

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

EFEITO DO USO DE COMPATIBILIZANTE NO
PROCESSAMENTO
E PRODUÇÃO DE FIOS DA BLEND A PET/PP

Autor : Diego Gil de los Santos
Orientador: Chang Tien Kiang

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

fevereiro de 1998



70811807

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
T.º	
V.º	
F.º	33856
PROC.	395158
C	<input type="checkbox"/>
D	<input type="checkbox"/>
X	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	15/05/98
N.º CPD	

CM-00110906-3

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

G37e Gil de los Santos, Diego
Efeito do uso de compatibilizante no processamento e produção de fios da blenda PET/PP. / Diego Gil de los Santos.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

Orientador: Chang Tien Kiang
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Fibras sintéticas. 2. Poliésteres 3. Polipropileno. 4. Plásticos – Mistura. I. Chang, Tien Kiang. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

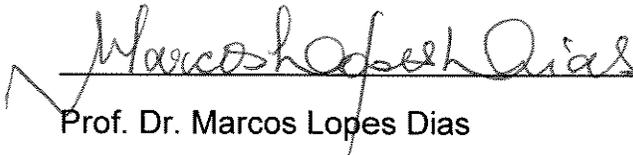
Wang, Chang Tien

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 27 de
fevereiro de 1998 pela banca examinadora constituída pelos professores
doutores:

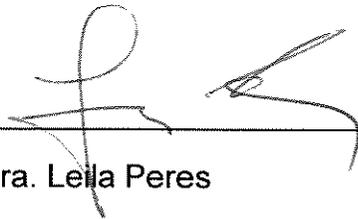


Prof. Dr. Chang Tien Kiang

Orientador

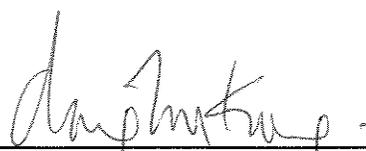


Prof. Dr. Marcos Lopes Dias



Profa. Dra. Leila Peres

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Eng. Diego Gil de los Santos e aprovada pela Comissão Julgadora no dia 27 de fevereiro de 1998.



Prof. Dr. Chang Tien Kiang

Orientador

Aos meus pais,
Carlos e Anabel,
pois sem seu estímulo e apoio não
haveria concluído este trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Clariant do Brasil S.A. pelo empréstimo do piloto de fiação e da monorosca Miotto utilizados. Em especial ao Gilson, Gilberto e Rogério.

A Fairway Filamentos S.A. pelo empréstimo dos laboratórios onde realizou-se a maioria das análises deste trabalho e a equipe técnica do DTPol, Munif, Osvaldo, Cristian, Maria e Teixeira, pelo apoio e treinamento efetuado visando a realização das análises aqui apresentadas.

A Rhodia Plásticos de Engenharia S.A. pelo empréstimo da extrusora dupla rosca usada na obtenção das blendas e ao Rigonato pelo auxílio prestado durante os processamentos efetuados.

A Polibrasil por ceder o polipropileno usado nesta tese.

Ao Prof. Dr. Chang Tien Kiang pela orientação e auxílio na obtenção das autorizações necessárias para o uso dos equipamentos.

Ao engenheiro Roberto Soji Kitaoka pelas discussões e observações realizadas sobre os resultados obtidos, assim como, por ceder e permitir o acesso a todos os resultados obtidos durante a realização de sua tese de mestrado.

A professora Leila Peres por aceitar orientar-me no início do curso.

Aos meus irmãos Mariana, Fernanda, Rodrigo e Lucia pelo o apoio e carinho dado, sem o qual não haveria conseguido elaborar este trabalho.

A Rô (Rosana), minha irmã campineira, que me apoiou, incentivou e compartilhou todos os momentos desta etapa de minha vida.

Aos amigos e membros da república P.S. : Hosi (Hosiberto), Rubinho (Alexandre), Bro (Cleber), Robinho (Roberto), Jojo (Jorge), Allon (Allan) e Doug (Douglas), pelas comemorações, debates e convívio, dos quais jamais me esquecerei.

A Renata pelos momentos que passamos juntos e por comemorar e incentivar cada passo dado durante a realização deste trabalho.

Ao Fred e ao Kita pelos ensinamentos de vida transmitidos e momentos compartilhados dentro e fora da faculdade.

Aos agregados da república P.S.: Jesus, On (Eduardo) e Claudio.

A Márcia pelos passeios de bicicleta e tempo que compartilhamos.

A Tati pelo auxílio inicial indispensável e pelo convívio de todos estes anos.

A Marianinha, Simone, Du (Eduardo), Marcos, Pedro, Agustinho, Guilherme, Alcilene, Sandrinha (feirinha) e todo aquele pessoal que compartilhou deste período comigo.

Ao pessoal e alunos do departamento, em especial a Carla, Ruth, Ana Paula, Patrícia, Sandro e Amélia.

Aos meus tios Graciela e Julio e aos meus primos, que mesmo longe se fizeram presentes quando necessário.

Ao Gonzalo, Magali, Natalia e Maria Pia pelos finais de semana em família.

Aos amigos Juan, Eduardo e David pois provaram que a distância não é impecílio para estar presente.

Ao pessoal do Entropia Zé, Capi, Fred, Hosi e On pelos momentos legais que passamos juntos.

A família Cassiano por acolher-me em São Bernardo durante o período da realização das análises.

SUMÁRIO

RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
NOMENCLATURA	xiv
LISTAS DE FIGURAS, FOTOS E TABELAS	xvii
TRABALHO APRESENTADO	xx
CAPÍTULO 1	
INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2	
REVISÃO DA LITERATURA	04
2.1. Miscibilidade e compatibilidade	04
2.1.1. Determinação da miscibilidade e compatibilidade entre polímeros	04
2.2. Compatibilização reativa	05
2.2.1. Estudo dos processos reativos	07
2.2.1.1. Espectroscopia do infravermelho	07
2.2.1.2. Reometria	08
2.2.1.3. Outras técnicas	09
2.3. Morfologia das blendas	09
2.4. Cristalização	12
2.5. Processamento	16
2.5.1. Extrusão de fibras	17
2.6. Estudos da blenda PET/PP	18

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais	23
3.1.1. Poli(tereftalato de etileno) (PET)	23
3.1.2. Polipropileno (PP)	24
3.1.3. Polipropileno enxertado com Anidrido Maléico (PP-g-MA)	24
3.1.4. Blendas	25
3.2. Métodos	26
3.2.1. Secagem dos materiais	26
3.2.2. Determinação do índice de fluidez (IF)	26
3.2.3. Processamento dos materiais	26
3.2.3.1. Preparação das blendas	27
3.2.3.2. Extrusão dos fios	30
3.2.4. Caracterização térmica	31
3.2.5. Caracterização morfológica	33
3.2.5.1. Blendas	33
3.2.5.2. Fios das blendas	34
3.2.6. Ensaio de tração	34
3.2.7. Determinação dos diâmetros dos fios	36
3.2.8. Determinação do índice de viscosidade IV (ml/g)	36
3.2.9. Tingimento dos fios	36
3.2.9.1. Procedimento sem tratamento redutivo	37
3.2.9.2. Procedimento com tratamento redutivo	37

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1. Processamento dos materiais	39
4.1.1. Influência do tempo e da temperatura de secagem à vácuo em atmosfera inerte na degradação do PP	39

4.1.2. Fabricação dos Fios e Blendas	41
4.2. Caracterização Térmica	47
4.2.1. Influência de um material na cristalização do outro	48
4.2.2. Influência do Compatibilizante na Cristalização dos Materiais	51
4.3. Caracterização Morfológica	53
4.3.1. Influência do tipo de extrusora na dispersão da blenda	54
4.3.2. Influência do Reprocessamento das Blendas	58
4.3.2.1. Blendas Sem Compatibilizante	59
4.3.2.2. Blendas Com Compatibilizante	62
4.3.3. Comparação das estruturas morfológicas obtidas no Minimax Molder CS183-MMX e na extrusora dupla rosca	65
4.4. Tingibilidade dos Fios	69
CAPÍTULO 5	
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
5.1. Conclusões	72
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

RESUMO

O presente trabalho mostra os estudos realizados sobre o processamento das blendas de poli(tereftalato de etileno) (PET) e do polipropileno (PP) numa escala semi-industrial. Analisou-se a influência da presença do polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) como agente compatibilizante, sendo adicionado numa proporção de 3 % em peso sobre o peso total da mistura. As blendas dos materiais com e sem compatibilizante foram estudadas nas relações de PET/PP 75/25, 50/50 e 25/75, respectivamente. Inicialmente os materiais foram homogeneizados numa dupla rosca semi industrial ZSK 30 W 9/2 sendo posteriormente reprocessados numa instalação piloto de fiação da Plasticisers para a obtenção dos fios. As diferentes blendas e fios produzidos com elas foram analisados através de ensaios térmicos, mecânicos e morfológicos. Através da caracterização térmica obteve-se informações da cinética de cristalização permitindo a confirmação das avaliações anteriormente realizadas no Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP com relação à aceleração do processo de cristalização dos materiais, estando um na presença do outro. Os ensaios térmico e mecânico demonstraram que o compatibilizante provocou a diminuição das tensões interfaciais. O aumento na orientação dos fios e as tensões suportadas por estes, associado à melhoria das condições de processamento mostraram a vantagem do uso do compatibilizante. As análises de microscopia eletrônica de varredura permitiram notar a influência da composição da mistura e da presença do compatibilizante na estabilização das estruturas morfológicas das blendas quando do seu reprocessamento para a obtenção dos fios.

As morfologias das blendas obtidas na dupla rosca foram comparadas com as apresentadas nas amostras dos mesmos materiais produzidas num equipamento de bancada (Minimax Molder CS183 - MMX). ~~Comprovaram-se limitações do Minimax na simulação do~~ comportamento dos materiais quando realiza-se uma ampliação na escala de processamento. Os ensaios de tingimento realizados nos fios das blendas constataram a possibilidade de uso do processo de tingimento em solução para as blendas estudadas.

ABSTRACT

The results of the study on the processing in semi-industrial scale of blends with varying compositions of polyethylene terephthalate (PET) and polypropylene (PP) are reported in this work. The influence of polypropylene grafted with maleic anhydride (PP-g-MA) present at 3 % in the mixture was studied. Blends of PET/PP at proportions of 75/25, 50/50 e 25/75, respectively, with and without compatibilizer were studied. The materials were initially homogenized in a semi-industrial twin screw ZSK 30 W 9/2 and then processed in a Plasticisers pilot spinning equipment to obtain the yarns. Thermal, mechanical and morphological characterizations performed with the mixtures and the spun yarns. Thermal characterization gave information on the kinetics of crystallization, confirming data of assays previously done at the Departamento de Tecnologia de Polímeros of the Universidade Estadual de Campinas, Brazil, as regard to the acceleration of the crystallization when both materials are processed together. Thermal and mechanical assays showed that the compatibilizer decreased interfacial tensions. On the other hand, compatibilizers increased the orientation of the yarns and the tensions they supported. Microscopy showed the influence of mixture composition on the stabilization of the morphological structures of the blends when they are used to produce yarns. These morphologies were also compared to those of previous studies obtained in a bench scale mixer (Minimax Molder CS183-MMX). The yarns produced from the blends of this study could be solution-dyed, which is of major technological interest.

NOMENCLATURA

χ_{12}	Parâmetro de interação entre os componentes da blenda 1 e 2	
D	Diâmetro da rosca da extrusora	
ΔH	Calor de fusão	(J/g)
ΔH_{100}	Calor de fusão com 100% de cristalização	(J/g)
Δl	Diferença entre a distância das garras naquele instante e a distância inicial das garras	
DSC	Calorimetria diferencial de varredura	
dtex	gramas do fio em 10000 metros do mesmo	
ΔT_m	Diferença entre a temperatura final da fusão e a inicial da mesma	
EAA	Copolímero de etileno-ácido acrílico	
EGMA	Copolímero de etileno-metacrilato de glicidila enxertado com anidrido maleico	
EVA	Copolímero de etileno-acetato de vinila	
EVA-g-MA	Copolímero de etileno-acetato de vinila enxertado com anidrido maleico	
	fusão	(°C)
g	grama	
γ	Tensão interfacial	(mN/m)
η_1	Viscosidade da fase dispersa	
η_2	Viscosidade da matriz polimérica	
HDPE	Polietileno de alta densidade	
HDPE-g-MA	Polietileno de alta densidade enxertado com anidrido maleico	
IF	Índice de fluidez	(g/10min)
IV	Índice de viscosidade	(dl/g ou ml/g)
L	Comprimento da rosca da extrusora	
l	litro	

λ	Viscosidade relativa	
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade	
l_0	Distância inicial entre as garras	
m	metro	
MA	Anidrido maléico	
mg	miligramas	
mm	milímetro	
M_n	Peso molecular médio numérico	
N_2	Nitrogênio	
nm	nanometro	
p/v	peso/volume	
PA	Poliamida	
PBT	Poli (tereftalato de butileno)	
PBT-b-PE	Copolímero em bloco do poli(tereftalato de butileno)e polietileno	
PE	Polietileno	
PE-g-MA	Polietileno enxertado com anidrido maleico	
PEAA	Poli (etileno-co-ácido acrílico)	
PEEA	Poli(etileno-co-acrilato de etila)	
PET	Poli (tereftalato de etila)	
phr	partes por cem partes da blenda (“per hundred rubber”)	
PP	Polipropileno	
PP-g-AA	Polipropileno enxertado com ácido acrílico	
PP-g-MA	Polipropileno enxertado com anidrido maleico	
PP-g-PBT	Polipropileno enxertado com polibutileno	
Q	Vazão	(kg/h)
ρ_c	Densidade do cristal	(g/cm ³)
SEBS	Copolímero em bloco (estireno-etileno-butadieno-estireno)	
SEBS-g-MA	Copolímero em bloco (estireno-etileno-butadieno-estireno)	
SEM	Microscopia eletrônica de varredura	

T_1 e T_2	Temperatura dos rolos aquecidos existentes entre o rolo 1 e 2 da Plasticisers	
T_c	Temperatura do pico de cristalização no resfriamento após a primeira fusão	(°C)
T_{cc}	Temperatura do pico de cristalização na primeira fusão	(°C)
T_{co}	Temperatura de "onset" do pico de cristalização na primeira	
T_g	Temperatura de transição vítrea	(°C)
T_m	Temperatura de fusão	(°C)
X_A	% do componente A na blenda	
Z	Zonas de Aquecimento	(°C)

LISTA DE FIGURAS, FOTOS E TABELAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.	Polímeros componentes da blenda e copolímero	06
Figura 2.2.	Diâmetro médio dos domínios das blendas PP/ionômero e PA/ionômero em função da concentração do ionômero	11
Figura 2.3.	Resumo dos estudos envolvendo a blenda PET/PP	22
Figura 3.1.	Fórmula estrutural do PET	23
Figura 3.2.	Fórmula estrutural do PP	24
Figura 3.3.	Grupo anídrido preso à cadeia de PP	25
Figura 3.4.	Sequência de preparação das blendas e produção dos fios	28
Figura 3.5.	Piloto de Fiação/Estiragem de Fios Plasticisers	30
Figura 3.6.	Forma de análise do gráfico tenacidade na ruptura ($\sigma (1 + \Delta l / l_0)$) vs. deformação na ruptura ($\ln (1 + \Delta l / l_0)$)	35
Figura 4.1.	Curvas de tensão ($\sigma (1 + \Delta l / l_0)$) vs. deformação ($\ln (1 + \Delta l / l_0)$) na ruptura de filamentos obtidos a partir do PET, PP e suas blendas com e sem compatibilizante.	46
Figura 4.2.	Termogramas dos picos da primeira fusão do filamento de PETe PP puros e a partir de blendas com e sem compatibilizantes, cujas composições em peso são indicadas nas figuras	49
Figura 4.3.	Desenho esquemático do perfil dos fios com maiores percentuais de PET	71

LISTA DE FOTOS

Foto 4.1.	Superfície dos Fios PET 100 % e PET/PP 75/25 comp.	45
-----------	--	----

Foto 4.2.	Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente da blenda de PET/PP 25/75 processadas sem compatibilizante: mono rosca Miotto e dupla rosca ZSK 30 W 9/2	56
Foto 4.3.	Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente da blenda de PET/PP 75/25 sem compatibilizante processadas numa monorosca e numa dupla rosca	58
Foto 4.4.	Micrografias da SEM das superfícies cortadas criogenicamente dos fios das blendas de PET/PP 75/25 e 25/75 sem compatibilizante processadas na Plasticisers a partir das blendas produzidas na ZSK.	60
Foto 4.5.	Micrografias da SEM da superfície fraturada criogenicamente da blenda de PET/PP 25/75 sem compatibilizante processada numa mono rosca Miotto	61
Foto 4.6.	Micrografias da SEM das superfícies fraturadas ou cortadas (no caso dos fios) criogenicamente das blendas de PET/PP 75/25 e 25/75 com compatibilizante processadas: dupla rosca ZSK 30 W 9/2 e fios produzidos na Plasticisers a partir das blendas produzidas na ZSK	64
Foto 4.7.	Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente das blendas de PET/PP sem e com compatibilizante processadas na dupla rosca ZSK: PET/PP 50/50 sem comp.; PET/PP 50/50 com comp.	67
Foto 4.8.	Teste de tingimento com diferentes blendas de PET/PP com e sem compatibilizante, sem e com tratamento redutivo	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.	Resumo dos estudos envolvendo a blenda PET/PP	22
Tabela 3.1.	Condições de preparação das blendas PET/PP com e sem compatibilizante na extrusora ZSK 30	29
Tabela 3.2.	Condições de Preparação da Blenda PET/PP na extrusora Miotto	29
Tabela 3.3.	Condições de Extrusão dos Fios na Extrusora Plasticisers	31
Tabela 4.1.	Influência do tempo e da temperatura de secagem na degradação do PP, usando-se o I.F. como parâmetro de acompanhamento segundo a norma ASTM 1238-86	40
Tabela 4.2.	Títulos e estiramento máximo suportado durante o processamento dos fios produzidos a partir dos materiais puros e blendas com 25/75, 50/50 e 75/25 de PET/PP respectivamente, com e sem compatibilizante previamente processados na dupla rosca.	43
Tabela 4.3.	Dados da análise do DSC dos picos de fusão e cristalização do PET no aquecimento e o pico de cristalização do PP no esfriamento.	50

TRABALHO APRESENTADO

Influência do reprocessamento na morfologia de uma blenda PET/PP com e sem compatibilizante.

Anais do 4º Congresso Brasileiro de Polímeros;

realizado de 28/09/97 a 03/10/97;

Salvador, B.A. - Brasil

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A indústria têxtil, desde o início da civilização utilizou fibras naturais de origem vegetal ou animal. A partir do desenvolvimento da petroquímica e o surgimento dos polímeros sintéticos ocorreram grandes transformações relacionadas com a matéria prima utilizada na confecção de tecidos, para uso tanto em vestuário quanto em estofamentos ou aplicações industriais. O impacto das fibras sintéticas foi de tal magnitude que após seu aparecimento no mercado provocou sérios transtornos nos setores de produção de fibras animais e vegetais, determinando modificações importantes nos conceitos de produção para evitar seu colapso.

Campanhas a nível mundial dos países produtores de fibras naturais, principalmente nucleados pelo Secretariado Mundial da Lã, provocaram uma nova mudança nos hábitos do mercado consumidor, que levaram ao desenvolvimento de novos materiais integrados por fibras sintéticas e naturais aliando as qualidades de ambas fibras. Um crescimento da produção industrial ocorreu devido a redução substancial do preço dos tecidos, aumentando-se o mercado consumidor. Atualmente as fibras e fios de PET e PP constituem uma fatia importante do mercado têxtil mundial.

Ao longo dos anos diversos esforços realizaram-se no estudo de materiais poliméricos e suas blendas. O alto custo envolvido na produção e obtenção de novos homopolímeros direcionaram os investimentos em pesquisa no desenvolvimento de novas blendas procurando melhorar a performance das resinas existentes, aumentar seu desempenho durante o processamento e diminuir seu custo pela mistura com materiais mais baratos sem alterar significativamente suas propriedades.

A grande maioria dos materiais caracterizam-se por serem incompatíveis termodinamicamente entre si quando blendados, gerando segregação entre fases e conseqüentemente diminuindo as propriedades da blenda frente aos polímeros puros.

A produção de fios e fibras a partir de blendas poliméricas tem-se apresentado como sendo o melhor caminho para modificar as fibras existentes. O principal problema na formação de fibras a partir de uma blenda está restrita às condições termodinâmicas e de mistura que ocorrem durante o processamento dos materiais. As características das fibras obtidas a partir das blendas podem ser afetadas pelos parâmetros do fluxo no estado fundido em função das diferenças de cristalização no resfriamento e viscosidade do fundido apresentadas pelos materiais componentes da blenda.

A utilização de um compatibilizante visando a diminuição das tensões interfaciais entre os componentes através de interações tais como pontes de hidrogênio ou ligações covalentes, tem-se mostrado como sendo uma rota interessante a ser seguida.

Nesse sentido tem-se destacado a extrusão reativa. Esta caracteriza-se pela adição de um polímero funcionalizado durante o processamento da mistura, aonde este agirá como compatibilizante pela reação *in situ* com um dos polímeros componentes da blenda, reduzindo assim a incompatibilidade entre os materiais.

