

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE EXTRUSÃO REATIVA E SUAS INFLUÊNCIAS NA
COMPATIBILIZAÇÃO E PROPRIEDADES DA MISTURA POLI(TEREFTALATO
DE ETILENO)(PET)/POLICARBONATO(PC).**

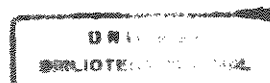
Autor: Mirela Vanin

Orientador: Prof. Dr. Chang Tien Kiang

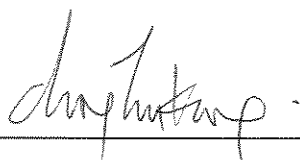
Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos
para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Julho de 1998

Campinas - SP



Dissertação defendida e aprovada em 17 de julho de 1998, pela banca examinadora constituída pelos professores e doutores:

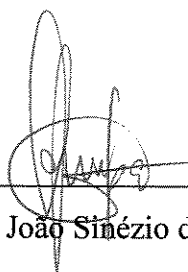


Prof. Dr. Chang Tien Kiang

Orientador



Prof.a. Dra. Eliana Aparecida de Rezende Duek



Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Eng. Mirela Vanin e aprovada pela Comissão Julgadora no dia 17 de julho de 1998.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Chang Tien Kiang', is written above a horizontal line.

Prof. Dr. Chang Tien Kiang

Orientador

“Cumpre os deveres que te cabem e receberás os direitos que te esperam. Fazei corretamente o que te pede o dia de hoje e não precisarás repetir a experiência amanhã.”
(Emmanuel)

Aos meus pais Gabriele e Neiva
Aos meus irmãos Celso e Marcelo
Ao meu esposo Heron
A todos aqueles que me são próximos
Com muito amor, carinho e gratidão.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho se deve à contribuição, apoio e cooperação de várias pessoas e instituições, sem os quais dificilmente teria chegado ao fim. Gostaria, então de agradecer e expressar minha amizade:

- Ao Prof. Dr. Chang Tien Kiang, pela paciência e orientação recebida durante todo o período de realização deste trabalho.

- Aos professores e funcionários da FEQ, que em algum momento contribuíram com a realização deste trabalho.

- Aos colegas do Departamento de Tecnologia de Polímeros, pelo apoio e incentivo.

- À Prof.a. Dra. Eliana Aparecida de Rezende Duek, da Faculdade de Engenharia Mecânica pela ajuda na realização das análises de DMA.

- À Rita, do Departamento de Materiais, da Faculdade de Engenharia Mecânica, pela análise de SEM.

- À Valéria pela análise de FT-IR, e ao Eduardo pela análise de SEM, do Centro de Pesquisas de Paulínia (Rhodia - Ster S.A.).

- À Rhodia - Ster S.A. de Poços de Caldas - MG, pela análise de Viscosidade Intrínseca, pela confecção da mistura PET/PC em escala piloto e confecção das garrafas por injeção/sopro.

- Ao SENAI, São Bernardo do Campo - SP, pela confecção das garrafas por extrusão/sopro.

- À Policarbonatos do Brasil pelo fornecimento do Policarbonato (PC).

- À Rhodia -Ster S.A. pelo fornecimento do poli(tereftalato de etileno) (PET).

- Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudo e suporte financeiro para conclusão deste trabalho.

- Aos meus pais Gabriele e Neiva pelo incentivo, amor, carinho e exemplo de perseverança na conquista de objetivos.

- Ao meu esposo Heron pelo amor, incentivo, paciência e apoio em todos os momentos.

- À todos que de alguma forma colaboraram pelo sucesso deste trabalho.

RESUMO

O estudo de misturas poliméricas têm crescido bastante devido à possibilidade de se obter materiais de alta performance. Muitos são os estudos sobre a mistura Poli(tereftalato de etileno)(PET)/Policarbonato(PC) , donde se tem que, esta mistura é termodinamicamente imiscível, mas com possibilidade de se conseguir compatibilizar os polímeros quando misturados no estado fundido, devido a ocorrência de reações de transesterificação. Além disso, a eficiência destas reações podem ser influenciadas pelos parâmetros de processamento.

Este trabalho visa o estudo da mistura PET/PC, objetivando combinar a alta resistência térmica e mecânica do PC, com a grande utilidade do PET como polímero de engenharia. As amostras da mistura PET/PC foram confeccionadas por extrusão reativa no estado fundido, variando parâmetros de processamento como: tempo total de processamento e de cisalhamento, concentração de componentes de mistura, emprego e concentração de catalisador e reprocessamento, no equipamento Mini Max Molder e em extrusora dupla rosca.

