000).

2.19) ALFONSO, G.C. , VERDONA, M. P. , - *Crystallization kinetics of oriented poly(ethylene terephthalate) from the glassy state*, Polymer, 19, n6, p711, (1978).

2.20) AJJI,A. ,GUEVREMONT, J. , COLE, K.C. , DUMOULIN, M.M. – *Orientation and structure of drawn poly(ethylene terephthalate)*, Polymer, 37, n16, p3707, (1996).

2.21) CHAMPCHESEL, J.B.F. , BOWER, D.I. , WARD, I.M., TASSIN, J.F., LORENTZ, G. – *Development of molecular orientation in sequentially drawn PET films*, Polymer, 34, n18, p3763, (1993).

2.22) OKAMOTO, M. , KUBO, H. , KOTAKA, T. – *Elongation flow-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) under the supercooled state* , Polymer, 39, p3135, (1998).

2.23) YEH, G.S.Y., GEIL, P.H. – *Strain-induced crystallization of Polyethylene terephthalate*, Journal Macromolecular Science (Phys.), B1(2), p251, (1967).

2.24) JABARIN, S.A. – *Strain-Induced crystallization of Poly(ethylene terphthalate)*, Polymer Engineering and Science, 32, n18, p1341 ,(1992).

2.25) DIXON, E.R. , JACKSON, J.B. – *The inter-relation of some mechanical properties with molecular weight and crystallinity in PET*, Journal of Material Science, 3, p464, (1968).

2.26) HUANG, B. , MASAYOSHI, I. , KANAMOTO, T. – *Deformation mechanism of amorphous poly(ethylene terephthalate) as function of molecular weight and entanglements* , Polymer, 35, n6, p1210, (1994).

2.27) GUPTA, V. , RADHAKRISHNAN, J. – *Characterization of the network in nonbirefringent flow-drawn PET films* , Journal of Macromolecular Science, Physics, B32-2, p243, (1993).

2.28) WASIAK,A. , SAJKIEWICZ, P. , WOZNIAK, A. , - *Effects of cooling rate on crystallinity of I-Polypropylene and Polyethylene terephthalate crystallized*

in nonisothermal conditions , Journal of Polymer Science : Part B Polymer Physics , 37, p2821, (1999).

2.29) JESIorny, A. , - *Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by d.s.c.* , Polymer, 19, p1142, (1978)..

2.30) DARGENT, E. , GRENET, J. , DAHOUN, A. - *Evolution of hot induced crystalline texture of PET films* , Polymer Engineering and Science, 37, n11, p1853 , (1997).

2.31) GOHIL, R.M. – *Morphology-properties relationships in oriented PET films : A role of in-plane crystalline orientation distribution on the film properties*, Journal of Applied Polymer Science , 48, p1635, (1993).

2.32) CHANG, C.L. , CHIU, W.Y., HSIEH, K.H. , MA, C-C.M. , - *The molecular orientation and mechanical properties of PET under uniaxial extension*, Journal of Applied Polymer Science, 50, p855, (1993).

2.33) CHANDRAN, P., JABARIN , S. , - *Biaxial orientation of PET. Part I: Nature of the Stress-strain curves*, Advances in Polymer Technology, 12, n2, p119, (1993).

2.34) CHANDRAN, P., JABARIN , S. , - *Biaxial orientation of PET. Part II: The strain-hardening parameter*, Advances in Polymer Technology, 12, n2, p133, (1993).

2.35) CHANDRAN, P., JABARIN, S., - *Biaxial orientation of PET. Part III: Comparative structure and property changes resulting from simultaneous and sequential orientation*, *Advances in Polymer Technology*, 12, n2, p153, (1993).

2.36) HARTIWIG, K., MICHAELI, W., - *Modelling and simulation of injection-blow molding process*, *ANTEC 95*, p925, (1995).