A morfologia dos materiais com várias fases influencia nas propriedades mecânicas, de permeabilidade ou de barreira, entre outras. O processamento e as condições de processo são fatores decisivos na morfologia e conseqüentemente nas propriedades dos materiais. Fatores tais como velocidade de estiramento, diâmetro e comprimento da fieira, temperatura e local de resfriamento, entre outros, vão determinar as propriedades físicas, térmicas, óticas, de tingimento e químicas dos fios

gerados. A principal técnica de análise da morfologia de materiais poliméricos é a microscopia eletrônica de varredura (SEM).

O conhecimento da cinética de cristalização das blendas poliméricas ~~permite entender o comportamento dos materiais durante seu processamento~~. A calorimetria de varredura diferencial (DSC) apresenta-se como a técnica preferencial para a realização desses estudos.

Recentemente estudos de blendas de PET/PP realizados no Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, mostraram que o uso do polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) como compatibilizante permite reduzir significativamente os tamanhos dos domínios da fase dispersa, influenciando diretamente na tensão interfacial dos componentes.

O objetivo do presente trabalho é a preparação da mistura de PET/PP numa extrusora semi-industrial visando a ampliação da escala dos estudos já realizados em nível de bancada, a obtenção de fios a partir das blendas com e sem compatibilizante geradas inicialmente nas extrusoras semi-industriais e a caracterização térmica, morfológica e mecânica dos fios e blendas desses materiais.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Miscibilidade e Compatibilidade

A miscibilidade de uma mistura de dois ou mais polímeros caracteriza-se pela ocorrência de solubilidade termodinâmica que resulta em uma única fase e temperatura de transição vítrea (T_g), além da homogeneidade entre as fases numa escala de 5 - 10 nm (1, 2). Alguns autores entendem que compatibilidade é a interação das fases numa escala molecular, outros como misturas de polímeros com propriedades físicas desejáveis quando blendados, ou ainda misturas poliméricas que não exibem sinais grosseiros de separação de fases quando blendados(1,2,3). Segundo Liu e Baker (2), a compatibilidade é uma medida da imiscibilidade das blendas poliméricas em função das escalas e dos critérios escolhidos.

Existem diversas maneiras de obter-se a compatibilidade ou compatibilização de materiais. Busca-se uma dispersão estável e reprodutível alcançando a morfologia e as propriedades desejadas. Os procedimentos podem envolver a adição de copolímeros enxertados ou em blocos, a utilização de interações específicas que não produzam ligações químicas, a adição de agentes acoplantes com baixo peso molecular, o uso da tecnologia de IPN (rede polimérica interpenetrante) e a compatibilização reativa, entre outras(2,4).

2.1.1. Determinação da Miscibilidade e Compatibilidade entre Polímeros

Diversos são os métodos usados no estudo da miscibilidade e compatibilidade dos polímeros. De uma forma geral, obtém-se através destes

os parâmetros termodinâmicos que permitam prever a miscibilidade entre os polímeros componentes da blenda. Algumas técnicas permitem a obtenção de informações sobre os diagramas de equilíbrio de fase, outras sobre o parâmetro de interação entre os componentes da blenda (χ_{12}) ou de uma maneira geral são testes indiretos de compatibilidade (5).

Considera-se que a compatibilidade de uma blenda depende diretamente das condições e do tipo de processo de preparação da blenda, assim como dos procedimentos subsequentes de conformação.

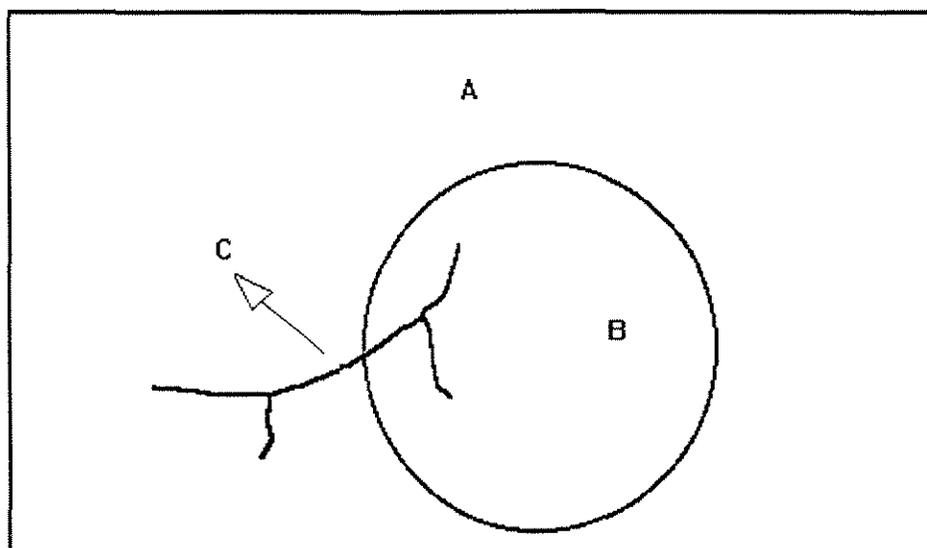
Cada técnica de caracterização fornece diferentes tipos de informações e por isso dificilmente pode-se utilizar uma única técnica para a determinação da miscibilidade ou compatibilização de uma blenda. Normalmente analisa-se a compatibilização usando-se técnicas como o infravermelho, calorimetria de varredura diferencial (DSC), análises dinâmico mecânicas, microscopia eletrônica de varredura (SEM), análises físicas ou reológicas entre outras.

2.2. Compatibilização Reativa

Liu e Baker em 1992 (2) realizaram uma coletânea dos vários polímeros reativos que têm sido utilizados na compatibilização reativa de blendas poliméricas, na qual apresentaram uma classificação em função do tipo do grupo reativo do compatibilizante e mostraram os diferentes métodos de preparação, aplicações e as reações químicas que ocorrem durante a fusão das blendas.

A compatibilização reativa fundamenta-se na ação de copolímeros em bloco ou enxertados, como por exemplo o PP-g-MA (polipropileno enxertado com anidrido maleico), agindo como compatibilizantes na blenda polimérica. O compatibilizante forma *in situ* um novo copolímero composto por este e um dos componentes da blenda, gerando ligações covalentes ou iônicas

entre eles durante o processo de fusão, desde que esse componente possua um sítio reativo (2). O novo copolímero formado concentra-se preferencialmente na interface dos componentes da blenda, como mostrado na figura 2.1..



**Figura 2.1.: A e B Polímeros componentes da blenda
C copolímero**

Desta maneira, assegura-se uma melhor estabilidade da blenda permitindo uma diminuição das tensões interfaciais entre os componentes, prevenindo assim uma segregação da mistura (6), o que contribui numa melhoria das propriedades gerais da blenda produzida.

A extrusão reativa ou compatibilização reativa tem-se tornado de uso freqüente como método de mistura em blendas poliméricas de polímeros imiscíveis (7), devido principalmente à uniformidade de tensões, temperatura e pressão, conseguida pelo melhoramento dos equipamentos de mistura, automação dos processos e pelo controle e monitoramento da qualidade. Estes fatos permitiram obter um controle fino dos processos e uma diminuição dos tempos de residência nos equipamentos, aumentando-se assim a eficiência dos mesmos e diminuindo conseqüentemente os custos de produção das blendas (5).

2.2.1. Estudo dos Processos Reativos

Como anteriormente citado, o estudo da compatibilização de materiais pode ser feito por diversas metodologias e técnicas de caracterização. Melhoria das propriedades mecânicas, aumento da viscosidade da blenda, alterações da morfologia da blenda são indícios de uma maior compatibilidade entre os materiais, o que não necessariamente indica que houve um processo reativo entre os componentes da blenda.

A espectroscopia do infravermelho e a reometria são algumas das formas de avaliar indícios dos processos reativos.

2.2.1.1. Espectroscopia do Infravermelho

O infravermelho é uma das técnicas que permite analisar alterações nas estruturas dos materiais, permitindo assim o acompanhamento de reações. Trabalhos recentes, mostram a utilização desta técnica no estudo de blendas compatibilizadas envolvendo o PET (8,9,10,11,12). Em todos os trabalhos visou-se determinar o processo reativo entre as blendas estudadas e seus compatibilizantes.

Kalfoglou et al. (9) citam que no estudo realizado da blenda PET/HDPE compatibilizado com MA (anidrido maleico) não foi possível uma clara evidência da reação. A absorção da carbonila do PET interfere com a absorção de bandas do MA e os produtos da reação, os quais aparecem no mesmo intervalo.

Anteriormente Xanthos et al. (10) não conseguiram decifrar os espectros obtidos da blenda de PET/PP compatibilizada com PP-g-AA (polipropileno enxertado com ácido acrílico). Estes trabalhos sugerem que em blendas de PET/poliolefinas usando compatibilizante a espectroscopia do infravermelho não permite determinar as reações entre os materiais.

Porém, bons resultados foram obtidos por Gravalos et al. (8) e Dagli et al. (11) em estudos realizados com PET/EGMA, (PET/poli(etileno-co-metacrilato de etila)) indicando a possibilidade de utilização desta técnica na ~~determinação de reações em blendas de PET.~~

Em casos de sobreposição de bandas alguns autores valeram-se de processos de extração com solvente seguido de análises do infravermelho das frações remanescentes, com a finalidade de confirmação do processo reativo entre os componentes da blenda (8,13). Duvall et al. (14) citam a utilização desse procedimento na blenda de PP/PA (PP/poliamida), assim como, Gravalos et al. (8) na blenda de PET/PEEA (PET/poli(etileno-co-acrilato de etila)). Estes também usaram as diferenças de peso das amostras extraídas para justificar a necessidade de uma quantidade mínima de compatibilizante para obter-se sucesso no processo de compatibilização.

2.2.1.2. Reometria

A reometria mede o fluxo e a deformação da matéria (15). As medidas reológicas podem ser realizadas em reômetros rotacionais (cilindros concêntricos, cônicos e pratos paralelos) e os reômetros capilares. A compatibilização modifica a resposta reológica do sistema. Avaliando-se a reologia de blendas compatibilizadas, devem-se considerar as seguintes contribuições:

- a. variabilidade de morfologia com a tensão aplicada;
- b. a cinética de fluxo dependente da fase desenvolvida;
- c. o efeito da terceira fase (interface) com suas características próprias (16).

Diversos são os trabalhos na literatura que valem-se de técnicas reológicas para representar indícios de compatibilização. Utracki e Sammut (16) citam que 10 a 20 % em peso do copolímero PA-PP numa blenda destes

materiais provoca um aumento significativo da viscosidade do sistema em função do relativo aumento do peso molecular da mistura.

O grau de mudança na reologia dos materiais pela compatibilização depende do método usado e de sua extensão. Nesse sentido, Sun et al. (17) estudaram a blenda PP/PBT, usando três tipos de compatibilizantes e a influência do processo de extrusão de um ou dois estágios. Comprovaram que o PP-g-MA com o PBT provocam uma reação entre o MA enxertado ao PP e os grupos OH presentes no PBT. Esta reação permite a formação do PP-g-PBT, sendo que se favorece a reação no sentido dos reagentes quando utiliza-se uma temperatura de extrusão superior a 240 °C, o que indicaria que acima desta temperatura diminui a ação do PP-g-MA como compatibilizante.

Kitaoka (18) porém, evidenciou através de testes reológicos o processo de compatibilização de uma mistura PET/PP com PP-g-MA como compatibilizante, mesmo usando temperaturas acima de 240 °C.

2.2.1.3. Outras técnicas

Outras técnicas são utilizadas para o estudos dos processos reativos. Nishio et al. (19) usaram a diferença de pesos no estudo de compatibilização da blenda de PP/PA.

Testes de solubilidade, também mostraram a compatibilidade da blenda mediante a turbidez ou não da solução, destacando-se o Teste de Molau (11,19).

2.3. Morfologia das Blendas

A morfologia dos materiais com várias fases é um dos fatores decisivos nos aspectos que determinam suas propriedades mecânicas, de permeabilidade ou de barreira (20, 21) e sua condutividade elétrica, entre

outras. Estruturas fibrilares funcionam como reforço e são desejáveis em monofilamentos. Lâminas orientadas normalmente no sentido do fluxo favorecem um aumento nas propriedades de barreira. Logo, a engenharia de ~~processo deve selecionar o material, o processo e os parâmetros de~~ processamento que permitam gerar a estrutura desejada na fabricação de uma peça. Existe uma grande diversidade de morfologias possíveis quando se processam blendas de materiais imiscíveis, variando entre gotas, fibrilas, lamelas e estruturas co-contínuas (22).

O controle e o conhecimento da maneira pela qual ocorre a formação das complexas estruturas morfológicas ao longo de todas as etapas do processamento é de grande importância. Diferentes fatores influenciam no controle da morfologia final entre as duas fases das blendas destacando-se a composição, a viscosidade relativa (λ) entre a viscosidade da fase dispersa (η_1) e da matriz (η_2), tensões interfaciais, taxas de cisalhamento e o tempo de mistura.

O conceito de viscosidade relativa (λ) tem sido usado na interpretação das mudanças da morfologia durante o cisalhamento das blendas. Observa-se um aumento no tamanho das partículas dispersas quando $\lambda > 1$ e uma diminuição quando $\lambda < 1$, confirmado por Avgeropoulos et al. (apud 22) desde que a tensão de cisalhamento induzida durante a deformação não seja suficiente para quebrar os domínios dispersos a altos valores de λ .

A elasticidade dos materiais afeta o tipo de morfologia e o encapsulamento ou não de um material sobre o outro durante seu fluxo. Sistemas com uma relação $\lambda \cong 1$ e uma fase dispersa com maior elasticidade que a da matriz, tendem a gerar uma fase dispersa com formato esférico na fase dispersa, permanecendo uma estrutura fibrilar quando ocorre o contrário; e no fluxo dos materiais desse sistema o material mais elástico tende a encapsular o outro (4).

A taxa de cisalhamento pode provocar a deformação de estruturas na forma de gota para fibrilas quando a viscosidade da fase dispersa for menor que a da fase contínua (22). A composição dos materiais dentro da blenda é outro fator preponderante na definição de sua morfologia. Composições próximas a cinquenta por cento correspondem à região de inversão de fases, onde os domínios da fase dispersa diminuem gradativamente a partir destas frações em ambos os sentidos como mostrado na figura 2.2..

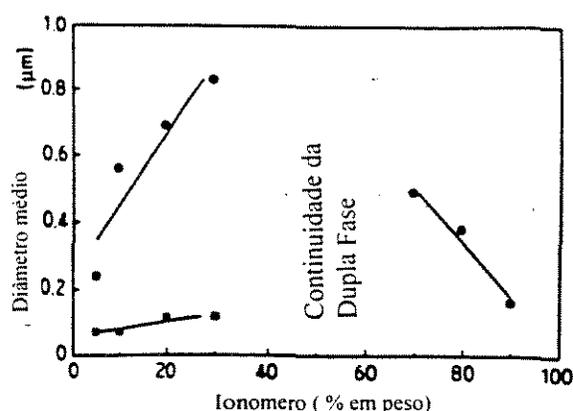


Figura 2.2. - Diâmetro médio dos domínios das blendas ● PP/ionômero e ■ PA/ionômero em função da concentração do ionômero (13).

O aparecimento de descontinuidade entre as fases deve-se principalmente às tensões interfaciais existentes entre os componentes da blenda. Um número grande de investigações experimentais tem mostrado que a estrutura das fases (tamanho das partículas dispersas) em blendas de polímeros incompatíveis é diretamente proporcional à tensão interfacial (γ).

A tensão interfacial é uma propriedade termodinâmica do sistema, que pode ser calculada diretamente de teorias estatísticas termodinâmicas ou medidas experimentais, tais como "breaking thread", "sessile drop" e "pendant drop". O aumento da temperatura gera uma diminuição linear da tensão

interfacial entre os polímeros da blenda, sendo que um aumento do peso molecular provoca um aumento da mesma (23,24,25).

Recentemente Ihm e White (26) desenvolveram um estudo do efeito de doze agentes potenciais de compatibilização na tensão interfacial do sistema binário do polietileno (PE) e o PET. A redução da tensão interfacial entre os dois materiais ocorreu com maior eficiência quando usaram copolímeros com estruturas semelhantes às dos materiais, sendo que no caso dos copolímeros funcionalizados com MA a eficiência foi relacionada à quantidade destes no compatibilizante, assim como, a ocorrência de reação entre os grupos funcionais de MA e as unidades terminais existentes no PET. A adição do copolímero poli(tereftalato de butileno)-polietileno em bloco (PBT-*b*-PE) em 2 phr permitiu uma redução de 75% da tensão interfacial entre o PET e o PE, onde o uso do PP-g-MA reduziu a tensão interfacial sem alcançar a eficiência apresentada pelo PBT-*b*-PE ou o HDPE-g-MA. Kitaoka e Kiang (27) mostraram no mesmo sentido que o uso de PP-g-MA como compatibilizante numa blenda de PET/PP permite reduzir significativamente os tamanhos da fase dispersa, influenciando diretamente na tensão interfacial dos componentes da blenda. O valor de γ na blenda PET/PP é igual a 6,65 mN/m a 260 °C (10) e denota a imiscibilidade destes materiais.

Alguns autores estimaram teoricamente a saturação da interface entre os componentes pela quantidade de compatibilizante usado, assim como o raio médio das partículas da fase dispersa em função da concentração e compatibilizante usados (26,28).

2.4. Cristalização

O processo de cristalização de um polímero consiste na formação de cristais mediante o emparelhamento de suas cadeias quando do resfriamento do material abaixo da temperatura de fusão (T_m). A determinação

da cristalinidade e o processo pelo qual esta ocorre nos polímeros e fibras pode ser determinada por diferentes métodos físicos, incluindo a difração de raios-X, medidas de densidade, espectroscopia de infravermelho, espectros de ressonância magnética nuclear e absorção de umidade (29).

As condições de processamento, as taxas e as temperaturas de cristalização dos componentes da blenda influenciam diretamente a morfologia da blenda, cujos componentes podem ser polímeros cristalino/amorfo ou cristalino/cristalino. As diferenças das temperaturas de fusão dos polímeros podem alterar as condições de cristalização de ambos componentes. Sendo a diferença pequena, a cristalização dos materiais acontece no mesmo intervalo de temperaturas ocorrendo ao mesmo tempo ou seqüencialmente, dependendo unicamente das maneiras individuais de cristalização; porém, uma grande diferença entre os pontos de fusão dos materiais proporciona a cristalização de um dos componentes na presença do outro na fase fundida onde o segundo cristaliza com a presença do primeiro numa fase sólida (30).

Bartczack et al. (31) realizando um estudo do crescimento de esferulitos em blendas de polipropileno mostraram que não ocorre a co-cristalização do segundo componente com o PP. A parte dissolvida do outro componente é rejeitada do esferulito formando pequenas gotas que com o aumento de suas concentrações provocam o aparecimento de uma fase separada. Baseando-se em considerações energéticas, estes autores notaram que a rejeição, oclusão e deformação das partículas dispersas em blendas durante a cristalização esferulítica da matriz diminuem a taxa de crescimento dos esferulitos.

A velocidade de crescimento também sofre uma redução em função da diminuição do tamanho da fase dispersa, da temperatura e do aumento da concentração do componente disperso. A compatibilidade química entre os componentes da blenda também influencia as condições de cristalização das blendas (32).

O uso de compatibilizantes altera as condições de cristalização das blendas poliméricas. O percentual dos sítios reativos do compatibilizante afeta diretamente a capacidade de reação do compatibilizante e permite a melhoria das propriedades. Porém, ~~mesmos percentuais de sítios reativos em estruturas~~ diferenciadas mostram que podem apresentar diferentes propriedades em função de alterações nos processos de cristalização da blenda compatibilizada (33).

A diminuição na temperatura de fusão de um dos componentes pode ser atribuída a uma energia livre favorável à mistura destes na blenda, tornando-se uma indicação da melhoria das condições de mistura (31,32,34,35). A calorimetria de varredura diferencial (DSC) é uma das técnicas mais utilizadas na obtenção de informações do comportamento de fusão e da cinética de cristalização das blendas poliméricas (13). Mitra e Misra (36) estudaram o efeito do "dibenzylidene sorbitol" como agente de nucleação na cristalização e morfologia do PET. Na análise dos resultados da calorimetria de varredura diferencial (DSC) valeram-se da temperatura do pico de cristalização (T_{cc}) do PET na primeira fusão para a análise da velocidade de cristalização do PET. A diminuição da T_{cc} foi atribuída ao aumento da velocidade de cristalização do PET.

O estudo dos processos de cristalização em poliésteres, principalmente no PET, tem sido largamente realizado em função de sua ampla utilização. Estudos recentes mostram o comportamento destes em blendas com poliolefinas (9,10,32,34,37). Joshi et al. (34) mostraram que a parte amorfa do poli(tereftalato de butileno) (PBT) migra para a fase rica em polietileno de alta densidade (HDPE), alterando o tamanho de seus cristais. A adição de um ionômero na blenda facilitou a cristalização do PBT, além de aumentar a velocidade de cristalização. Nadkarni et al. (32) analisaram o comportamento de cristalização do PET na presença de outros polímeros com diferentes pontos de amolecimento e fusão, entre eles o HDPE. Os resultados

deste estudo apresentam indicações claras que o comportamento de fusão e cristalização do PET não depende unicamente do estado físico do segundo componente. Fatores como a compatibilidade química e a viscosidade relativa dos componentes exercem grande influência no processo de cristalização dos polímeros. A presença de outro componente sólido durante a cristalização do PET, provocou a nucleação, o aumento no tamanho dos cristais do PET e uma aceleração no crescimento destes. Já a presença do HDPE provocou um retardo no processo de cristalização, permanecendo inalterado o crescimento dos cristais.