As amostras obtidas foram caracterizadas por: Viscosidade intrínseca, notando-se a possível ocorrência de reações de degradação no emprego de catalisador; Microscopia Eletrônica de Varredura, verificando-se que o aumento do tempo total de processo e do cisalhamento contribuíram para melhorar a dispersão das fases; Infravermelho por Transformada de Fourier, donde verificou-se que a eficiência das reações de transesterificação foi aumentada com o aumento do tempo de processo e de cisalhamento; e análise mecânica, por Análise Dinâmico Mecânica que permitiu observar tendência à miscibilidade da mistura PET/PC devido ao aparecimento de uma única T_g , na análise dos resultados.

Palavras Chaves: Poli(tereftalato de etileno), Policarbonato, misturas poliméricas, processamento, transesterificação, compatibilidade, morfologia.

ABSTRACT

The studies on polymeric mixtures increased considerably due to the possibilities of obtaining high performance materials. Many of them are about the Poly(ethylene terephthalate) (PET)/ Polycarbonate (PC) mixture, which is thermodynamically immiscible, but potentially compatible when the polymers are mixed in the molten state due to transesterification reactions. Besides, the efficiency of these reactions can be influenced by the processing parameters.

This study is aimed at studying PET/PC mixture by combining the PC high mechanical and thermal resistance and the usefulness of PET as an engineering polymer. The PET/PC mixture samples were obtained by reactive extrusion in the molten state, varying processing parameters such as: total processing time, shearing time, concentration of the mixture components, utilization of a catalyzer, catalyzer concentration and reprocessing in a Mini Max Molder equipment, as well as varying screw speed in a twin-screw co-rotating extruder.

The samples obtained were characterized by: intrinsic viscosity, observing the possible degradation reactions in the utilization of the catalyzer; Scanning Electron Microscopy, verifying if the increase in the processing and shearing time contributed to improve the phase dispersion; Fourier Transformed Infrared analysis was utilized to confirm the efficiency of the transesterification reactions due to the increase in the process time and shearing time; Dynamic Mechanical Analysis showed that the PET/PC mixtures were compatibilized with the appearance of a single Tg.

Keywords: Poly(ethylene terephthalate), Polycarbonate, polymeric mixtures, processing, transesterification, compatibility, morphology.

NOMENCLATURA

A	– absorbância	(%)
A	– área da secção transversal da amostra	(m ²)
B	– densidade da energia de mistura	
D	– gradiente de cisalhamento	(s ⁻¹)
DMA	– análise dinâmico mecânica	
DPC	– difenil carbonato	
DSC	– calorimetria diferencial de varredura	
E''	– módulo dinâmico de perda (viscoso)	(N/m ²)
E'	– módulo dinâmico de estocagem (elástico)	(N/m ²)
FT-IR	– infra vermelho por transformada de Fourier	
ΔG _m	– variação de energia livre de Gibbs de mistura	(J/mol)
ΔH _m	– variação de entalpia de mistura	(J/mol)
HIQ	– poli(p-oxibenzoato-co-p-fenilenoisofalato)	
IPN	– rede polimérica interpenetrante	
IR	– infra vermelho	
K	– constante da relação de Mark-Houwink-Sakurada	
L	– comprimento	(m)
M _n	– massa molecular médio numérico	(g/mol)
NMR-H ¹	– ressonância magnética nuclear de prótons	
PBT	– poli(tereftalato de butileno)	
PC	– policarbonato	
PEOP	– poli(ortoftalato de etileno)	
PES	– polietersulfona	
PET	– poli(tereftelato de etileno)	
PP	– polipropileno	
PS	– poliestireno	
PVF ₂	– poli(fluoreto de vinilideno)	
R	– constante universal dos gases	
R _r	– raio do disco superior	(cm)
SEM	– microscopia eletrônica de varredura	
ΔS _m	– variação de entropia de mistura	(J/molK)

- T – temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
- T_g – temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
- Ti – titânio
- Ti(OBu)₄ ou TBOT - tetrabutílorotitanato
- TMA – análise termomecânica
- V - volume do sistema (m^3)
- V_r - volume de referência (m^3)
- W – fração em peso do polímero
- a – constante
- h – altura (mm)
- c – comprimento (mm)
- d – densidade (g/cm^3)
- l – espessura (mm)
- r - taxa de transesterificação
- t₀ – tempo de escoamento do solvente (s)
- t – tempo de escoamento da solução (s)
- v – volume ($\text{cm}^3, \text{l}, \mu\text{l}$)
- x_i - grau de polimerização de espécies i
- [η] – viscosidade intrínseca (dl/g)
- λ - razão de viscosidade
- γ - tensão interfacial (mN/m)
- η_d - viscosidade da fase dispersada ($\text{N.s}/\text{m}^2$)
- η_m - viscosidade da matriz ($\text{N.s}/\text{m}^2$)
- χ_{12} - parâmetro de interação polímero-polímero de Flory-Huggins
- ϕ_i - fração volumétrica do componente i
- α - temperatura de transição principal ($^{\circ}\text{C}$)
- β - temperatura de transição secundária ($^{\circ}\text{C}$)
- tan δ - fator dissipação, “damping”
- σ - tensão exercida no corpo de prova (N/m^2)
- ε - deformação (%)
- Ω - velocidade de rotação (rpm)