2.37) MICHAELI, W., HARTWING, K., *Finite-element simulation of the stretch blow molding process*, *Simulation of Materials Processing: Theory Methods and Applications*, p1029, Balkema, Rotterdam, 1995.

2.38) HAESSLY, W.P., RYAN, M.E. - *Experimental Study and finite element analysis of the injection blow moldin process*, *Polymer Engineering and Science*, 33, n19, (1993).

2.39) RYAN, M.E., GARCIA-REJON, A., *Material characterization relevant to the numerical simulation of blow molding and thermoforming*, *ANTEC 94*, p1825, (1994).

2.40) SCHIMIDT, F., *Etude experimentale et modelization du procede d'injection/soufflage bi-orientation en cycle froid de bouteilles en P.E.T.*, These, L'ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1995)

2.41) SCHIMIDT, F.M., AGASSANT, J.F., BELLET, M., DESSOUTTER, L., *Viscoelastic simulation of PET stretch/blow molding process*, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 64, p19, (1996).

2.42) VIGNY, M., TASSIN, J.F., GIBAUD, A., LORENTZ, G., *Study of de molecular structure of polyethylene terephthalate films obtained by inverse*

stretching process, Part I : Constant speed drawing of amorphous films, Polymer Engineering and Science, 37, n11, p1785, (1997).

2.43) BONNEBAT, C. , ROULLET, G, VRIES, A.J. – *Biaxially oriented PET bottles : Effects of resin molecular weight on Parison stretching behavior*, Polymer Engineering and Science, 21, p189, (1981).

2.44) KIN, S.L. – *Effect of preheat time on the morphology and oxygen barrier properties of reheat blow PET containers*, Polymer Engineering Review, 4, n4, p239, (1984).

2.45) VENKATESWARAN, G. , CAMERON, M.R. , JABARIN, S.A. – *Effects of temperature profiles through preform thickness on the properties of reheat – blow PET containers*, Advances in Polymer Technology, 17, n3, p237, (1998).

2.46) CAKMAK, M. , WHITE, J.L. , SPRUIELL, J.E. – *An investigation of kinematics of stretch blow molding PET bottles*, Journal of Applied Polymer Science, 30, p3679, (1985).

2.47) AXTELL, F.H. , HAWORTH, B. – *Elongational deformation and stretch blow molding of PET*, Plastics , Rubber and Composites Processing and Applications, 22,n3, p127 , (1994).

2.48) CHEVALIER, L. , LINHON, C., REGNIER, G. , *Induced crystallinity during stretch-blow moulding process and its influence on mechanical strength of PET bottles*, Plastics, Rubber and Composites, 28, n8, p393, (1999).

2.49) CHEVALIER, L. , - *Influence of microstructure evolution on mechanical strength of blown PET*, *Plastics, Rubber and Composites*, 28, n8, p385, (1999).

2.50) ORCHARD, G.A., SPIBY, P. , WARD, I.M. – *Oxygen and water-vapour diffusin through biaxially oriented PET*, *Journal of polymer Science: Part B, Polymer Physics*, 28, p603, (1990).

2.51) WIETH, W.R. , LAIRD, S.P. – *The effects of glassy microstructure on small molecule transport in amorphous PET*, *Journal of Membrane Science*, 72, p119, (1992).

2.52) TADMOR, Z. , GOGOS, C. – *Principles of Polymer Processing* , SPE Monographs, Wiley-Interscience, 731p, (1978).

2.53) SIDEL – Catálogo Técnico de Sopro

2.54) WARD, I.M. – *Structure and Properties of Oriented Polymers*, Applied Science Publishers LTD, 500p, (1975).

3.1) Viscosidade Intrínseca do Polímero Poliéster , MA-PD.12017 , 10/05/1997 , Rhodia-ster, Poços de Caldas.

3.2) BRANDRUP, J. , IMMERGUT, E.H. (Eds) , *Polymer Handbook*, 3º ed. Wiley-Interscience , New York , 1989.