No mesmo sentido, Wilfong et al. (37) concluíram que as partículas de olefinas não agem como agentes nucleantes durante a cristalização do PET a partir da fase fundida, porém causam uma diminuição da taxa de cristalização e um aumento no tamanho dos cristalitos e esferulitos influenciando também na distribuição de seus tamanhos. Neste estudo estão presentes além do HDPE, o PP e o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). Por outro lado, Xanthos et al. (10) relatam que a presença do PP acelera a velocidade de cristalização do PET, e a presença do PP-g-AA atuando como compatibilizante aumenta ainda mais a velocidade de cristalização. Já Kitaoka e Kiang (27) comprovaram que o uso do PP-g-MA como compatibilizante, também de PET/PP, retarda a velocidade de cristalização quando comparado com a aceleração do processo provocada pela presença do PP sem compatibilizante.

2.5. Processamento

Como visto anteriormente, o processamento dos materiais e as condições de processo usadas influenciam diretamente na morfologia destes e consequentemente nas propriedades por estes apresentadas.

No caso de blendas poliméricas, a maneira em que ocorreu o processamento pode ser fator decisivo no tamanho e na forma da fase dispersa, afetando diretamente suas propriedades físicas, como pode ser observado nos estudos de Dagli et al. (11) sobre a influência da seqüência e da forma de adição numa compatibilização reativa de dois materiais imiscíveis (PET/HDPE). Porém, González-Núñez et al. (38) mostraram que o uso de um compatibilizante numa blenda de PA/HDPE permite estabilizar as estruturas morfológicas mesmo quando realiza-se o reprocessamento de uma blenda. Neste estudo mostrou-se que não ocorre alteração na morfologia das blendas obtidas após processamento numa dupla rosca quando reprocessadas numa monorosca, ou seja, o compatibilizante altera a tensão interfacial dos materiais permitindo que mesmo reprocessando-se a blenda não ocorra a perda das características morfológicas obtidas.

O tipo de equipamento utilizado influencia diretamente o tipo de morfologia obtida. Sundararaj et al. (39) estudaram a morfologia obtida numa dupla rosca, num misturador interno de laboratório e no Minimax Molder CS183 - MMX. Mostram que em taxas de cisalhamento similares o Minimax produz dispersões similares para a produção de blendas reativas. Em polímeros não reativos este equipamento não permite simular as condições apresentadas nos outros dois equipamentos. Observaram também que no Minimax o tempo de resfriamento afeta o tipo de morfologia apresentada pelas blendas quando da reação *in situ* entre os polímeros componentes da blenda, sendo que o mesmo não foi observado para blendas de sistemas não reativos.

2.5.1. Extrusão de Fibras

Na extrusão de fibras e fios sintéticos fatores como velocidade de ~~estiramento, diâmetro e comprimento da fieira, temperatura e local de~~ resfriamento do fio, entre outros, vão determinar as propriedades físicas, térmicas, óticas, de tingimento e químicas dos fios gerados.

As fibras de PET caracterizam-se por uma orientação sem cristalização com razões de estiramento inferiores a 3 (29). No caso do PP pode-se obter orientação cristalina em taxas de estiramento dessa ordem estando diretamente correlacionada com a temperatura em que ocorrerá o estiramento. Abo El Maaty et al. (40) mostram que taxas de estiramento em torno de três já mostram o aparecimento de defeitos ao longo de fibras de PP, tornando-se quase total quando a taxa é igual a 8,3.

As fibras obtidas a partir de blendas podem proporcionar melhorias nas características mecânicas quando comparadas com as fibras obtidas a partir de um único material. A presença de um segundo componente influencia na morfologia desenvolvida pelo material, o que pode gerar microfibras responsáveis pelo aumento no encolhimento, na tensão na ruptura e no módulo de Young apresentado pela fibra (12). Esta alteração na morfologia pode gerar regiões amorfas no fio ou fibra, modificando suas características de tingimento, o que representa uma área de profundo interesse para a indústria têxtil.

O principal problema relacionado com a obtenção de fibras ou fios a partir de blendas poliméricas está relacionado com a incompatibilidade termodinâmica apresentada pela maioria dos materiais. Sabe-se que os fatores cinéticos e termodinâmicos regem as fases das blendas poliméricas e conseqüentemente as fibras formadas a partir de blendas.

Rudin et al. (41) estudaram um monofilamento de PET/PP sem o uso de nenhum tipo de compatibilizante, mostrando que ocorre uma diminuição

de suas propriedades mecânicas em função de serem materiais incompatíveis. Gróf et al. (6) mostraram que o uso de um agente interfacial (PP-g-MA) permite obter fibras da blenda PA-6/PP com melhores propriedades mecânicas. Dessa maneira o uso de um compatibilizante na extrusão de uma fibra de PET/PP pode torna-se interessante. Kitaoka e Kiang (18,27) mostraram indícios de compatibilização da blenda PET/PP na presença de PP-g-MA obtendo melhoria das características mecânicas.

2.6. - Estudos da Blenda PET/PP

A produção de fibras e fios a partir de blendas poliméricas foi considerada por Deopura em 1984 (42) e Mishra em 1995 (43), como sendo a melhor opção para modificação das fibras e fios existentes. Segundo eles, as propriedades físicas das fibras podem ser modificadas por copolimerização, enxerto ou pela formação de blendas poliméricas. Estes processos podem provocar a perda de algumas propriedades características dos materiais, necessitando-se realizar modificações nas tecnologias de produção existentes. Desta maneira, o estudo dos processos de produção e do comportamento das blendas durante o processamento para a obtenção de fibras e fios é uma área de grande interesse.

Em 1980, Rudin et al.(41) estudaram a produção de monofilamentos da blenda PET/PP obtidos numa monorosca usando 30 e 50 % em peso de PP. Estes concluem que a mistura pode ser útil caso os componentes da blenda possam ser dispersos numa escala suficientemente fina e não ocorra a segregação dos mesmos durante a vida útil do artigo produzido. Mostraram que as taxas de estiramento máximas aplicadas às diferentes blendas cresceram a medida que aumentou o percentual de PP, passando de 7 vezes no caso do PET puro para 11 vezes quando o estiramento foi realizado na blenda 50/50. Vincularam tal comportamento a uma ancoragem mecânica dos

componentes relacionada com as viscosidades e taxas de cisalhamento envolvidas, onde a orientação do fio e o estiramento permite o entrelaçamento posterior.

~~Wilfong et al. em 1986 (37), assim como, Rudin et al. (41),~~ comprovaram que ocorre um aumento na estirabilidade do PET quando blendado com baixas concentrações (1 à 10 %) de olefinas, entre elas o PP, devido ao aumento das taxas de cristalização e orientação envolvidos. Neste estudo avaliaram o efeito das partículas de olefinas na nucleação, taxa de cristalização e de estiramento dependendo da tenacidade do PET. Mostraram que o aumento do número de partículas de PP presentes na blenda diminui o enrijecimento do PET e as partículas de olefinas não agem como agentes nucleantes do PET.

Contrário ao anteriormente citado por Wilfong et al.(37), Bataille et al. em 1987 (44) sugeriram que nas proporções iguais ou superiores a 70/30 da blenda PET/PP, o aumento do módulo elástico deve-se ao processo de nucleação ocasionado pela presença do PP na blenda. O objetivo de Bataille et al. (44) foi o de estudar as propriedades mecânicas e de permeabilidade da blenda PET/PP, usando o polipropileno enxertado com ácido acrílico (PP-g-AA) como compatibilizante. Constataram a possibilidade de melhorarem-se as propriedades mecânicas e de permeabilidade em determinadas composições da blenda mesmo com a fraca interação demonstrada entre os componentes da mistura. Relataram que o uso do PP-g-AA não funciona como um bom agente de compatibilização da blenda 40/60 de PET/PP. Porém, sugerem a possibilidade de compatibilização dos materiais caso se aumente as quantidades utilizadas do PP-g-AA.

Xanthos et al. (10) em 1990 constataram que o PP-g-AA melhora a dispersão da blenda 40/60 de PET/PP, sendo que estes substituem todo o polipropileno da blenda pelo PP-g-AA. A blenda 40/60 de PET/PP-g-AA apresentou uma redução das tensões interfaciais com boa adesão entre as

fases, aumentando as propriedades mecânicas (tensão de estiramento, de impacto e a de flexão) e melhorando as condições de processamento dos materiais.

Nos trabalhos consultados constatamos a ausência de estudos na blenda PET/PP entre 1990 e 1995. Vários autores analisaram blendas de PET com poliolefinas usando vários tipos de compatibilizantes (9,11,26,32,45,46,47). Estudaram-se os efeitos de cristalização (32), a tensão interfacial entre o PET e o polietileno usando-se diversos agentes de compatibilização(26), a influência da seqüência de adição dos componentes da mistura (PET/HDPE) e compatibilizante (11), além de diferentes agentes de compatibilização. Entre os agentes de compatibilização estudados podemos ressaltar: o SEBS, SEBS-g-MA, o EAA, o EVA, o EVA-g-MA, PEAA, ionômero de sódio do copolímero de etileno-ácido metacrílico entre outros (9,45,46,47).

A partir de 1995 surgem os trabalhos de Kitaoka e Kiang (18,27) realizados no Departamento de Tecnologia de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp da blenda PET/PP usando o polipropileno enxertado com anidrido maleico (PP-g-MA) como compatibilizante.

Kitaoka e Kiang (18,27) estudaram a blenda PET/PP em nível de bancada, usando o Minimax Molder CS183 - MMX como equipamento de mistura. Concluíram que o PP-g-MA usado numa proporção de 3% em peso sobre o total da mistura de PET/PP funciona como compatibilizante da blenda. Os estudos reológicos através do aumento do módulo elástico e do módulo de perda e os ensaios mecânicos pelo aumento da tensão e alongamento na ruptura, confirmaram tal afirmação. Na microscopia eletrônica realizada nas fraturas das amostras nota-se a eficiência do compatibilizante na redução dos domínios de cada fase. Nas análises térmicas observa-se que o compatibilizante reduziu a velocidade de cristalização do PET e do PP, quando comparada à aceleração apresentada pelas blendas sem a presença do mesmo. Contudo, Sundararaj et al. (39) mostraram que o Minimax Molder nem

sempre permite simular as condições de dispersão das blendas em nível industrial. Dessa maneira estudos em nível industrial desta blenda se tornam necessários.

Em 1997 Santos e Kiang (48) comunicaram a influência do reproprocessamento da blenda PET/PP usando o PP-g-MA como compatibilizante. No mesmo ano Lepers et al. (49) determinaram as tensões interfaciais da blenda PET/PP usando o "breaking thread" e o "sessile drop" como métodos de medida. Mostraram que o SEBS-g-MA funcionou efetivamente como compatibilizante da blenda, pois diminuiu as dimensões da fase dispersa nas blendas em que este estava presente.

A figura 2.3. mostra um resumo de alguns dos trabalhos citados nesta seção.

Figura 2.3. - Resumo dos estudos envolvendo a blenda PET/PP

Ano	Autor	Compatibilizante	Finalidade do Estudo
1980	Rudin et al. (41)	s/comp	- produção de monofilamentos numa monorosca c/ 30 e 50 % em peso de PP.
1986	Wilfong et al. (37)	s/ comp	- influência do PP na cristalização e deformação do PET.
1987	Bataille et al. (44)	PP-g-AA	- estudo da permeabilidade e propriedades mecânicas.
1989	Spreeuwiers et al. (50)	s/ comp	- mostram vantagens e possíveis aplicações da blenda comercial AP-28 (Akzo Plastics).
1990	Xanthos et al. (10)	PP-g-AA	- estudo da morfologia e propriedades mecânicas.
1995	Kitaoka et al. (27)	PP-g-MA	- influência na velocidade de cristalização.
1997	Kitaoka (18)	PP-g-MA	- influência das propriedades mecânicas e reológicas.
1997	Lepers et al. (49)	SEBS-g-MA	- avaliação da tensão interfacial e morfologia da blenda.
1997	Santos et al. (48)	PP-g-MA	- influência do reprocessamento na morfologia da blenda.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

No desenvolvimento deste trabalho utilizaram-se três tipos de materiais que foram processados individualmente e na forma de blendas.

3.1.1. Poli (tereftalato de etileno) (PET)

O poli(tereftalato de etileno) é um polímero sintético de cadeia longa obtido a partir da condensação do etileno glicol e do ácido tereftálico. Caracteriza-se por apresentar um alto módulo, alta resistência a tração, resistência química a solventes, à tintura e à umidade dependendo da temperatura. A fórmula estrutural do PET mostra-se na figura abaixo.

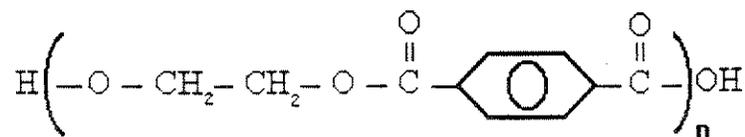


Figura 3.1. - Fórmula estrutural do PET

A utilização comercial deste polímero encontra-se bastante difundida. Destaca-se na área de garrafas para bebidas, filmes para confecção de embalagens e produção de fibras têxteis, entre outras aplicações.

O poli(tereftalato de etileno) usado neste estudo foi fornecido pela Rhodia S.A. (atualmente Fairway Filamentos S.A.) tipo 67P40. Apresentou um ponto de fusão (T_m) de 257 ± 3 °C, uma temperatura de cristalização de 193 °C, com $M_n = 20000$ e $IV = 0,67$ dl / g.

3.1.2. Polipropileno (PP)

O polipropileno é um polímero da mesma família dos polietilenos, diferenciando-se destes pela presença de um radical metil (-CH₃) ao invés de um hidrogênio na unidade monomérica. A fórmula estrutural é apresentada na figura 3.2..

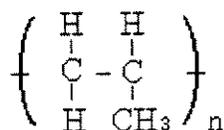


Figura 3.2. - Fórmula estrutural do PP

A posição em que o radical metil vai se encontrar determina a configuração estérica do polipropileno, podendo ser classificado em sindiotático, isotático e atático. Cada configuração confere características mecânicas diferentes ao polímero. O polipropileno isotático corresponde à configuração estérica de maior resistência mecânica.

No polipropileno isotático temos um polímero policristalino, que possui um arranjo no nível molecular que forma lamelas que se agregam formando esferulitos. A variação do tamanho e número de esferulitos determina suas propriedades mecânicas e óticas.

Neste trabalho usou-se um polipropileno isotático fornecido pela Polibrasil S/A Industria e Comércio com nome comercial JE 6100, com temperatura de fusão de aproximadamente 158 ° C, IF = 1,83 e T_c = 109 ° C.

3.1.3. Polipropileno enxertado com Anidrido Maleico (PP-g-MA)

O polipropileno enxertado com anidrido maleico corresponde a um polipropileno modificado quimicamente. O polipropileno sofre uma

funcionalização pela inserção do grupo anídrido na sua cadeia molecular (fig. 3.3.).

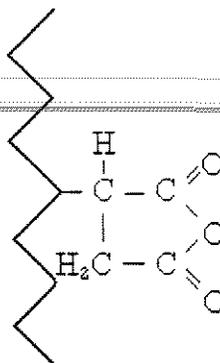


Figura 3.3. - Grupo anídrido preso a cadeia de PP

Uma das maneiras de funcionalizar o PP é mediante uma reação de adição via radical livre (55). O máximo de anídrido maleico (MA) inserido gira entorno de 4%, devido à mudança da mistura PP/MA de uma fase simples para um sistema de duas fases com zonas de MA no meio do PP fundido (56).

O largo uso dos polímeros funcionalizados com MA deve-se à relativa facilidade com que os grupos de anídrido maleico podem ser enxertados em vários polímeros a temperatura normal de processamento (2).

O polipropileno enxertado com anídrido maleico usado no presente trabalho foi fornecido pela Exxelor com nome comercial PO XI 1015, contendo 0,42% de anídrido maleico em peso.

3.1.4. Blendas

As blendas analisadas correspondem a misturas dos materiais acima citados. Foram usadas nos experimentos blendas contendo 75/25, 50/50 e 25/75 numa relação de peso/peso de PET/PP, respectivamente.

Prepararam-se blendas com as mesmas proporções de PET/PP, acima mencionadas, acrescidas em 3% em peso de compatibilizante sobre o peso total da mistura.

3.2. Métodos

3.2.1. Secagem dos Materiais

O processamento do PP e do PET exigem condições diferentes de pré-acondicionamento dos materiais antes de seu processamento. O PET, por sofrer degradação hidrolítica, requer a secagem prévia antes de realizar-se o processamento. No processamento do PP não necessita-se tal secagem.

As blendas processadas nas extrusoras Miotto e Plasticisers foram secadas previamente visando facilitar seu manuseio e evitar o processo de degradação hidrolítica no PET. Nas blendas processadas na extrusora dupla rosca ZSK não foi necessário secar o material por esta possuir um sistema de degaseificação. Secaram-se os materiais a 150 °C à vácuo por 8 horas, sendo estes armazenados num dessecador até o processamento das amostras.

3.2.2. Determinação do Índice de Fluidez (IF)

Usou-se a norma ASTM D 1238 - 86. O equipamento usado foi um plastomero da DSM MI-3, do Centro de Pesquisas da Telebras, Campinas, S.P.. Efetuou-se doze medidas em cada determinação.

3.2.3. Processamento dos Materiais

O processamento dos materiais ocorreu em duas etapas:

1. Preparação das blendas
2. Preparação dos Fios

3.2.3.1. Preparação das Blendas

As blendas foram preparadas numa dupla rosca e numa monorosca.

Os materiais foram previamente pesados nas proporções das blendas desejadas e misturadas manualmente no caso da monorosca. Nas blendas obtidas na dupla rosca este processo foi desnecessário, visto que a mesma possui um sistema de balanças automatizado para gerar as proporções dos materiais desejados.

A dupla rosca utilizada foi uma ZSK 30 W 9/2 da Rhodia Química, Santo André, S.P.. Todas as blendas foram processadas com o sistema de degasagem ligado, não sendo necessária a secagem prévia do material. A fieira utilizada para gerar o "spaghetti" possuía 4mm de diâmetro com 5 mm de comprimento. O "spaghetti" foi posteriormente resfriado num banho de água a temperatura ambiente em torno de 20 °C e peletizado conforme mostrado na figura 3.4..

Na saída da fieira colocou-se um ventilador insuflando ar para ajudar no resfriamento do material extrusado. Desta forma conseguiu-se estabilizar melhor o processamento dos materiais, com relação ao inchamento do extrusado.

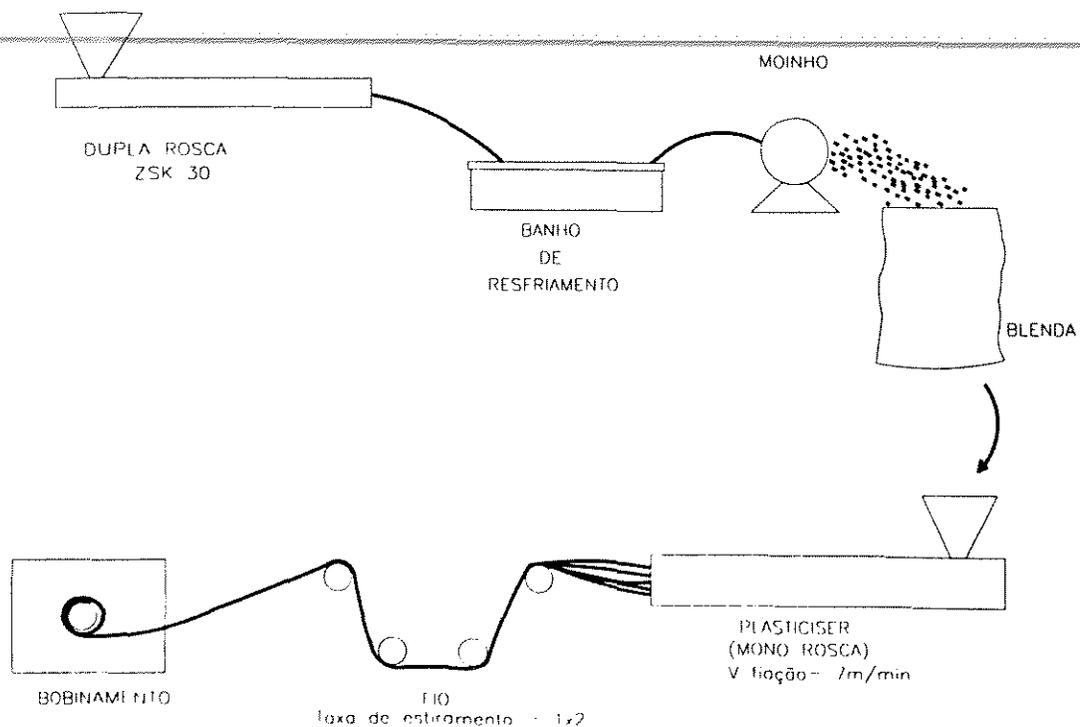


Figura 3.4. - Sequência de preparação das blendas e produção dos fios.

O perfil de temperaturas usado nas cinco zonas de aquecimento, assim como, a vazão mássica e a rotação utilizada são apresentadas na tabela 3.1..

Tabela 3.1. - Condições de preparação das blendas PET/PP com e sem compatibilizante na extrusora ZSK 30.

Materiais	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	rpm	Q
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(rosca)	(kg/h)
Grupo 1	225	225	235	245	250	90	5
Grupo 2	230	235	240	250	255	90	5

Obs.: Grupo 1- PP 100% e a blenda PET/PP 25/75 com e sem compatibilizante.

Grupo 2- PET 100% e as blendas PET/PP 50/50 e 75/25 com e sem compatibilizante.

A monorosca utilizada foi uma Miotto existente na Clariant do Brasil S.A. com uma matriz de três furos. As feiras da matriz apresentavam um comprimento de 10 mm e diâmetro de 2 mm. O diâmetro do canhão é de 25 mm e a rosca possui um L/D de 18. O material foi resfriado num banho de água à temperatura ambiente e posteriormente peletizado. Foram confeccionadas as blendas de PET/PP 25/75 e 75/25 sem compatibilizante. As condições de processamento encontram-se na tabela 3.2..

Tabela 3.2. - Condições de Preparação da Blenda PET/PP na extrusora Miotto

Materiais	Z1	Z2	Z3	Z4	rpm
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(rosca)
25/75	215	240	245	240	60
75/25	215	240	245	240	80

O material foi seco conforme descrito no item 3.2.1.. O silo usado para a alimentação não possuía fluxo de N₂, alimentando-se o material a ser extrusado em pequenas quantidades.

Deve-se observar que não ocorreu otimização das condições de processamento em nenhum dos dois casos de preparação das blendas.

3.2.3.2. Extrusão dos Fios

Os fios foram produzidos numa monorosca Plasticisers pertencente a Clariant do Brasil S.A. mostrada na figura 3.5..

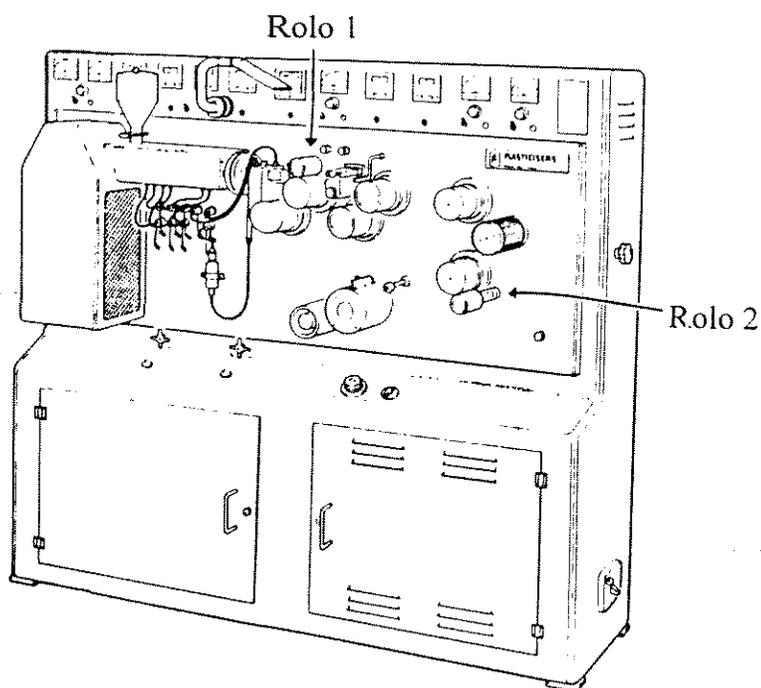


Figura 3.5. - Piloto de Fiação/Estiragem de Fios Plasticisers

A Plasticisers utilizada possui um perfil de rosca adequado para gerar amostras de fios de PP, em escala piloto. O L/D da rosca usada é igual a 17, sendo o diâmetro do canhão de 22,5mm. A fieira é posicionada verticalmente, contendo 120 furos de 0,7 mm de diâmetro e comprimento do furo de 9,0 mm.

A razão de estiramento para a produção dos fios foi de 1 x 2. A vazão mássica total na saída dos fios girou em torno de 10 g/min. A velocidade tangencial do primeiro rolo de estiramento foi de aproximadamente 0,5 m/min.

O enrolamento dos fios foi realizado numa rebobinadeira da Barmag, cedida pela Fairway Filamentos S.A.. Os perfis de temperaturas usados encontram-se na tabela 3.3.

Tabela 3.3. - Condições de Extrusão dos Fios na Extrusora Plasticisers

	Z1	Z2	Z3	Matriz	T 1	T2
	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Blendas	230	275	280	290	60	70

As temperaturas apresentaram algumas variações de mais ou menos cinco graus celsius. Deve-se ressaltar que os controladores de temperatura utilizados não possuíam uma boa precisão.

As blendas foram previamente secas conforme item 3.2.1., sendo que o silo de armazenamento não possuía fluxo de N₂.

Realizava-se o abastecimento da extrusora gradativamente em pequenas quantidades.

3.2.4. Caracterização Térmica

A caracterização térmica foi realizada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) não isotérmica. As análises de DSC foram efetuadas num equipamento Dupont 910 com o módulo de análises térmicas 2000.

As amostras pesaram 5,5 ou 5,6 mg.

Usou-se dois programas na obtenção dos resultados. O primeiro foi realizado com a finalidade de obtenção do pico de T_g do PP. Em função deste não ser observado na amostra de PP e nas blendas 50/50 e 50/50 comp. mudou-se para o segundo programa, diminuindo-se o tempo de análise.

Realizou-se varreduras da primeira fusão dos fios obtidos e primeira cristalização usando-se os programas abaixo descritos.

Primeiro programa: - estabilização da temperatura em - 50 °C,
 - aquecimento com uma rampa de 10 °C/min até 290 °C;
 - isoterma por 5 min;
 - resfriamento controlado com uma rampa de 10°C/min até 40 °C.

Segundo programa: diferencia-se do anterior por iniciar o procedimento de aquecimento a 40 °C ao invés de - 50 °C.

A cristalização nas blendas foi expresso como percentual de cristalização definido a seguir:

$$\% \text{ de cristalização} = \left(\frac{\Delta H_{\text{pico de fusão}} - \Delta H_{\text{pico de cristalização}}}{\Delta H_{100}} \right) \times \frac{100}{X_{\text{PET}}}$$

onde:

X_{PET} = % em peso do PET na blenda

Reinsch et al. (51) citam que existe um intervalo bastante amplo dos valores de 100% da cristalização do PET (ΔH_{100}). Apresentam-se desde 20,0 cal / g determinadas por "small-angle X-ray scattering" e usando-se ρ_c de 1,515 g / cm³; 28,9 cal / g obtida através de métodos de diluição até 34,9 cal / g calculado pelos métodos de pressão na temperatura de fusão. Citam que

alguns autores estimam o valor de 33 Erro! Indicador não definido. 5 cal / g como uma estimativa razoável.

Nos cálculos realizados usou-se o valor de 32,5 cal / g (54) para a variação de entalpia de 100 % de cristalização do PET (ΔH_{100}). Todas as análises foram realizadas em duplicata.

3.2.5. Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica foi feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM), a qual permite analisarmos a superfície de materiais sólidos.

Em todos os estudos realizados não foi necessário utilizar nenhuma técnica para melhorar o contraste entre os materiais componentes da blenda, além da metalização, pois as blends de PET/PP permitiram uma boa visualização.

Na preparação das amostras utilizaram-se dois procedimentos. O primeiro para a observação da morfologia após a preparação da blenda, seja mediante a extrusão na dupla rosca ZSK ou na monorosca Miotto. O segundo para a observação dos fios produzidos na Plasticisers.

A determinação da área fotografada ocorreu após análise de todas as regiões das fraturas ou cortes, fotografando-se aquelas que melhor representavam o todo. Todas as fraturas e cortes dos fios foram realizados em duplicata.

3.2.5.1. Blendas

Na observação da morfologia das blends geradas na monorosca Miotto e na dupla rosca ZSK usou-se o mesmo tipo de procedimento.

As amostras foram obtidas dos filamentos ou "spaghetti" gerados na extrusora antes de proceder à peletização. Os filamentos foram submersos em

nitrogênio líquido de maneira a permitir o congelamento, sendo posteriormente fraturados.

As superfícies do local da fratura foram metalizadas com ouro e analisadas num microscópio Jeol modelo JXA-840 e num Philips XL 20.

3.2.5.2. Fios das Blendas

Os fios obtidos da Plasticisers foram analisados com uma metodologia diferente da acima citada em função da dificuldade operacional de realizar-se a fratura dos mesmos.

Os fios foram passados ao centro de um cilindro metálico de aproximadamente 10 mm de diâmetro e submersos em nitrogênio líquido durante uma hora. Realizou-se o corte dos fios rente ao cilindro metálico. As superfícies geradas foram metalizadas e observadas num microscópio Philips XL 20.

3.2.6. Ensaio de Tração

As análises de tração foram efetuadas num Instron modelo 4204.

A distância entre garras utilizadas correspondeu a 20 mm, com uma velocidade de deslocamento de 50 mm/min. Todas as amostras foram acondicionadas por 24 horas a uma temperatura de 20 °C e umidade relativa do ar de 65%. Realizaram-se 50 medidas de cada amostra.

No cálculo das propriedades usou-se o software de "interface" 4200 fornecido pela Instron Company. Para a determinação da força na ruptura (gf) utilizou-se a função 1.2, do alongamento na ruptura (%) a 1.6, o módulo de Young (gf / dtex) a 19.3 e a tenacidade (gf / tex) 1.4.

Nas análises dos resultados dos ensaios de tração usou-se um gráfico de tenacidade vs. deformação na ruptura. Este tratamento dos dados

nos permite observar o grau de orientação e o número de defeitos apresentados pelos fios analisados.

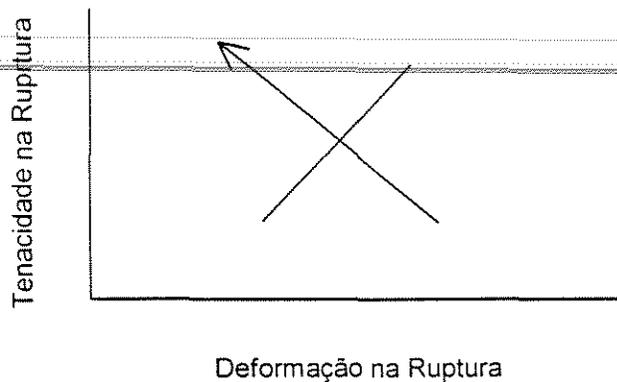


Figura 3.6. - Forma de análise do gráfico tenacidade na ruptura

$$(\sigma (1 + \Delta l / l_0)) \text{ vs. deformação na ruptura } (\ln (1 + \Delta l / l_0))$$

Observando a figura 3.6. acima podemos analisar:

- quanto maior o número de pontos distribuídos ao longo do comprimento do segmento de reta "A" maior será o número de defeitos dos fios analisados;

- quanto maior for o deslocamento dos pontos no sentido da reta "B" maior será a orientação dos fios.

Os valores no eixo "y" da figura 3.6. correspondem a tenacidade corrigida pelo título na ruptura e no eixo "x" a deformação instantânea do fio a medida que ocorre o afastamento das garras do equipamento. A tenacidade corrigida pelo título na ruptura é igual a força na ruptura dividido pelo título inicial pela taxa de deformação instantânea, a qual é obtida pelo somatório das deformações instantâneas ($\Delta l / l_0$)

3.2.7. Determinação dos Diâmetros dos Fios

O título (densidade linear) dos fios foi determinado mediante a metodologia convencional utilizada em fibras, devido à irregularidade de diâmetros apresentada pelos fios.

Inicialmente cortaram-se entre 50 e 60 fios num comprimento de 25 mm, sendo posteriormente pesados numa balança Spinlab, modelo Instaweight 485 com uma precisão de 0,01 mg. As medidas são expressas em dtex (g/10000 m).

3.2.8. Determinação do Índice de Viscosidade IV (ml / g)

Na determinação do índice de viscosidade usou-se a metodologia padrão da Fairway Filamentos S.A..

As medidas foram realizadas num viscosímetro automático AVS-500 com duas posições de medida numa temperatura de 25 °C. Utilizou-se um viscosímetro capilar tipo Ubbelohde com diâmetro de 0,78 mm e referência nº 52513 / Ic com traço. Inicialmente efetuou-se a medida do tempo de escoamento do ortocloro fenol usado como solvente seguido das medidas das soluções com uma concentração de 0,01 g / ml do poliéster a ser analisado.

O índice de viscosidade obtido corresponde a viscosidade reduzida multiplicada por 1000.

3.2.9. Tingimento dos Fios

O tingimento dos fios foi realizado sem e com tratamento redutivo. O tratamento redutivo visa a remoção de todo o corante aderido na superfície do fio, em função deste não haver penetrado na estrutura interna do mesmo.

Para determinar a temperatura de tingimento realizou-se um pré-teste com água fervente. Desta maneira pode-se determinar a temperatura em que não ocorre alteração significativa das propriedades dos materiais a serem analisados. Na temperatura de 100 °C o fio de PET sofreu adesão, perdendo suas propriedades físicas. A 80 °C a perda de propriedades parece ter sido evitada ou pelo menos diminuída, sendo esta escolhida como a temperatura para a realização dos testes de tingimento.

3.2.9.1. Procedimento sem Tratamento Redutivo

As amostras dos fios foram separados em meadas de 3 m. Colocou-se as amostras em um tecido de algodão. Preparou-se uma solução com um corante disperso de "azul marinho forom" S2GRL fabricado pela Sandoz, a 1 % de concentração frente ao peso total de amostra de fio a ser tingido. As meadas dos fios foram colocadas num piloto de tingimento Werner Mathis AG modelo CH 8155, com acessório tipo máquina de lavar. Os controladores de temperatura foram programados com uma rampa de aquecimento de 1,5 °C/min estabilizando a 80 °C por uma hora.

O material foi posteriormente seco em uma estufa com circulação de ar a 60 °C durante 30 minutos.

3.2.9.2. Procedimento com Tratamento Redutivo

As amostras tingidas anteriormente, foram lavadas no mesmo equipamento de tingimento em uma solução de NaOH a 50 % p/v, 2 g de hidrossulfito de sódio e 2 g de detergente em 1 l de solução. Usou-se a mesma programação dos controladores de temperatura na rampa de aquecimento usada no procedimento sem tratamento redutivo. A temperatura permaneceu

estabilizada a 80 °C por 20 minutos sendo logo após estabilizada em 60 °C por 10 minutos. O banho foi retirado realizando-se duas lavagens subsequentes:

- colocou-se num banho de ác. acético até neutralização da solução num pH 7,0 a temperatura ambiente;

- adicionou-se banhos de água à temperatura ambiente até lavar-se os fios.

Cada uma das lavagens permanece em circulação por aproximadamente 5 min.

As amostras foram secas na estufa de circulação de ar a 60 °C durante 30 minutos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Processamento dos Materiais

O processamento do PP e do PET exigem diferentes características de equipamentos e condições de pré acondicionamento dos materiais. O PET sofre degradação hidrolítica pelo que requer uma secagem prévia ao seu processamento, ou ser processado na presença de um sistema de degasagem. Já, o PP não necessita de nenhum tipo de preparação ou apresenta qualquer restrição de pré acondicionamento.

Nesta seção analisa-se a influência do tempo e da temperatura de secagem à vácuo numa atmosfera inerte na degradação do PP mediante acompanhamento da variação do IF do material. Avalia-se o processamento dos materiais durante a obtenção das blendas na dupla rosca, as condições de processamento e os equipamentos usados na obtenção dos fios das blendas e dos materiais puros.

4.1.1. Influência do tempo e da temperatura de secagem à vácuo numa atmosfera inerte na degradação do PP

Neste trabalho todas as blendas foram secas previamente à vácuo visando facilitar o manuseio dos materiais e evitar o processo de degradação hidrolítica no PET. No entanto, poderia causar-se a degradação parcial do PP existente na blenda, em função das temperaturas requeridas para o processo de secagem do PET.

Na tabela 4.1. mostram-se os resultados do índice de fluidez (IF) do PP sob secagem à vácuo analisando-se a influência do tempo e da

temperatura de secagem na degradação do PP. A resina pura apresentou um IF = 1,83 (g/10min).

Tabela 4.1. - Influência do tempo e da temperatura de secagem na degradação do PP, usando-se o I.F. como parâmetro de acompanhamento segundo a norma ASTM 1238-86.

Tempo de Secagem (horas)	Temperaturas					
	120 ° C		138 ° C		154 ° C	
	I.F. (g/10 min)	Desvio (%)	I.F. (g/10 min)	Desvio (%)	I.F. (g/10 min)	Desvio (%)
8	1.79	1.12	1.87	3.00	1.81	0.3
16	1.89	1.40	2.11	2.00	1.84	0.9
24	2.00	3.80	2.01	5.20	1.97	0.3

O IF é um teste reológico no qual um aumento de seu valor corresponde a uma diminuição da viscosidade do material em consequência de uma diminuição do peso molecular do mesmo.

a. Influência da temperatura

Das temperaturas analisadas a temperatura de 138 °C mostrou-se com uma tendência a acelerar o processo de degradação do PP. Nas temperaturas de 120 e 154 °C com oito horas de secagem notamos que o material apresentou uma redução do IF quando comparado com o material virgem. Acredita-se que estes fatos devam-se a erros experimentais inerentes a metodologia utilizada (referência norma ASTM D 1238 - 86).

b. Influência do Tempo de Secagem

O aumento do tempo de secagem provocou um incremento do processo de degradação do material, já que maiores tempos de exposição permitem um maior número de cisões internas das cadeias. Nas secagens

realizadas durante oito horas não ocorreu degradação do PP, sendo que com 16 e 24 horas observou-se o início do processo degradativo

Portanto as condições de secagem usualmente empregadas previamente ao processamento do PET, ou seja, temperatura de 150 °C durante oito horas (18), não provocam alterações nas características do material nem evidenciam o processo degradativo no PP.

4.1.2. Fabricação dos Fios e Blendas

Os materiais usados na confecção dos fios foram previamente extrusados e homogeneizados em uma dupla rosca WP ZSK 30 W 9/2. Este procedimento possibilita uma melhor homogeneização dos materiais puros e das blendas com e sem compatibilizante possuindo percentuais em massa de PET/PP de 25/75, 50/50 e 75/25, respectivamente, como mostrado no item 4.3.1..

Inicialmente durante a confecção das blendas na dupla rosca, notou-se alterações na superfície do extrusados ("spaghetti"), que apresentaram uma rugosidade superficial provocada pela fratura de fundido na saída da fieira. A presença do compatibilizante diminuiu as irregularidades superficiais. O mesmo foi observado durante a produção dos fios das blendas compatibilizadas. Estes apresentaram superfícies mais lisas quando comparadas aos fios das blendas sem compatibilizante.

As blendas, assim como os materiais puros, apresentaram diferenças na estabilidade de processamento com relação a variação do diâmetro do "spaghetti", ocasionando o rompimento esporádico do mesmo, principalmente quando processou-se as blendas sem compatibilizante. Durante o processamento das blendas com compatibilizante e dos materiais puros obteve-se um amior estabilidade de processamento.

A confecção do "spaghetti" e fios de blendas a partir da fusão dos materiais apresentaram algumas dificuldades relacionadas com as diferenças reológicas, encolhimento e resfriamento de cada material componente da blenda. O inchamento dos materiais na saída da fieiras é um dos fatores característicos resultantes destas diferenças. No decorrer do processamento dos materiais na dupla rosca e posteriormente na confecção dos fios, notou-se que o inchamento foi mais pronunciado nas blendas sem compatibilizante que nos materiais puros e nas blendas compatibilizadas. Uma diminuição do inchamento representa, além de um indício de compatibilização, um aumento da homogeneidade do material e conseqüentemente da qualidade dos fios. O maior valor das tensões suportadas pelos fios produzidos a partir das blendas compatibilizadas permite esta conclusão, como pode ser observado na figura 4.1. a ser discutida posteriormente nesta seção.

A presença do compatibilizante não conseguiu eliminar os efeitos do uso de um equipamento inadequado para o processamento do PET durante o processo de fiação. A monorosca utilizada na fiação é um equipamento de laboratório próprio para o processamento de PP, pelo que processou-se o PET usando-se um silo na alimentação com a ausência de um fluxo constante de nitrogênio, facilitando o processo de degradação dos fios onde o PET estava presente. O IV do fio de PET caiu de 700 para 562 ± 6 ml/g. De qualquer maneira, como as condições utilizadas no processamento foram exatamente as mesmas para a obtenção de todos os fios, a comparação dos resultados é válida.