5.1) AMERICAN STANDARD TEST METHODS - ASTM , Density of Plastics by the Density-Gradient Technique , D 1504-85, Annual Book of ASTM Standards, American National Standards Institute , 1988.

5.2) AMERICAN STANDARD TEST METHODS - ASTM , Transition Temperatures of Polymers by Thermal Analysis, D 3418 - 82, Annual Book of ASTM Standards, American National Standards Institute , 1988.

5.3) AMERICAN STANDARD TEST METHODS - ASTM , Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor, Annual Book of ASTM Standards , American National Standards Institute , 1988.

5.4) NORMA INTERNA RHODIA-STER , Viscosidade Intrínseca no Polímero de Poliester , MA-PD.12017 de 10/05/1997.

5.5) AMERICAN STANDARD TEST METHODS - ASTM D 4603-96 , Determining Inherent Viscosity of Poly(ethylene Terphthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer, Annual Book of ASTM Standards, American National Standards Institute , 1988.

5.6) WEBB, P. A. ; ORR, C. - *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics , 1998.

5.7) GALLI, R. , CANETTI, M. , SADOCCO, P. , SEVES, A. , VICINI, L. , - *Preoriented PET yarns : Influence of Gauche-trans Tranformation on crystallization*, Journal of Polymer Science : Polymer Physics Ed. , 21, p717, (1983).

6.1) BOX , G. , HUNTER, W. , HUNTER, J. – *Statistics for Experiments* , J. Wiley & Sons , 653p , (1978).

6.2) HINES , W. , MONTGOMERY, D. - *Probability and Statistics in Engineering and Management Science*, John Wiley & Sons, 732p , (1990).

6.3) JOG, J.P. – *Crystallization of polyethyleneterephthalate*, Journal of Macromolecular Science – Rev. Macromolecular Chemistry Phys., C35(3) , p531, (1995).

6.4) PATKAR, M. , JABARIN, S.A. – *Effect of DEG on the crystallization behavior of PET* , Journal Applied Polymer Science, 47, p1749, (1993).

6.5) TURI, E.A., KHANNA, Y.P. E BANDER, J.A. – *Effect of DEG content of PET on its thermal transitions*, Thermal Analysis in polymer Characterization,

6.6) KISSINGER, H.E. – *Variation of Peak temperature with heating Rate in Differential thermal Analysis*, Journal of Research Materials Standards, 1956, v 57, p. 217.

6.7) CALLEJA, F.J.B. , GUTIERREZ,M.C., RUEDA, D.R. , PICCAROLO, S. – *Structure development in PET quenched from the melt at high cooling rates: X-ray scattering and microhardness study*, Polymer , 41, p4143, (2000).

6.8) SPERLING, L.H. – *Physical Polymer Science*, John Wiley & Sons , 439p, (1986).

6.9) VAN KREVELEN, D.W. , *Properties of Polymers*, Elsevier, 875p, (1990).

6.10) FANN, D-M. , HUANG,S. , LEE, J-Y, - *DSC Studies on the crystallization characteristics of Poly(ethylene terephthalate) for blow molding Applications*, Polymer Engineering and Science, 33, n2, 255, (1998).

6.11) JABARIN, S.A. – *Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. I. Isothermal crystallization from melt*, Journal of Applied Polymer Science, 34, p85, (1987).

6.12) JABARIN, S.A. – *Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. II Dynamic crystallization of PET*. Journal of Applied Polymer Science, 34, p97 (1987).

6.13) JABARIN, S.A. – *Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. Iii. Effect of moisture on the crystallization behavior of PET from the glassy state PET*. Journal of Applied Polymer Science, 34, p103 (1987).

6.14) FERRY, J.D. – *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, 482p, 1961.

6.15) WILLIAMS, D.J. , - *Polymer Science and Engineering*, Prentice-Hall, Inc. , 401p, 1971.