A distribuição do material antes da fieira gerou zonas com menor fluxo nas laterais, ocasionando o entupimento e diminuição dos títulos dos fios obtidos nessa região. Notou-se também, um acúmulo de material na região inferior central da fieira gerado pelo mesmo fator, sendo mais evidente quando da extrusão dos materiais com maiores proporções de PP. As altas temperaturas usadas geraram viscosidades de fundido baixas neste material,

ocasionando uma maior fluidez do material dificultando a estabilização do processo de fiação. Na tabela 4.2. apresentam-se os dados de variações dos títulos dos fios gerados na qual podemos observar as conseqüências do anteriormente mencionado.

Tabela 4.2. - Títulos e estiramento máximo suportado durante o processamento dos fios produzidos a partir dos materiais puros e blendas com 25/75, 50/50 e 75/25 de PET/PP respectivamente, com e sem compatibilizante previamente processados na dupla rosca.

Material	Título (dtex) *		Estiramento Máximo	
	s/compatibilizante	c/compatibilizante	s/compatibilizante	c/compatibilizante
PP 100%	96.94 ± 29.11	-----	1 x 4	-----
25/75	90.31 ± 8.36	89.33 ± 20.06	1 x 2	1 x 2
50/50	75.44 ± 16.70	79.36 ± 16.63	1 x 4	1 x 5
75/25	99.24 ± 17.27	93.77 ± 26.79	1 x 3	1 x 5
PET 100%	100.38 ± 30.96	-----	1 x 2	-----

* dtex - representa a massa de fio (gramas) por 10000 metros deste.

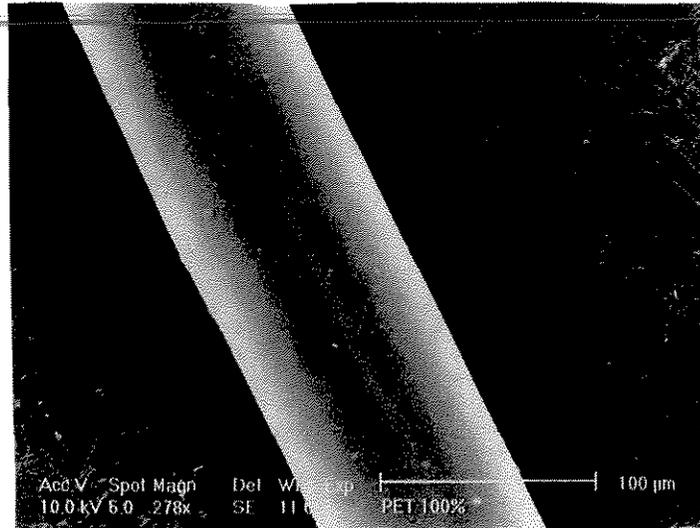
A tabela 4.2. mostra os valores de máximo estiramento alcançados para cada material ou a mistura destes. O estabelecimento das condições de operação de estiragem dos fios ocorreu em função do máximo valor de velocidade dos rolos puxadores em que obtinha-se estabilidade no processo para um determinado material.

As condições de estiramento foram fixas para todos os materiais visando possibilitar a comparação dos resultados. Não necessariamente a condição utilizada representa a melhor para aquele material. A análise da tabela 4.2. permite observar que a condição de estiramento usada corresponde a 1 x 2 e foi estabelecida em função de ser o máximo valor alcançado pelo PET 100% e as blendas de 25/75, o qual não representa a melhor condição de estiramento possível para processar os outros materiais.

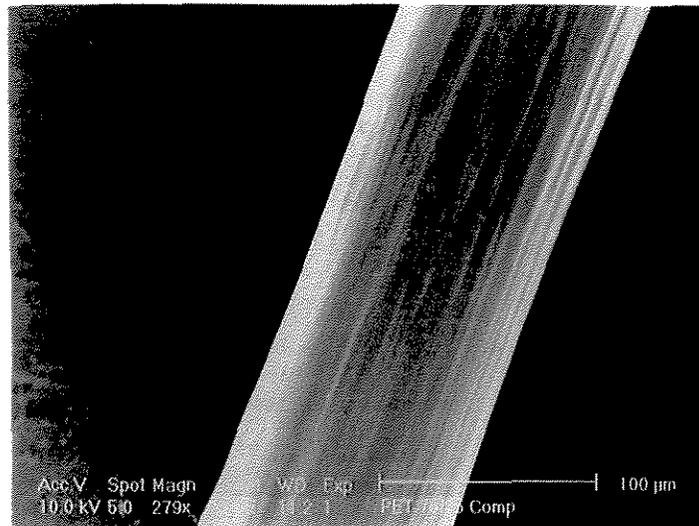
A velocidade do primeiro rolo (ver figura 3.5.) foi estabelecida em função de ser aquela em que as blendas com maior quantidade de PP demonstraram estabilidade. Já a velocidade do segundo rolo foi escolhida em função da taxa de estiramento escolhida. Deve-se levar em conta que as condições de estiramento apresentadas partiram da premissa de usar-se 6,8 rpm no primeiro rolo.

Os dados da tabela 4.2. mostram que a presença do compatibilizante permitiu obter valores máximos de estiramento maiores que as blendas sem compatibilizante, exceto no caso da blenda 25/75.

Na foto 4.1. observa-se a superfície dos fios. Os materiais puros apresentaram superfícies lisas. Já na fiação das blendas, apareceram ondulações com marcas características das pequenas imperfeições ou irregularidades da superfície das fieiras. A falta de brunimento e a baixa qualidade de usinagem, aliadas à grande dispersão dos títulos em função do desgaste apresentado pelas fieiras, comprometeram a qualidade dos fios.



(a) PET 100 %



(b) PET/PP 75/25 comp.

Foto 4.1. - Superfície dos Fios: (a) PET 100 % e (b) PET/PP 75/25 comp.

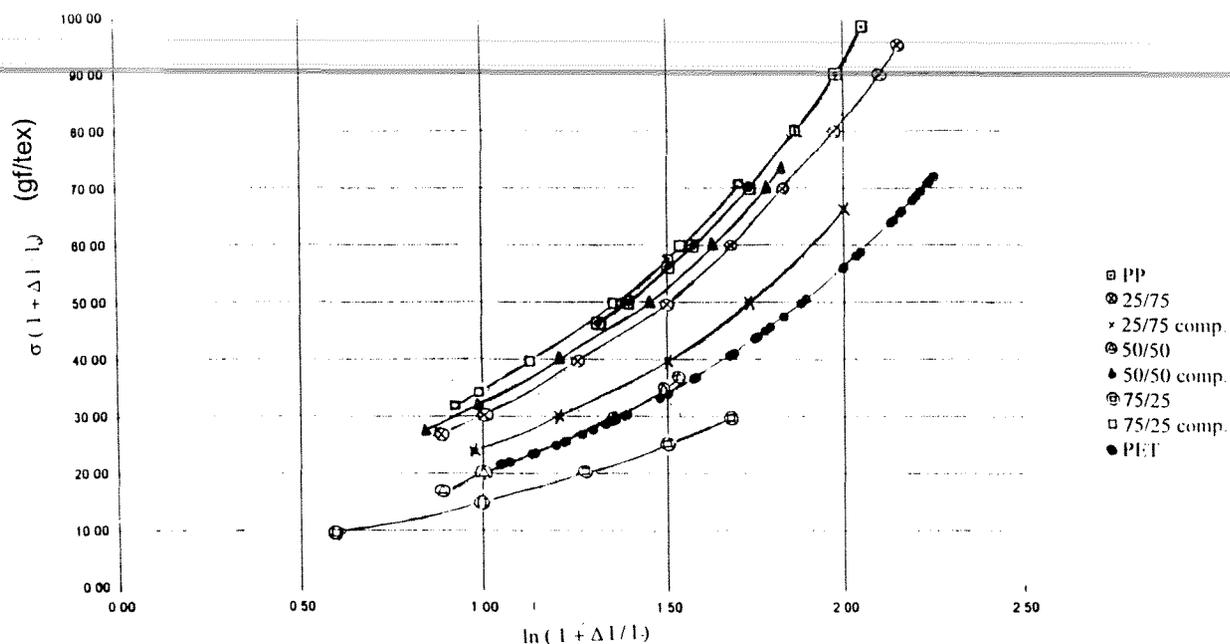


Figura 4.1. - Curvas de tenacidade ($\sigma(1 + \Delta l/l_0)$) vs. deformação ($\ln(1 + \Delta l/l_0)$) na ruptura de filamentos obtidos a partir do PET, PP e suas blendas com e sem compatibilizante.

Os resultados da figura 4.1. onde relaciona-se tenacidade vs. alongação (na ruptura) de filamentos, calculado conforme citado no capítulo 3, vêm de encontro com os valores de estiramento máximo apresentados na Tabela 4.2.. Nota-se que ocorre um aumento nos valores das tensões suportadas pelos filamentos das blendas compatibilizadas. A presença do compatibilizante tende a provocar um aumento da orientação dos filamentos o que permite melhorar as condições de estiramento. O mesmo não é notado nas blendas com 25/75.

Na figura 4.1. observa-se a grande dispersão dos resultados ao longo dos eixos demonstrando o grande número de defeitos apresentados nos filamentos. Observa-se que o PET 100% apresentou valores de estiramento

menores que os do PP 100%, contrariamente ao esperado, porém, de acordo com os resultados da tabela 4.2..

O desempenho dos filamentos de PET no seu estiramento ficou comprometido em função do grande fluxo de material por fiação devido ao diâmetro destas, à baixa velocidade fixada no primeiro rolo, às más condições de resfriamento aliado ao fato de usar-se uma matriz com 120 furos em posição vertical, e à taxa de estiramento fixada em 1 x 2. Forward e Ward (29) citam que taxas de estiramento 1 x 2 não permitem a orientação de fios de PET, explicando a baixa orientação apresentada pelos fios.

No caso das blendas de 25/75 não conseguiu-se encontrar explicação para seu comportamento.

De uma forma geral pode-se concluir que a presença do compatibilizante melhora o processamento das blendas, confirmando o relatado por Xanthos et al. (10) com relação ao PP-g-AA no mesmo tipo de blenda. Concluiu-se também que a presença do compatibilizante favorece a orientação dos fios produzidos quando o PET participa em percentuais iguais ou superiores a 50%.

4.2. Caracterização Térmica

Através da caracterização térmica dos materiais obtemos informações do comportamento na fusão e da cinética de cristalização das blendas poliméricas. Seu estudo, procura entender como um componente da blenda afeta a estrutura cristalina formada pelo outro (11).

Os resultados dos ensaios térmicos apresentados nesta seção foram obtidos mediante cristalização não isotérmica dos fios, segundo as condições apresentadas no capítulo 3. Estudou-se a influência de um material na cristalização do outro e da presença do compatibilizante nas blendas, comparando os resultados do DSC realizado nos fios com os obtidos por

Kitaoka (18) mediante processamento da mesma blenda e compatibilizante no Minimax Molder CS183 - MMX.

4.2.1. Influência de um material na cristalização do outro

Das análises térmicas realizadas obtivemos os termogramas apresentados na figura 4.2. Estes representam o comportamento na primeira fusão dos fios obtidos a partir das diferentes proporções dos materiais estudados, assim como, dos materiais puros.

Evidenciam-se dois picos no PET puro e um no PP, enquanto as diferentes composições das blendas mostram o aparecimento dos três picos, demonstrando a clara imiscibilidade dos componentes a nível molecular. O primeiro pico corresponde à cristalização do PET caracterizando a cristalização parcial deste material no processamento utilizado. O segundo e o terceiro pico correspondem à fusão do PP e do PET, respectivamente.

Em trabalhos publicados recentemente, Kitaoka (18,27) mostrou que a presença do PP como fase dispersa do PET, promove uma aceleração da cristalização do PET. Para tal conclusão baseou-se na análise das temperaturas de cristalização do PET no resfriamento e por termogramas isotérmicos .

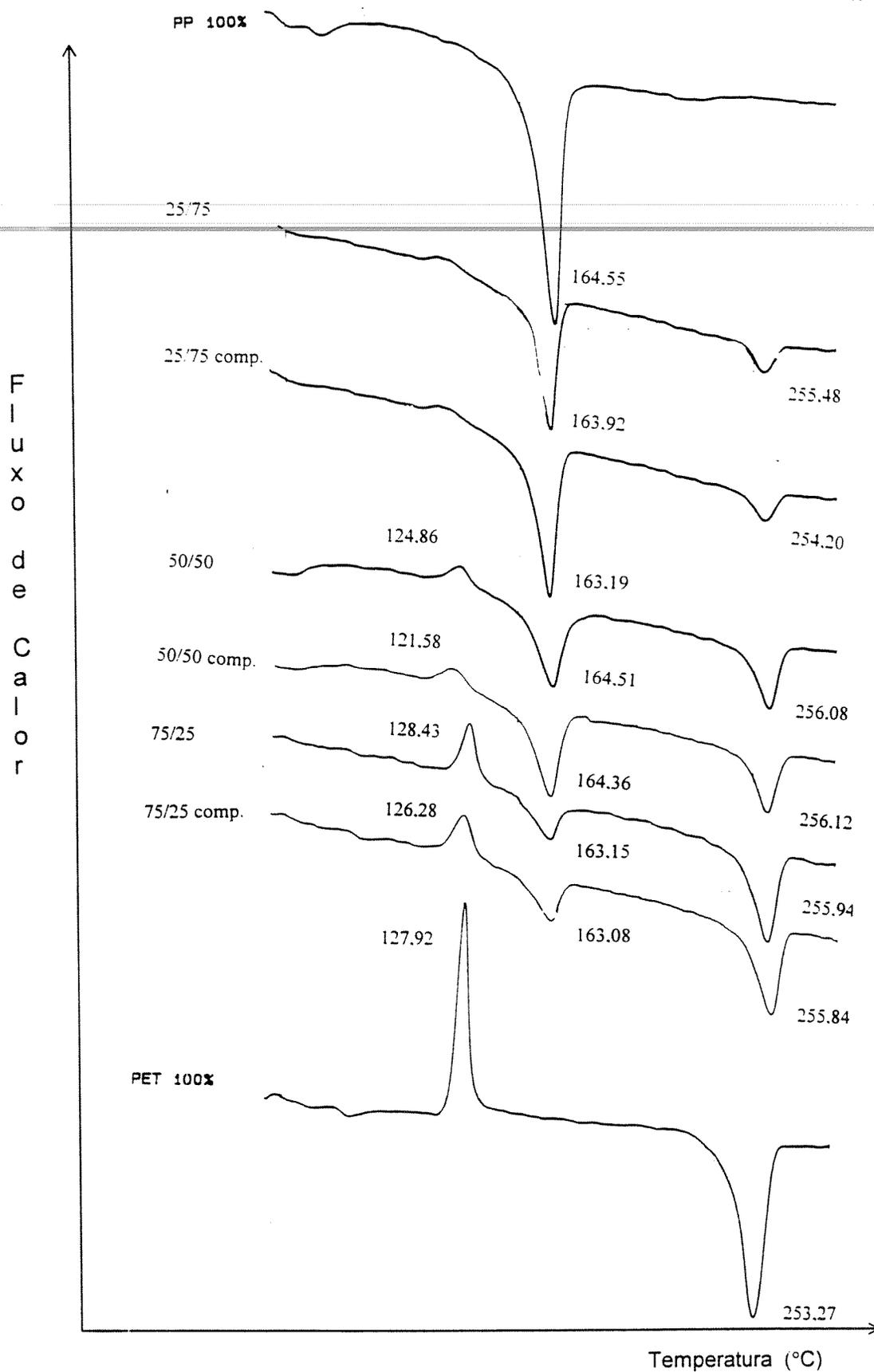


Figura 4.2. – Termogramas dos picos da primeira fusão do filamento de PET e PP puros a partir de blendas com e sem compatibilizantes, cujas composições em peso são indicadas nas figuras. Os números junto aos picos representam, de esquerda para direita: T_{cc} do PET; T_m do PP e T_m do PET.

Os termogramas acima vem de encontro com o já citado por Kitaoka (18), indicando que o tipo de processamento não influenciou o comportamento. Analisando a temperatura de fusão (T_m) do PET, nota-se um deslocamento de aproximadamente 2 °C em todas as blendas estudadas, quando comparado com o material puro. A presença do PP na estrutura do PET provoca a formação de cristais de maior estabilidade termodinâmica, no qual uma maior quantidade de energia será necessária para a fusão dos cristais. A diminuição da dispersão dos tamanhos de cristais também é evidenciada pelo estreitamento dos picos (ver tabela 4.3.). A diminuição da diferença entre a temperatura final da fusão e a inicial da mesma, (ΔT_m), denota tal fato. Somente na blenda 75/25 compatibilizada este fato não foi constatado, o qual pode ser devido à dificuldade de determinação do ponto exato do início da cristalização.

Tabela 4.3. - Dados da análise do DSC dos picos de fusão e cristalização do PET no aquecimento e o pico de cristalização do PP no resfriamento.

Material	Aquecimento				Resfriamento
	ΔT_m	T_m	T_{co}	% Cristal.	T_c *
PP100	-----	-----	-----	-----	110
25/75	25	255	108	20	118
25/75 comp	26	254	107	24	117
50/50	35	256	114	25	119
50/50 comp	34	256	112	23	117
75/25	39	256	122	25	120
75/25 comp	44	256	116	23	118
PET 100	41	253	122	23	-----

* Obs.: representa os valores do pico de cristalização do PP no resfriamento, sendo os outros relativos ao PET durante o primeiro aquecimento.

Mitra e Misra (36) estudaram o efeito do "dibenzylidene sorbitol" como agente de nucleação na cristalização e morfologia do PET. Na análise dos resultados da calorimetria de varredura diferencial (DSC) valeram-se da temperatura do pico de cristalização (T_{CC}) do PET na primeira fusão para a análise de sua velocidade de cristalização. A diminuição da T_{CC} foi considerada como uma indicação do aumento da velocidade de cristalização do PET. Usando-se o mesmo critério na análise do "onset" (ver tabela 4.3.) da temperatura de cristalização da primeira fusão do PET (T_{CO}), nota-se uma diminuição da mesma. Este fato confirma a aceleração do início do processo de cristalização do PET na presença do PP.

Analisando as temperaturas de cristalização (T_C) do PP nos termogramas de resfriamento dos materiais (ver tabela 4.3.), observa-se também uma aceleração do processo de cristalização. O deslocamento de aproximadamente 8 °C na T_C nas blendas indica que o PET já solidificado funciona como agente nucleante, promovendo e facilitando a agregação das cadeias durante a cristalização do PP, observação já mencionada por Kitaoka (18).

Mostra-se assim, que ocorre uma aceleração dos processos de cristalização de ambos materiais, quando um está na presença do outro, em todas as proporções de PET/PP nas blendas. A análise realizada a partir das amostras obtidas no Minimax por Kitaoka (18) ou dos fios produzidos conforme descrito no capítulo 3, não alterou o comportamento de cristalização dos materiais.

4.2.2. Influência do Compatibilizante na Cristalização dos Materiais

Nos dados apresentados na tabela 4.3. mostram-se as T_C da primeira cristalização do PP mediante resfriamento. Comparando-se cada composição das blendas, com e sem compatibilizante, observa-se em todas

uma redução das T_c do PP em torno de 1 a 2 °C, quando se usa compatibilizante, sugerindo que o compatibilizante reduz a influência do PET sobre a cristalização do PP. O mesmo tipo de influência do compatibilizante foi observado por Kitaoka (18) na influência do PP na cristalização do PET. Moon et al. (52) mostraram um comportamento semelhante da blenda de PP/PA usando como compatibilizante o PP-g-MA.

O PET e o PP caracterizam-se por apresentarem tensões interfaciais de 11,3 mN/m medidas por "breaking thread" a 288 °C (49). Estas geram forças de repulsão que facilitam a aproximação das cadeias do mesmo polímero, acelerando assim o processo de cristalização, como mostrado na seção anterior. A presença do compatibilizante nas blendas provoca um retardo no processo de cristalização, em função deste diminuir as tensões interfaciais entre os materiais. Diminuindo-se as tensões interfaciais, ocorre uma redução das forças de repulsão entre os materiais, retardando dessa forma o processo de cristalização, o que explica o comportamento acima citado.

A superfície de contato entre os polímeros influencia o processo de cristalização do outro, catalisando-o. Alterando-se as superfícies de contato entre os polímeros pela formação do copolímero de PET-g-PP em função do uso do compatibilizante, nota-se uma redução na velocidade de cristalização.

Analisando-se a temperatura do pico de cristalização do PET (T_{cc}) segundo os critérios usados anteriormente, nota-se, porém, uma diminuição do T_{cc} na presença do compatibilizante. Isto ocorre em função do aumento da orientação ocasionado pelo compatibilizante, concordando com os resultados dos ensaios de tração (figura 4.1.).

Comparando-se o percentual de cristalinidade das blendas com e sem compatibilizante nota-se uma diminuição do percentual nas misturas de 50/50 e 75/25 com compatibilizante, podendo ter ocorrido em função da redução da tensão interfacial, como anteriormente citado.

Na blenda 25/75 a presença do compatibilizante não mostrou tal comportamento. Acreditamos que neste caso, a dificuldade de acesso do compatibilizante aos sítios reativos do PET em função do seu baixo percentual na blenda, não permitiu o surgimento do copolímero e conseqüentemente a alteração dos processos de cristalização em função da alteração das superfícies entre os materiais.

A miscibilidade dos materiais ocorre na fase amorfa (53). Uma diminuição do percentual de cristalinidade denota um aumento da fase amorfa na blenda representando assim, a eficiência do PP-g-MA na melhoria da miscibilidade entre o PET e o PP.

Como já citado, a utilização do compatibilizante visa melhorar a miscibilidade de blendas de materiais imiscíveis diminuindo as tensões interfaciais inerentes a mistura destes. Pelas observações acima realizadas, comprova-se a eficiência da utilização do PP-g-MA como compatibilizante da blenda PET/PP e o indício da formação do copolímero PET-g-PP. Kitaoka (18) chegou às mesmas conclusões realizando estudos reológicos da blenda de PET/PP usando PP-g-MA como compatibilizante.

4.3. Caracterização Morfológica

A morfologia apresentada pelos diversos materiais afeta significativamente suas propriedades macroscópicas. A microscopia tem-se mostrado como uma poderosa ferramenta nos estudos morfológicos, sendo a microscopia eletrônica de varredura (SEM) a técnica mais difundida neste tipo de estudo.

A facilidade de visualização das estruturas internas dos materiais, permite uma melhor compreensão das alterações ocorridas quando variam as condições de processamento ou sua composição. Desta forma, a correlação entre outras técnicas de caracterização e a estrutura morfológica facilita o

entendimento do comportamento apresentado pelos materiais, sendo a microscopia de fundamental importância neste processo.

Os resultados dos estudos morfológicos das blendas estudadas usando-se SEM são mostrados logo a seguir analisando-se a influência do tipo de extrusora utilizada na morfologia das blendas, a influência do reprocessamento das blendas com e sem compatibilizante, e a comparação das estruturas obtidas no Minimax Molder CS183 - MMX com as obtidas em uma extrusora dupla rosca.

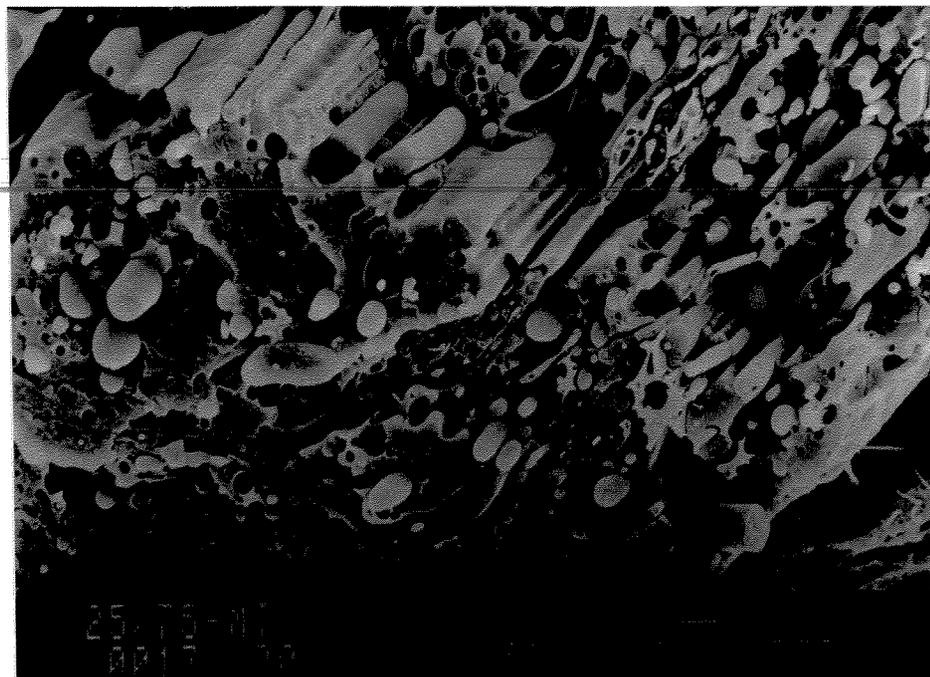
4.3.1. Influência do tipo de extrusora na dispersão da blenda

A maioria das indústrias de transformação utilizam extrusoras compostas por uma única rosca. Visando-se aproveitar as instalações já existentes no parque industrial brasileiro, o estudo da utilização deste tipo de equipamento na obtenção de blendas poliméricas torna-se interessante. Sabe-se que as condições de homogeneização alcançadas numa monorosca são geralmente inferiores àquelas conseguidas numa dupla rosca, porém muitas vezes a morfologia obtida permite a utilização da mistura.

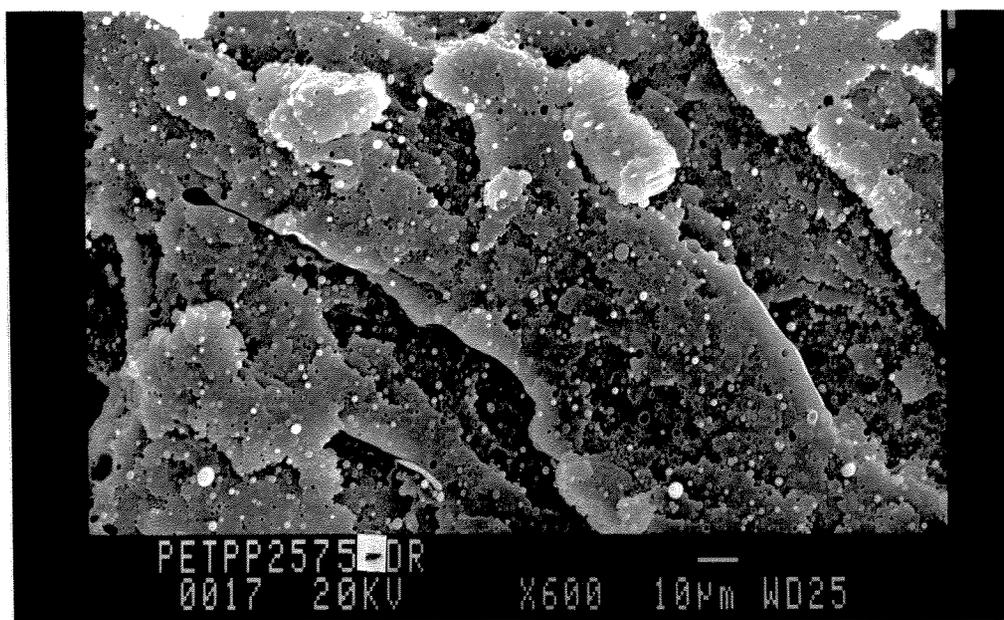
Nas fotos 4.2. e 4.3. mostram-se as fraturas transversais realizadas em N₂ líquido das blendas PET/PP 25/75 e 75/25 sem compatibilizante obtidas numa mono e numa dupla rosca. As blendas observadas nesta seção, como parâmetros de comparação entre o uso da extrusão mono e dupla rosca na blenda PET/PP, foram obtidas nas condições de processamento mencionadas no capítulo 3. Em nenhum dos dois tipos de extrusão tentou-se adaptar as condições de processamento na busca da otimização da condição de operação e homogeneização para cada blenda utilizada, alterando-se parâmetros como pressão de operação e desenho de rosca, entre outros. Realizaram-se unicamente pequenas alterações nas temperaturas de processamento e rotação da rosca buscando melhorar as condições de

processamento do material presente na blenda em maior quantidade. Ressalta-se que no caso das blends de 25/75 o perfil de temperatura usado no canhão foi superior às temperaturas de processamento do PP, visando permitir uma melhor fusão da fração de PET disperso na mistura.

Analisando-se as fotos 4.2. (a) e (b) nota-se a fragilidade e segregação apresentada na blenda 25/75 quando processada na monorosca. A blenda obtida na monorosca forma camadas concêntricas, provavelmente geradas por diferenças nas velocidades de fluxo ao longo da extensão da fiação. O PET determinou a formação de uma estrutura fibrilar alinhada no sentido de extrusão, gerando uma morfologia extremamente heterogênea e frágil. A mesma blenda processada na dupla rosca mostra uma estrutura extremamente homogênea, com o PET distribuído regularmente ao longo de toda a superfície, não observando-se segregação na forma de camadas nem a influência deste na orientação do material. Os elementos de mistura existentes na dupla rosca contribuíram para gerar uma estrutura morfológica mais interessante a nível de aplicação. Provavelmente alterando-se a rotação na monorosca gerando uma maior taxa de cisalhamento, aumentando-se o tempo de retenção usando-se filtros de menor abertura e usando-se elementos de mistura na extremidade da rosca, poderia evitar-se a formação de uma estrutura tão segregada na produção da blenda 25/75 a partir da monorosca.



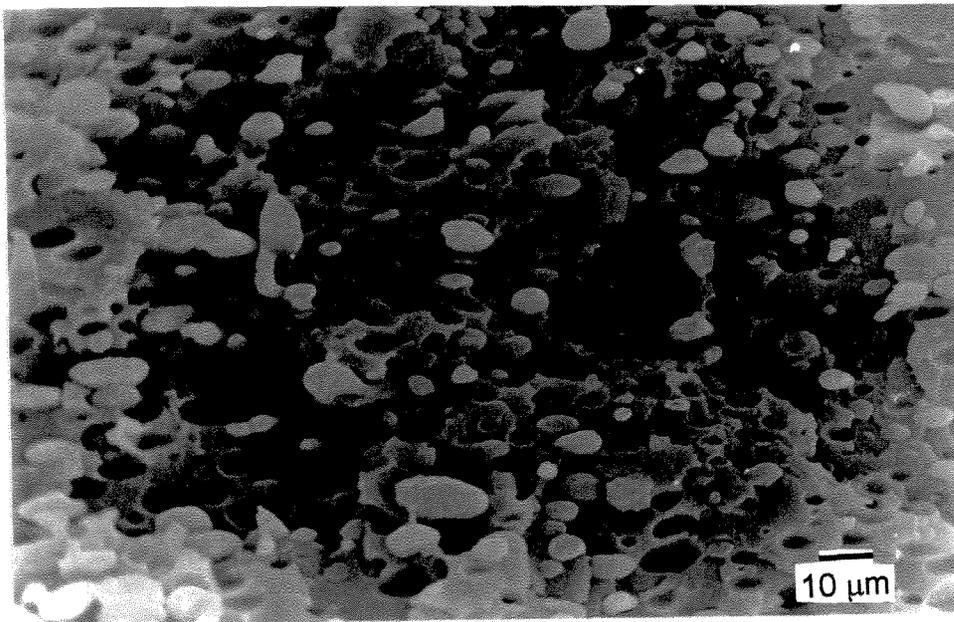
(a) monorosca Miotto



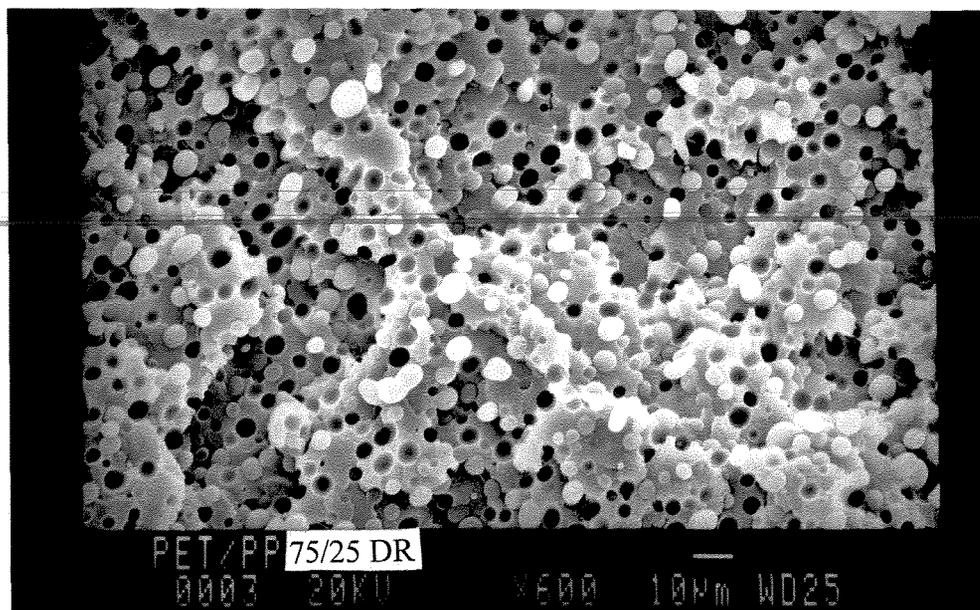
(b) dupla rosca ZSK 30 W 9/2

Foto 4.2. – Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente da blenda de PET/PP 25/75 sem compatibilizante processadas: (a) monorosca Miotto e (b) dupla rosca ZSK 30 W 9/2.

A similaridade de morfologia da blenda 75/25 produzida na monorosca e na dupla rosca é bem maior. Como visto na foto 4.3. (a) e (b), em ambos os casos aparecem partículas de PP distribuídas na matriz de PET ao longo de toda sua extensão. Na blenda produzida na monorosca notam-se partículas de PP com dimensões maiores, formas mais elípticas e não tão circulares como no caso da dupla rosca e uma maior homogeneidade nos tamanhos das partículas.



(a) PET/PP 75/25 monorosca Miotto



(b) PET/PP 75/25 dupla rosca ZSK 30 W 9/2

Foto 4.3. – Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente da blenda de PET/PP 75/25 sem compatibilizante processadas: (a) monorosca Miotto e (b) dupla rosca ZSK 30 W 9/2.

Como esperado, nas duas blendas analisadas a extrusão na dupla rosca mostrou-se mais eficiente na homogeneização dos materiais. Porém, a utilização da monorosca na obtenção de blendas de PET/PP com os equipamentos e nas condições de processamento utilizados, torna-se interessante em blendas onde o PET é majoritário. Dependendo da aplicação desejada poderá alcançar-se uma dispersão aceitável.

4.3.2. Influência do Reprocessamento das Blendas

A produção da blenda numa extrusora dupla rosca e o reprocessamento visando a conformação da blenda em um produto acabado é um procedimento convencional na indústria nacional. No mercado de resinas é comum o

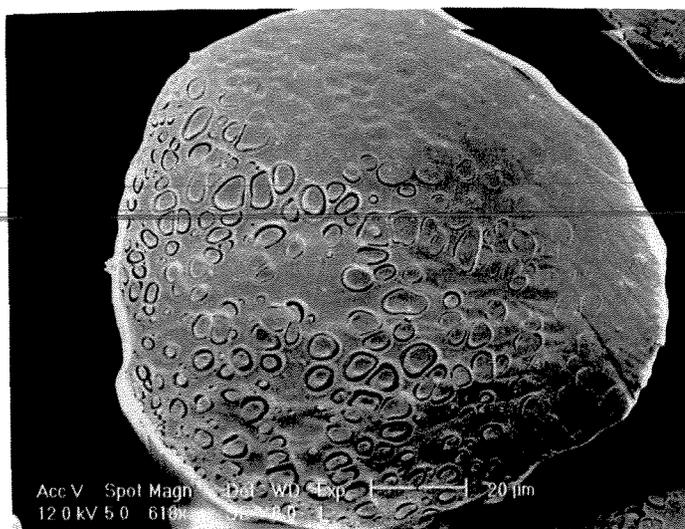
fabricante fornecer a blenda pronta para a indústria de processamento. Tal procedimento pode provocar alterações nas estruturas morfológicas obtidas previamente na produção da blenda na dupla rosca.

Analisa-se nesta seção a influência do reprocessamento das blendas com e sem compatibilizante, visando a obtenção de fios provenientes das diferentes misturas produzidas numa dupla rosca, seguindo as condições de processamento apresentadas no capítulo 3.

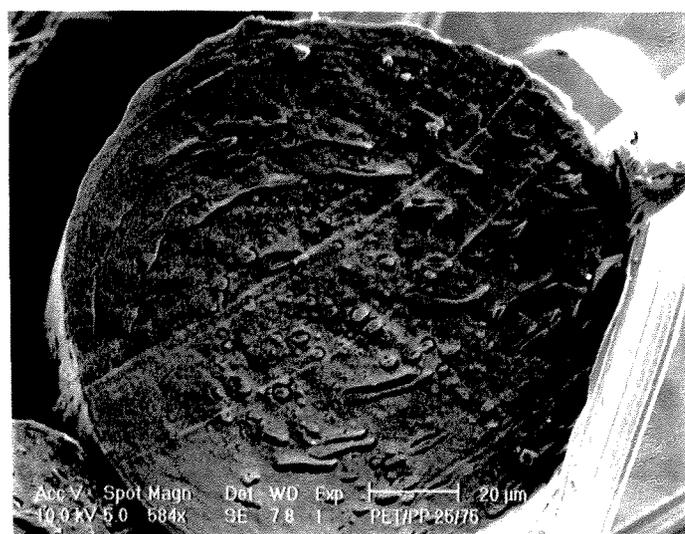
Realizaram-se estudos preliminares utilizando-se a microscopia ótica na observação dos fios com e sem compatibilizante. As blendas 25/75 e 75/25 mostraram comportamentos mais diferenciados, efetuando-se um estudo usando-se a microscopia eletrônica de varredura do corte transversal dos fios previamente colocados em N₂ líquido. A discussão destes resultados são apresentados nos sub-itens 4.3.2.1. e 4.3.2.2. Ainda usando-se a microscopia ótica, também estudou-se as possíveis alterações nas estruturas dos fios em função do estiramento realizado após o primeiro rolo situado na saída da fieira (ver desenho do equipamento de fiação fig. 3.5.). Não notou-se nenhuma alteração significativa das estruturas dos fios estirados e não estirados (estes coletados logo após o primeiro rolo). Este fato provavelmente esteja relacionado com a baixa taxa de estiramento (taxa 1 x 2) utilizada na produção dos fios.

4.3.2.1. Blendas Sem Compatibilizante

Analisando as fotos 4.2.b, 4.3.b e 4.4. (a e b), observa-se que o reprocessamento em uma monorosca para a produção dos fios das blendas obtidas numa dupla rosca, provoca alterações significativas nas estruturas morfológicas apresentadas nas blendas sem compatibilizante. Tais alterações são evidenciadas tanto para a blenda 75/25 como na 25/75.



(a) Fios das blendas 75/25 sem comp.



(b) Fios das blendas 25/75 sem comp.

Foto 4.4. – Micrografias da SEM das superfícies cortadas criogenicamente dos fios das blendas de PET/PP 75/25 e 25/75 sem compatibilizante processadas na Plasticisers a partir das blendas produzidas na ZSK.

O reprocessamento da blenda 75/25 provocou a coalescência das fases, como demonstram as fotos 4.3.b. e 4.4.a.. No fio da blenda 75/25 (4.4.a.) observa-se o aumento do diâmetro da fração dispersa e uma alteração

significativa de sua homogeneidade. Nota-se um crescimento gradual dos diâmetros das regiões de PP da superfície para o centro. A incompatibilidade dos materiais pode ter causado, após o reprocessamento na monorosca, a perda da estabilidade morfológica obtida inicialmente na dupla rosca. A diferença de diâmetros da parte externa para a interna pode estar relacionada com a diferença de resfriamento do centro do fio para sua superfície. Um resfriamento mais lento da região mais interna permite a segregação das fases e conseqüentemente o aumento de sua coalescência.

Na blenda 25/75, além da alteração drástica na estrutura das blendas obtidas na dupla rosca (ver fotos 4.2.b. e 4.4.b.), nota-se que a segregação das fases permitiu a obtenção de uma estrutura morfológica semelhante a apresentada por esta blenda quando foi processada numa monorosca Miotto (ver foto 4.5.).

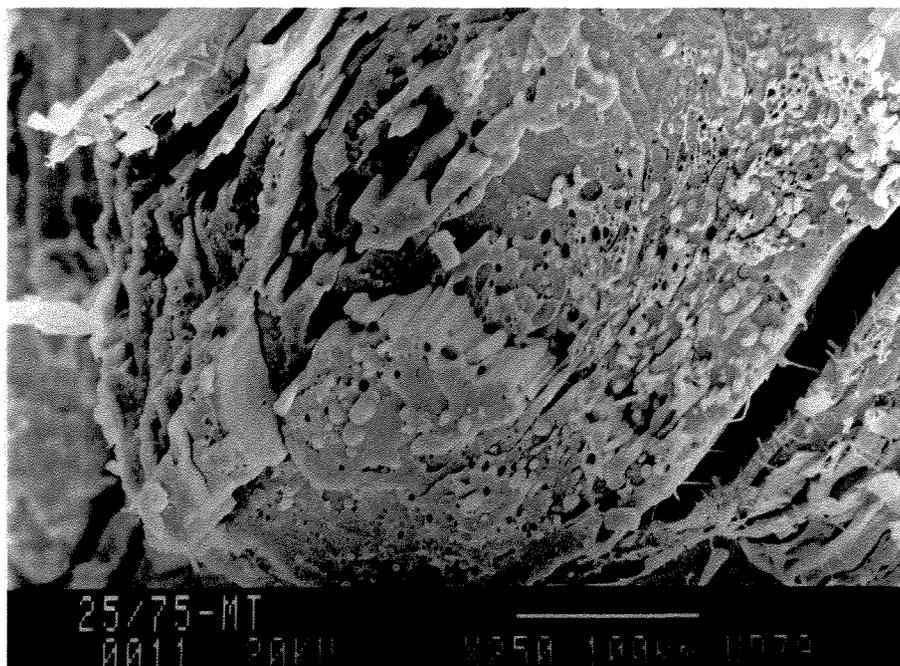


Foto 4.5. – Micrografias da SEM da superfície fraturada criogenicamente da blenda de PET/PP 25/75 sem compatibilizante processada numa monorosca Miotto.

Observa-se que em ambas as fotos aparecem estruturas na forma de camadas correspondentes provavelmente à forma lamelar característica do PP. Em ambas notam-se pequenas dispersões de PET numa forma fibrilar. A princípio pode-se concluir que extrusando a blenda 25/75 numa monorosca obteremos a mesma morfologia independente de haver ocorrido um processamento prévio, o que não foi observado na morfologia apresentada pela blenda 75/25 nas fotos 4.3.a. e 4.4.a..

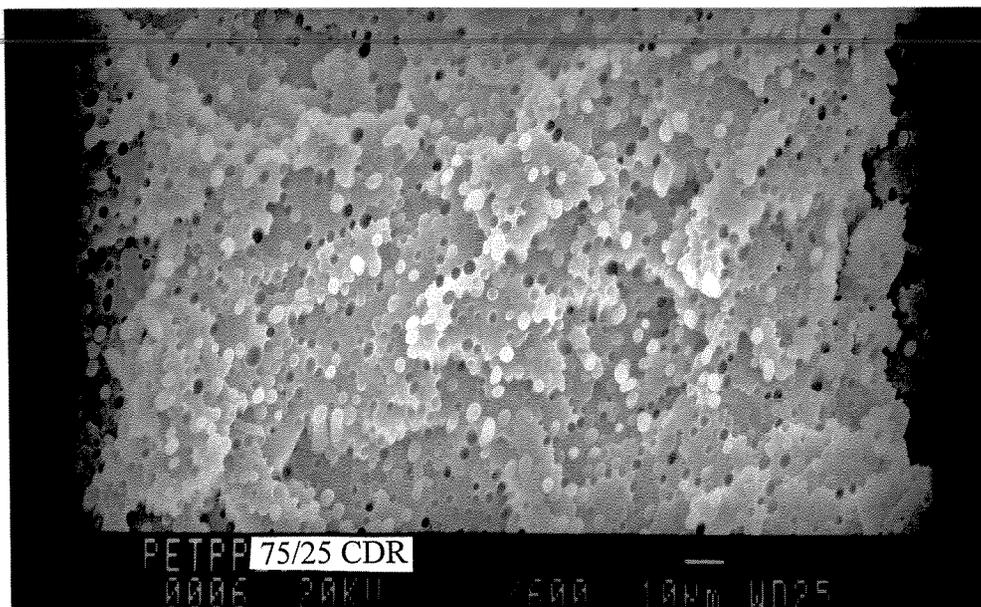
Dessa forma podemos concluir que o processamento dos materiais num determinado tipo de equipamento (extrusora monorosca) não necessariamente gera o mesmo tipo de estrutura morfológica, a qual depende do seu processamento anterior.

A estrutura morfológica de uma blenda sem compatibilizante após seu reprocessamento esta diretamente relacionado com sua composição.

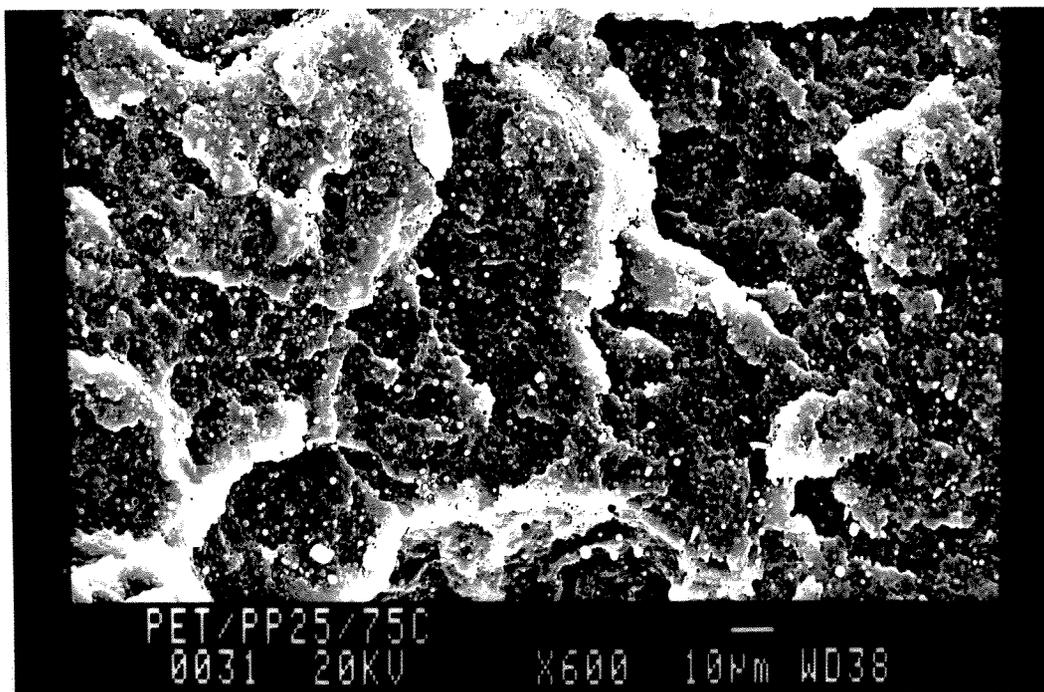
4.3.2.2. Blendas Com Compatibilizante

Comparando-se as fotos 4.6. (a.1), (a.2), (b.1.) e (b.2.) mostradas logo a seguir, e as alterações provocadas na refusão dos materiais mostradas na seção anterior, nota-se que a presença do compatibilizante nas blendas diminui significativamente o efeito do reprocessamento nas estruturas morfológicas dos materiais.

a. Morfologia das blendas PET/PP preparadas na dupla rosca ZSK 30 W 9/2

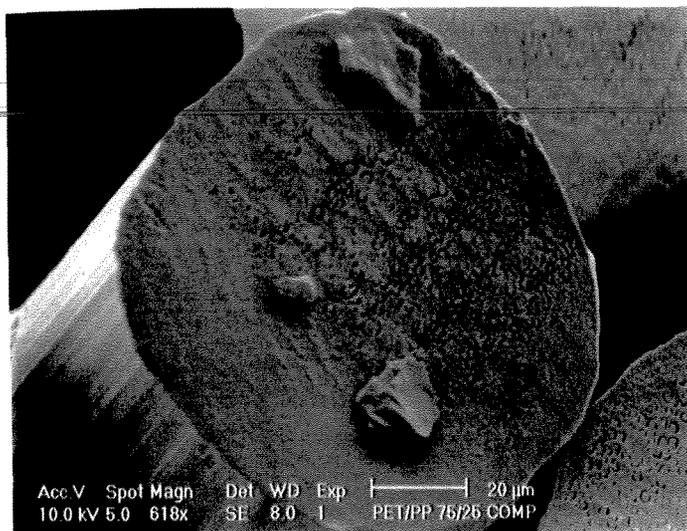


a.1. Blenda 75/25 com compatibilizante

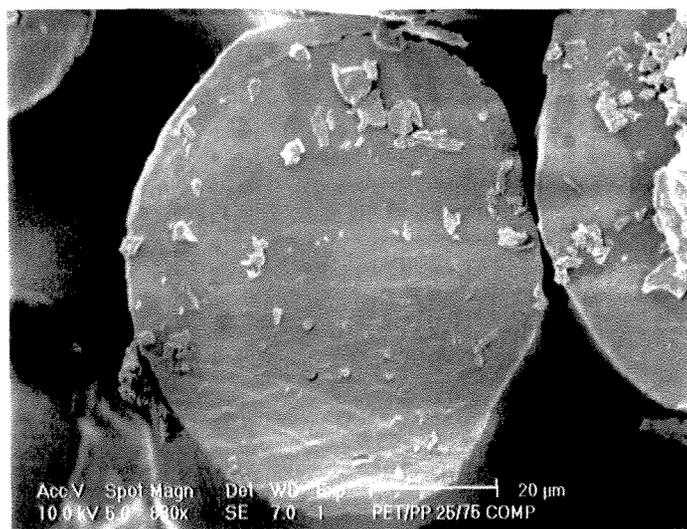


a.2. Blenda 25/75 com compatibilizante

b Fios produzidos na Plasticisers a partir das blendas produzidas na ZSK



b.1. Fios das blendas 75/25 com comp.



b.2. Fios das blendas 25/75 com comp.

Foto 4.6. – Micrografias da SEM das superfícies fraturadas ou cortadas (no caso dos fios) criogenicamente das blendas de PET/PP 75/25 e 25/75 com compatibilizante processadas: (a) dupla rosca ZSK 30 W 9/2 e (b) fios produzidos na Plasticisers a partir das blendas produzidas na ZSK.

Os fios da blenda 75/25 comp. (foto 4.6.b.1.) apresentam uma segregação entre as fases, porém o processo de coalescência não é evidente. O reprocessamento não afetou as estruturas formadas na dupla rosca, evitando o crescimento gradual da fase dispersa do centro para as extremidades, como visto na foto 4.3.b.1. do fio da blenda sem compatibilizante.

A presença do compatibilizante não permitiu que a blenda 25/75 apresentasse o comportamento que até então tinha apresentado em sua ausência. O corte em N₂ líquido do fio produzido com a blenda compatibilizada (foto 4.6.b.2.), apresentou uma superfície lisa sem segregação evidente entre as fases, nem a formação das estruturas na forma de camadas ocorridas na blenda sem compatibilizante.

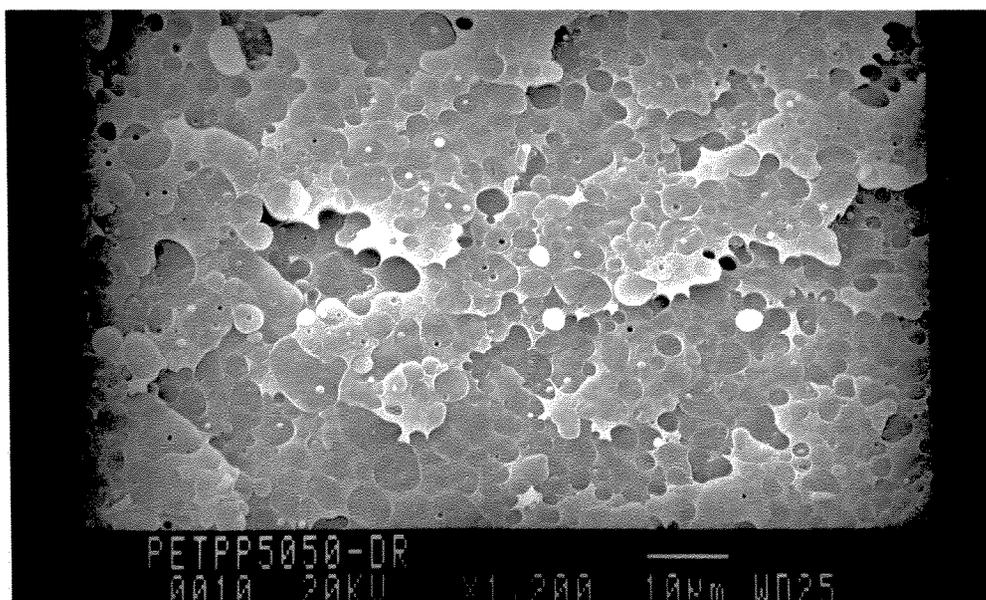
Pode-se concluir que o compatibilizante permitiu estabilizar as estruturas obtidas no primeiro processamento, as quais não foram alteradas pela refusão dos materiais blendados num processamento posterior. A presença do compatibilizante diminuiu as tensões interfaciais minimizando o efeito de repulsão entre os componentes da blenda. As estruturas iniciais geradas em sua confecção permaneceram inalteradas ou apresentaram uma menor variação da morfologia. Desta forma, a presença do compatibilizante permite assegurar as estruturas morfológicas ao longo de todo o processamento do material.

4.3.3. Comparação das Estruturas Morfológicas obtidas no Minimax Molder CS183 - MMX e na Extrusora Dupla Rosca

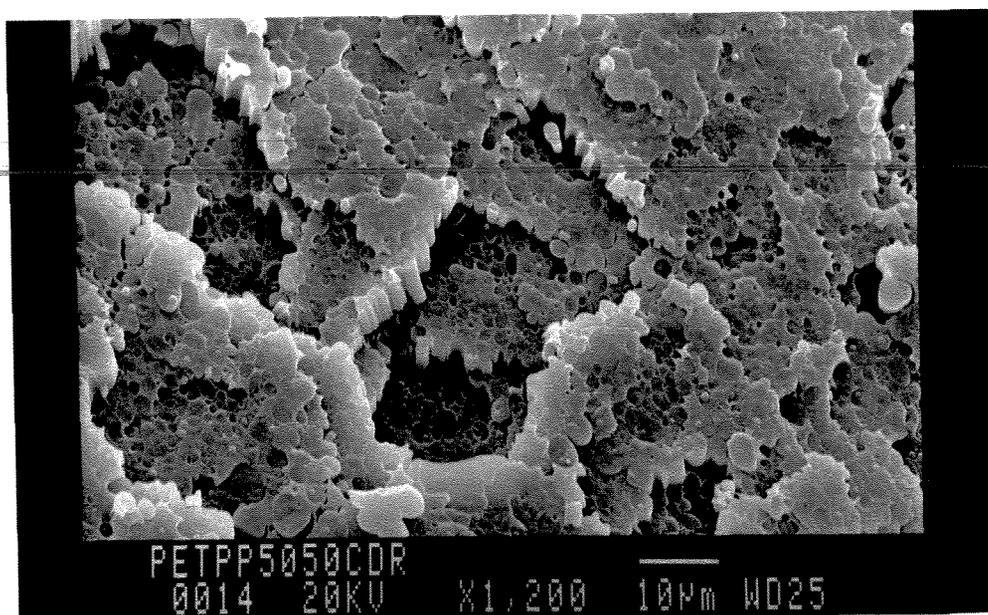
Kitaoka (18) estudou a blenda PET/PP e a influência do uso do PP-g-MA como compatibilizante. As blendas obtidas no Minimax Molder CS183-MMX demonstraram a eficiência de compatibilização dos materiais. Sundararaj et al. (39) citam que este equipamento não permite simular as condições de

mistura encontradas numa dupla rosca quando não ocorre reação *in situ* entre os materiais componentes da blenda.

A seguir mostram-se as estruturas morfológicas obtidas nas extrusões realizadas na dupla rosca ZSK. Analisam-se as blendas 50/50 com e sem compatibilizante (fotos 4.7. (a e b)) e 75/25 sem compatibilizante (foto 4.3.b.) produzidas na dupla rosca ZSK com as estruturas obtidas por Kitaoka (18) no Minimax das blendas 50/50 com e sem compatibilizante e a blenda 70/30 sem compatibilizante.



(a) PET/PP 50/50 sem comp.



(b) PET/PP 50/50 com comp.

Foto 4.7. – Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente das blendas de PET/PP sem e com compatibilizante processadas na dupla rosca ZSK: (a) PET/PP 50/50 sem comp.;(b) PET/PP 50/50 com comp..

O tipo de equipamento utilizado no processamento das blendas sem compatibilizante influencia a estrutura dos materiais. A homogeneização obtida na dupla rosca, em nosso trabalho, é melhor que a obtida por Kitaoka (18) no Minimax, quando se comparam as microscopias das blendas 50/50 e 75/25 com 70/30. Este fato foi observado nas duas composições analisadas, o que demonstra que o Minimax não consegue simular as condições de processamento de equipamentos semi industriais, na mistura de materiais sem envolver processos reativos. As diferenças observadas estão relacionadas às dimensões das fases dispersas e não ao tipo de morfologia. Sundararaj et al. (39) no trabalho por eles realizado chegaram a mesma conclusão.

Comparando-se as estruturas nas blendas 50/50 compatibilizadas obtidas em ambos equipamentos, observam-se diferenças. Nas amostras da dupla rosca observa-se uma estrutura fibrilar, provavelmente produzida pela orientação do PET estando o PP disperso entre estas estruturas, no entanto, o Minimax produziu uma fase dispersa com forma circular sem estruturas fibrilares, com uma matriz contínua e uma fase dispersa na forma de esferas de diferentes tamanhos. Segundo Sundararaj et al. (39) o tipo de resfriamento pode influenciar a morfologia em sistemas onde ocorre reação *in situ* no Minimax. Nos experimentos realizados por Kitaoka (18), o resfriamento das blendas ocorreu na bancada do laboratório, sendo que, na dupla rosca este foi realizado num tempo menor mediante imersão do material em um banho de água fria conjuntamente com um ventilador soprando ar diretamente na saída da matriz. Em função do tempo de resfriamento das blendas obtidas no Minimax ser maior, pode ter ocorrido um rearranjo das estruturas internas da blenda, concordando com as observações de Sundararaj et al. (39).

Conclui-se, portanto, que nos estudos realizados no Minimax devem observar-se cuidadosamente as condições de resfriamento usadas quando pretende-se transpor a escala dos resultados. Para o caso de blendas não reativas, o Minimax não gera estruturas exatamente iguais às obtidas em condições semi industriais. Ressalta-se que estes fatos não diminuem a validade de utilização do Minimax no estudo de novas blendas, devendo tomar-se em conta somente algumas limitações apresentadas por este equipamento na simulação de estruturas obtidas em nível semi industrial, tanto para os processos reativos como não reativos, conforme mostrado nos estudos realizados por Kitaoka (18).

4.4. Tingibilidade dos Fios

O tingimento é um procedimento de fundamental importância visando-se a aplicação de fios e fibras nos mais diversos segmentos da indústria têxtil. A penetração da molécula do corante está diretamente relacionada com a estrutura cristalina do polímero, que influencia a taxa de difusão do corante. A característica ácida ou básica do mesmo, a presença de grupos polares e a afinidade da matriz polimérica à molécula tingidora, assim como o tamanho desta, são outros dos fatores que influenciam no tingimento.

O PET caracteriza-se por sua capacidade de absorção de corantes extremamente baixa quando se utilizam sistemas convencionais de tingimento. O uso de compostos orgânicos que incham a fibra, possibilita a dispersão monomolecular do pigmento, acelerando sua penetração no interior da fibra. No caso do PP a dificuldade do ancoramento de tintas ocorre em função da estrutura apolar e da ausência de grupos funcionais reativos na sua cadeia linear. A produção de um copolímero com sítios polares, assim como a mistura de receptores de tinta antes da extrusão dos fios são algumas das soluções propostas para facilitar o tingimento deste material.

Os estudos aqui apresentados visaram determinar de uma forma qualitativa o comportamento das blendas no processo de tingimento em solução.

A foto 4.8. mostra os fios do teste de tingimento realizado seguindo-se os procedimentos citados no capítulo 3.

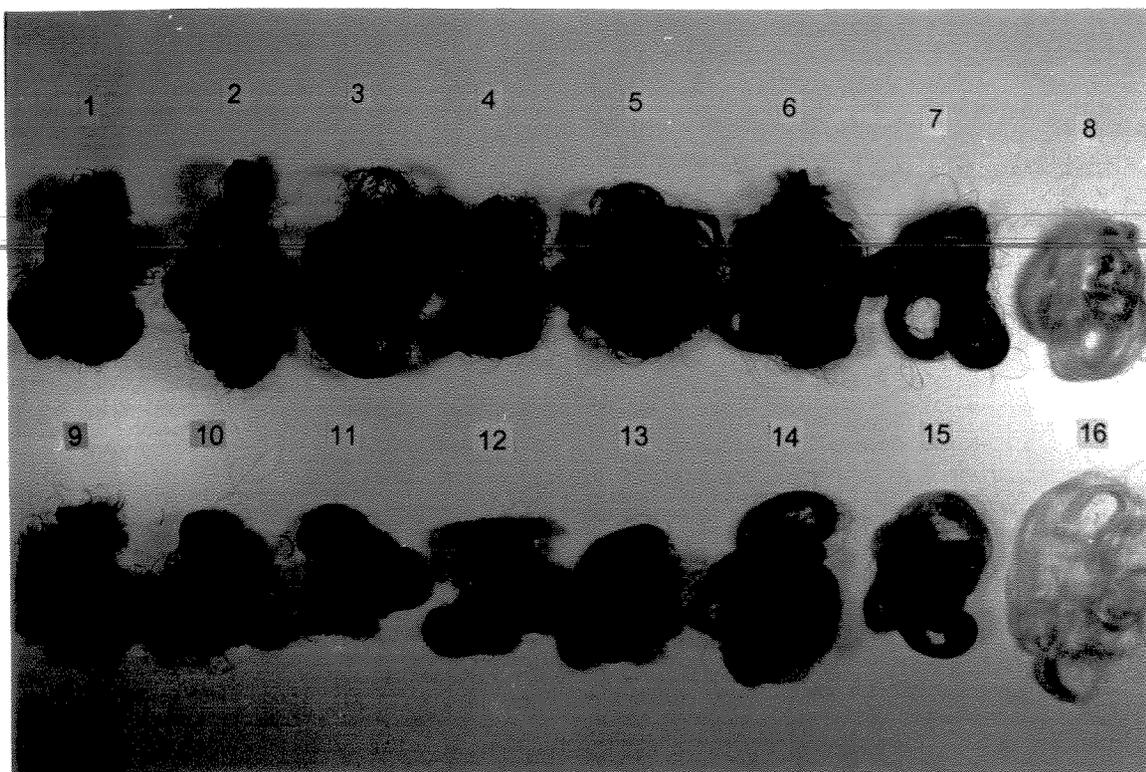


Foto 4.8. - Teste de tingimento com diferentes blendas de PET/PP com e sem compatibilizante, sem (1 a 8) e com (9 a 16) tratamento redutivo. (1 e 9) PET 100 %; (2 e 10) 75/25 comp.; (3 e 11) 75/25; (4 e 12) 50/50 comp. ; (5 e 13) 50/50; (6 e 14) 25/75 comp.; (7 e 15) 25/75 e (8 e 16) PP 100 %.

Os fios de PET 100% apresentaram um certo enrijecimento após o primeiro tingimento. O tratamento posterior com NaOH evidenciou novamente tal comportamento neles e também nos das blendas de 75/25 com e sem compatibilizante. O enrijecimento está relacionado com a cristalização das cadeias com baixo índice de orientação.

A alteração dos percentuais dos materiais nas blendas permitiu observar um gradual aumento da coloração azul a medida que aumentou-se o percentual do PET (ver foto 4.8.), o que já era esperado, visto que os procedimentos efetuados permitem o tingimento de fios e fibras deste material.

O tingimento uniforme obtido nos fios da blenda de 25/75 com e sem compatibilizante, mesmo após o tratamento redutivo, mostra que a

presença do PET em fios de PP pode possibilitar o tingimento destes usando-se a tecnologia de tingimento em solução. O desaparecimento da cor nos fios de PP 100% após o tratamento redutivo, revela a deposição superficial do corante, devido ao fato do tratamento redutivo retirar todas as moléculas de corante não incorporadas à estrutura interna dos fios. O PET presente na blenda alteraria o arranjo cristalino do PP, possibilitando a difusão de partículas do corante para o interior dos fios.

A presença do compatibilizante não provocou nenhuma alteração perceptível em níveis de tingimento em todas as blendas analisadas.

Observando-se os fios com maiores percentuais de PET, nota-se a formação de zonas brancas e azuis, sendo as azuis as de diâmetro maior (ver figura. 4.3.). Diâmetros maiores, correspondem a um menor estiramento com menor cristalização, explicando a coloração apresentada por essas zonas. O maior empacotamento das cadeias impede a penetração do corante na estrutura do material, determinando esse resultado.



Figura 4.3. - Desenho esquemático do perfil dos fios com maiores percentuais de PET. Zona preta representa região tingida de azul. Zona branca representa região não tingida.

A heterogeneidade da cor evidenciada no teste de tingimento confirma a redução da qualidade dos fios em função da baixa taxa de estiramento usada.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. - Conclusões

Analisou-se a influência do reprocessamento dos materiais, as alterações no processamento, na morfologia e nas características mecânicas quando da presença ou não do compatibilizante, comparou-se a condição de dispersão dos materiais no Minimax Molder CS183 MMX as obtidas em equipamentos semi-industriais nos fios e blendas de PET/PP com e sem compatibilizante.

O aumento do tempo de secagem do PP em atmosfera inerte à vácuo na faixa de 120 à 154 °C nas condições de realização dos testes, provocou um aumento do índice de fluidez indicando um processo de degradação do material.

A imiscibilidade da mistura PET/PP foi evidenciada pela microscopia eletrônica de varredura (SEM) e pela caracterização térmica (DSC). A segregação entre as fases, assim como, o tipo de superfície dos fios e blendas fraturadas mostraram a fraca interação dos materiais. Os termogramas não isotérmicos apresentaram a presença de três picos, demonstrando o acima citado.

O PET e o PP provocaram uma aceleração do processo de cristalização quando um na presença do outro. A redução da temperatura do pico de cristalização do PET na primeira fusão e o aumento da temperatura de cristalização do PP durante o resfriamento da blenda evidenciaram o processo de aceleração.

Nas análises térmicas o compatibilizante (PP-g-MA) retardou a cristalização do PP, indicando uma diminuição das tensões interfaciais

reduzindo as forças de repulsão entre os materiais. A redução dos percentuais de cristalização do PET pode ser causada pela formação do copolímero PET-g-PP mediante a reação do PET com o compatibilizante (PP-g-MA), demonstrando a eficiência deste como compatibilizante.

Os fios obtidos a partir das blendas de PET/PP mostraram a possibilidade de uso da mistura, mesmo ocorrendo um comprometimento da qualidade dos fios pelo uso de equipamentos não adequados à fiação do PET.

A presença do compatibilizante ocasionou uma melhoria no processamento dos materiais, favorecendo a orientação dos fios produzidos quando o PET participou em percentuais iguais ou superiores a 50% em peso, aumentando os valores das tensões suportadas pelos fios das blendas.

A composição da mistura PET/PP determinou sua maior ou menor estabilidade durante a refusão dos materiais. A presença do PET em maior proporção tende a apresentar uma estrutura mais estável, como observado nas fraturas das blendas e dos cortes dos fios dos materiais.

O compatibilizante nas blendas PET/PP estabiliza a morfologia dos materiais gerados inicialmente na dupla rosca e posteriormente refundidos para a produção dos fios, sendo a estabilidade morfológica independente das proporções dos materiais.

O equipamento de bancada Minimax mostrou-se eficiente no estudo de blendas, porém apresentou restrições na simulação das morfologias obtidas em equipamentos semi-industriais. O tempo de resfriamento das amostras influenciou a morfologia dos materiais onde ocorreu uma reação *in situ*. Os domínios da fase dispersa foram maiores aos obtidos nos equipamentos semi-industriais quando não houve um processo reativo entre os materiais da blenda estudada.

A presença do PET na matriz de PP, sem e com compatibilizante, permite o tingimento dos fios por corantes em solução. A coloração azulada obtida, mesmo após o tratamento redutivo nos fios da blenda PET/PP com composição de 25/75, mostrou um imenso campo de pesquisa a ser seguido.

O sistema PET/PP com PP-g-MA apresenta boas possibilidades de uso, sendo interessante na reciclagem desses materiais por poder vir a estabilizar as estruturas morfológica obtidas durante o primeiro processamento.

5.2. - Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos estudos realizados coloca-se a seguir algumas sugestões de temas nos quais possam desenvolver-se futuros trabalhos de pesquisa.

- Estudo do processo de degradação do PP quando da secagem à vácuo em atmosfera inerte.

Justificativa - A possibilidade de uso da blenda PET/PP tornou-se evidente ao longo dos trabalhos realizados no Depto. de Tecnologia de Polímeros. Sabe-se da necessidade de secar-se o PET antes de seu processamento como forma de evitar o processo de degradação deste material. Os resultados dos estudos realizados demonstraram a restrição de secar-se os materiais conjuntamente, porém estudos mais aprofundados tornam-se necessários. A manipulação em conjunto dos materiais facilitaria a aplicação industrial da blenda no que diz respeito ao procedimento de secagem da blenda.

- Estudo da permeabilidade através da blenda PET/PP compatibilizada com PP-g-MA

Justificativa - O PET e o PP são amplamente usados na indústria de embalagens, apresentando características de permeabilidade diferentes. O PET possui uma baixa permeabilidade ao oxigênio não oferecendo uma boa barreira ao vapor d'água. O PP caracteriza-se por um comportamento exatamente oposto ao do PET com relação a permeabilidade. Os bons resultados obtidos na compatibilização destes pelo uso do PP-g-MA, torna interessante o

estudo da permeabilidade da blenda por possibilitar a associação das características desses materiais.

- Estudo de fios da blenda PET/PP usando PP-g-MA como compatibilizante.

Justificativa - Os estudos apresentados nesta tese demonstraram a possibilidade de obtenção de fios destes materiais. A obtenção de fios de PET com maior elasticidade pela presença do PP, ou do aumento da tenacidade do PP pela presença do PET fornece alternativas interessantes para indústria nacional. Porém, torna-se necessário a ampliação dos estudos mencionados neste trabalho com relação a determinação das melhores condições para o processamento da blenda, estudando-se alterações em equipamentos que permitam melhorar a qualidade dos fios obtidos.

- Estudo de fios e filmes da blenda PET/PP usando o SEBS-g-MA como compatibilizante

Justificativa - Ao longo dos últimos anos diversos trabalhos demonstraram a eficiência do SEBS-g-MA na compatibilização de blendas de PET com poliolefinas, entre elas o PP. Em função dos bons resultados alcançados nas aplicações testadas da blenda PET/PP compatibilizada, torna-se interessante efetuar-se novos estudos usando-se um novo compatibilizante.

- Estudo do tingimento de fios da blenda PET/PP

Justificativa - O PP caracteriza-se pela dificuldade do ancoramento de corantes em função da sua estrutura apolar e da ausência de grupos funcionais reativos na sua cadeia linear. Normalmente o tingimento de fios de PP realiza-se mediante adição de "master batch" durante a fusão do material. Os testes realizados nesta tese mostraram a possibilidade de tingir-se estes fios com corantes em solução. Um estudo comparativo entre o tingimento em solução ou durante a fusão destes materiais avaliando-se os fenômenos envolvidos pode representar um amplo campo de pesquisa a ser seguido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Xanthos, M. Interfacial agents for multiphase polymer systems: recent advances. *Polymer Eng. Sci.*, **28 (21)**, 1392-1400 (1988).
2. Liu, N.C.; Baker, W.E. Reactive polymers for blend compatibilization. *Adv. Polym. Technology*, **11 (4)**, 249-262 (1992).
3. Paul, D.R.; Newman, S. **Polymer Blends**, vol. 1, Academic Press Inc., Orlando, USA (1978).
4. Utracki, L.A. **Polymer Alloys and Blends**. C. H. Beck'sche Buchdruckerei, Nördlingen, Munich, Alemanha (1990).
5. Utracki, L.A. Polymer alloys and blends. State of the art. *Polym. Networks Blends*, **1(2)**, 61-69 (1991).
6. Gróf, I.; Durcová, O.; Jambrich, M. Influence of an interfacial agent on the structure of Polypropylene-Polyamide fibres. *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 22 - 28 (1992).
7. Dagli, S.S.; Kamdar, K.M. Kinetic studies and process analysis of the reactive compatibilization of Nylon 6 / Polypropylene blends. *Polym. Eng. Sci.*, **34 (23)**, 1720-1730, (1994).
8. Gravalos, K.G.; Kallitsis, J.K.; Kalfoglou, N.K. *In situ* compatibilization of Poly(ethylene terephthalate) / Poly(ethylene-co-ethyl acrylate) blends. *Polymer*, **36(7)**, 1393-1399 (1995).
9. Kalfoglou, N.K., Skafidas, D.S.; Kallitsis, J.K.; Lambert, J.C.; Van der Satappen, L. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET / HDPE blends. *Polymer*, **36 (23)**, 4453-4462 (1995).

10. Xanthos, M.; Young, M.W.; Biesenberger, J.A. Polypropylene / Polyethylene terephthalate blends compatibilized through functionalization. *Polymer Eng. Sci.*, **30 (6)**, 355-365 (1990).

11. Dagli, S.S.; Kamdar, K.M. Effect of component addition protocol on the reactive compatibilization of HDPE/ PET blends. *Polym. Eng. Sci.*, **34 (23)**, 1709-1719 (1994).
12. Gróf, I., Durcová, O.; Marcincin, A. Structure of fibres prepared from Polypropylene-Polycaproamide mixture. *Acta Polymerica*, **40 (5)**, 344 - 348 (1989).
13. Willis, J.M., Favis, B.D.; Lavallée, C. The influence of interfacial interactions on the morphology and thermal properties of binary polymer blends. *J. Materials Sci.*, **28**, 1749-1757 (1993).
14. Duvall, J.; Sellitti, C.; Myres, C.; Hiltner, A.; Baer, E. Effect of compatibilization on the properties of Polypropylene / Polyamide-66 (75/25 Wt / Wt) blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 195-206 (1994).
15. Suman, R.E. A relógia dos polímeros para leigos e iniciantes. *Plásticos Modernos*, 28-36, outubro (1987).
16. Utracki, L.A.; Sammut, P. Rheological response of Polyamide-Polypropylene blends. Part I: shear flow. *Polym. Networks Blends*, **2 (1)**, 23-39 (1992).
17. Sun, Y., Hu, G. Lambla, M.; Kotlar, H.K. *In situ* compatibilization of Polypropylene and Poly(butylene terephthalate) polymer blend by one-step reactive extrusion. *Polymer*, **37 (18)**, 4119-4127 (1996).
18. Kitaoka, R. "Efeito do Uso de Compatibilizante e do Tempo de Processamento sobre as Propriedades, Térmicas, Morfológicas, Reológicas e Mecânicas da Blenda PET/PP". Campinas, Univ. Est. de Campinas, 1997 (tese de mestrado).

19. Nishio, T., Suzuki, Y., Kojima, K.; Kakugo, M. Morphology of Maleic Anhydride grafted Polypropylene and Polyamide alloy produced by reactive processing. *J. Polymer Engineering*, **10 (1-3)**, 124-149 (1991).
20. Yeh, J.T., Fan-Ching, C.C.; Cho, M.F. Effects of compatibilizer precursors on the barrier properties and morphology of Polyethylene / Polyamide blends. *Polymer Bull.*, **35**, 371-378 (1995).
21. Gopalakrishnan, R. Schultz, J.M.; Gohil, R.M. Effect of blend rheology on the transport property of oriented Poly(ethylene terephthalate) blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 1749-1759 (1995).
22. Bu, W.; He, J. The effect of mixing time on the morphology of immiscible polymer blends. *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1445-1456 (1996).
23. Kamal, M.R.; Lai-Fook, R.; Demarquette, N.R. Interfacial tension in polymer melts. Part II: effects of temperature and molecular weight on interfacial tension. *Polymer Eng. Sci.*, **34 (24)**, 1834-1839 (1994).
24. Anastasiadis, S. H.; Gancarz, I.; Kobersteine, J.T. Interfacial tension of immiscible polymer blends: temperature and molecular weight dependence. *Macromolecules*, **21**, 2980-2987 (1988).
25. Demarquette, N.R. ; Kamal, M.R. Interfacial tension in polymer melts. I: an improved pendant drop apparatus. *Polymer Eng. Sci.*, **34 (24)**, 1823-1833 (1994).
26. Ihm, D.J.; White, J.L. Interfacial tension of Polyethylene / Polyethylene terephthalate with various compatibilizing agents. *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1-7 (1996).
27. Kitaoka, R.; Kiang, C.T. Influência do tempo de processamento e do uso de compatibilizante sobre as propriedades térmicas e morfológicas da blenda PET / PP. In: Anais 3º Congresso Brasileiro de Polímeros, Rio de Janeiro, R.J. , 871- 874 (1995).

28. Tang, T.; Huang, B. Interfacial behaviour of compatibilizers in polymer blends. *Polymer*, **35** (2), 281-285 (1994).
29. Farrow, G; Ward, I.M. Crystallinity in Poly(ethylene terephthalate): a comparison of X-ray, infrared and density measurements. *Polymer*, **1**, 330-339 (1960).
30. Shingankuli, V.L.; Jog, J.P.; Nadkarni, V.M. Thermal and crystallization behavior of engineering polyblends. I. Glass reinforced Polyphenylene sulfide with Polyethylene terephthalate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 335-351 (1988).
31. Bartczak, Z.; Galeski, A. e Martuscelli, E. Spherulite growth in Isotactic Polypropylene based blends: energy and morphological considerations. *Polym. Eng. Sci.*, **24** (15), 1155-1165 (1984).
32. Nadkarni, V.M.; Schingankuli, V.L.; Jog, J.P. Effect of blending on the crystallization behaviour of PET. *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 339-351 (1992).
33. Duvall, J.; Sellitti, C.; Myres, C.; Hiltner, A.; Baer, E. Interfacial effects produced by crystallization of Polypropylene with Polypropylene-*g*-Maleic Anhydride compatibilizers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 207-216 (1994).
34. Joshi, M.; Misra, A.; Maiti, S.N. Polybutylene terephthalate / High Density Polyethylene alloys. I. Morphological studies. *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 311-328 (1991).
35. Park, S.J.; Kim, B.K.; Jeong, H.M. Morphological, thermal and rheological properties of the blends Polypropylene/Nylon-6, Polypropylene/Nylon-6/(Maleic Anhydride-*g*-Polypropylene) and (Maleic Anhydride-*g*-Polypropylene)/Nylon-6. *Eur. Polym. J.*, **26** (2), 131-136 (1990).

36. Mitra, D.; Misra, A. Study on the effect of Dibenzylidene Sorbitol as a nucleating agent on the crystallization and morphology of Poly (ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 387-402 (1988).

37. Wilfong, D.L.; Hiltner, A.; Baer, E. Toughening of polyester resins through blending with polyolefins. *J. Mater. Sci.*, **21**, 2014-2026 (1986).
38. González-Núñez, R, De Kee, D.; Favis, B.D. The influence of coalescence on the morphology of the minor phase in melt-drawn Polyamide-6 / HDPE blends. *Polymer*, **37 (21)**, 4689-4693 (1996).
39. Sundararaj, U.; Maosko, C.W.; Nakajama, A.; Inoue, T. Milligrams to kilograms: an evaluation of mixers for reactive polymer blending. *Polym. Eng. Sci.* **35**, 100-114, (1995).
40. Abo El Maaty, M.I., Bassett, D.C., Olley, R.H., Dobb, M.G., Tomka, J.G.; Wang, I.C. On the formation of defects in drawn Polypropylene fibres. *Polymer*, **37 (2)**, 213-218 (1996).
41. Rudin, A.; Loucks, D.A.; Goldwasser, J.M. Oriented monofilaments from blends of Poly (ethylene terephthalate) and Polypropylene. *Polym. Eng. Sci.*, **20 (11)**, 741-746 (1980).
42. Deopura, B.L. Fibers from Blends of Polymers - A Review. *Textile Machinery Accessories & Stores*, 21-24, novembro-dezembro (1984).
43. Mishra, S.P. Developments in MMF Production Part IV: Fibers from polymer blends. *Asian Textile J.*, 33-36, janeiro (1995).
44. Bataille, P.; Boissé, S. ;Schreiber, H.P., Mechanical properties and permeability of Polypropylene and Poly(ethylene terephthalate) mixtures. *Polym. Eng. Sci.*, **27(9)**, 622-628 (1987).

45. Basu, S.; Kalee, D.D. Processing of High Density Polyethylene and Poly(ethylene terephthalate) Blends. *Macromol. Symp.*, **118**, 329-334 (1997).
46. Kim, S., Park, C.E., An, J.H., Lee, D.; Kim, J. The effect of Functional Group Content on Poly(ethylene terephthalate)/High Density Polyethylene Blends Compatibilized with Poly(ethylene-co-acrylic acid). *Polymer Journal*, **29 (3)**, 274-278 (1997).
47. Kalfoglou, N.K., Skafidas, D.S.; Sotiropoulou, D. Compatibilization of Blends of Poly(ethylene terephthalate) and Linear Low Density Polyethylene with ionomer of Poly(ethylene-co-methacrylic acid)., *Polymer*, **35 (17)**, 3624- 3630 (1994).
48. Santos, D. G.; Kiang, C.T. Influencia do reprocessamento na morfologia de uma blenda PET/PP com e sem compatibilizante. In: Anais 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador, B.A., 28 de set - 03 de out (1997).
49. Lepers, J., Favis, B.D.; Tabar, R.J. The relative role of coalescence and interfacial tension in controlling dispersed phase size reduction during the compatibilization of Polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci. part: B Polymer physics*, **35**, 2271-2280 (1997).
50. Spreeuwens, N.R.; van de Pol, G.M.W., AP-28, a polymer blend of Polypropylene and Polyethylene terphthalate that offends the rules. *Plastics and Rubber Processing and Applications*, **11(3)**, 159-166 (1989).
51. Reinsch, V.E.; Rebenfeld, L.; Crystallization processes in Poly (ethylene terephthalate) as modified by polymer additives and fiber reinforcement. *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 649-662 (1994).
52. Moon, H.; Ryoo, B.; Park, J. Concurrent crystallization in Polypropylene/Nylon-6-blends using Maleic Anhydride grafted

- Polypropylene as a compatibilizing agent. *J.Polym. Sci.,Part B*, **32**, 1427-1435 (1994).
53. Curry, J.; Kiani, A. Compounding recycled PET into impact-resistant plastic. *Plastic Engineering*, novembro, 37-39 (1990).
54. Müller, A.J.; Feijoo, J.L.; Alvarez, M.E.; Febles, A.C. The calorimetric and mechanical properties of virgin and recycled Poly (ethylene terephthalate) from beverage bottles. *Polym. Eng. Sci.* **27 (11)**, 796-803 (1987).
55. Gaylord, N.; Mishra, M.K. Nondegradative reaction of Maleic Anhydride and molten Polypropylene in the presence of peroxides. *J.Polym. Sci.: Polym. Letters Edition*, **21**, 23-30 (1983).
56. Hu, Guo-Hua; Flat J.J.; Lambla, M. Exchange and free radical grafting reaction in reactive extrusion. *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **75**, 137-157 (1993).