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
NOMENCLATURA.....	iii
<u>1 INTRODUÇÃO</u>	02
<u>2 OBJETIVO</u>	05
2.1 OBJETIVO GLOBAL	05
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	05
<u>3 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO</u>	08
<u>4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	10
4.1 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET	10
4.2 POLICARBONATO	11
4.3 CATALISADOR-TITANATO DE TRIETANOLAMINA	12
4.4 MISTURAS POLIMÉRICAS	12
4.4.1 Extrusora dupla rosca	13
4.5 MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE DAS MISTURAS	14

4.6 TERMODINÂMICA DA MISCIBILIDADE DA MISTURA.....	15
4.7 REAÇÕES DA MISTURA PET/PC.....	17
4.7.1 Reações de transesterificação.....	20
4.8 MORFOLOGIA DA MISTURA.....	22
4.9 ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO.....	25
4.10 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA).....	28
4.11 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA–DSC.....	32
<u>5 MATERIAIS E MÉTODOS.....</u>	34
5.1 MATERIAIS.....	34
5.1.1 Poli(tereftalato de etileno) - PET.....	34
5.1.2 Policarbonato - PC.....	34
5.1.3 Catalisador.....	35
5.1.4 Equipamentos.....	36
5.2 MÉTODOS.....	36
5.2.1 Confeção da mistura utilizando o Misturador Mini Max Molder CS183MMX.....	36
5.2.2 Extrusora Dupla Rosca WP-ZSK30.....	44
5.2.3 Reação de pós-condensação no estado sólido.....	44
5.2.4 Aplicação – Confeção das garrafas da mistura PET/PC.....	45
5.2.4.1 Garrafas confeccionadas por extrusão/sopro.....	45
5.2.4.2 Garrafas confeccionadas por injeção/sopro.....	46

5.3 CARACTERIZAÇÃO	46
5.3.1 Química – Viscosidade Intrínseca	46
5.3.2 Morfológica - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	47
5.3.1.1 Procedimento experimental	47
5.3.3 Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	47
5.3.3.1 Procedimento experimental	48
5.3.4 Espectroscopia no Infravermelho – Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	48
5.3.4.1 Procedimento experimental	49
 <u>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES</u>	51
 6.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA – ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA	52
 6.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA – SEM	54
6.2.1 Influência do tempo total de processo na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder	54
6.2.2 Influência do tempo de cisalhamento na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder	56
6.2.3 Influência da rotação da rosca cisalhante na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada na extrusora dupla rosca	58
6.2.4 Influência da concentração dos componentes PET e PC na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder	58
6.2.5 Influência do emprego de catalisador Titanato de Trietanolamina na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder	61
6.2.6 Influência da concentração de catalisador empregado na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder	64

6.2.7 Influência do reproprocessamento na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder.....	67
6.2.8 Influência da reação de pós-condensação no estado sólido, na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder.....	67
6.3 CARACTERIZAÇÃO POR INFRAVERMELHO – (FT-IR).....	73
6.3.1 Influência do tempo total de processo nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder.....	74
6.3.2 Influência do tempo de cisalhamento nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder.....	74
6.3.3 Influência da rotação da rosca cisalhante nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada na extrusora dupla rosca.....	75
6.3.4 Influência da concentração dos componentes PET e PC nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder.....	76
6.3.5 Influência do emprego de catalisador Titanato de Trietanolamina nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder.....	76
6.3.6 Influência da concentração de catalisador Titanato de Trietanolamina nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder.....	77
6.3.7 Influência do reproprocessamento nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder.....	78
6.3.8 Influência da reação de pós-condensação nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder e extrusora dupla rosca.....	79
6.3.9 Influência do tipo de processo, de obtenção de garrafas, nas reações de transesterificação da mistura PET/PC.....	80

6.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA – (DMA)	82
<u>7 CONCLUSÕES</u>	86
<u>8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</u>	89
<u>9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	91

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos vinte e cinco anos, tem havido um crescente interesse pela pesquisa e produção de materiais a partir da modificação ou mistura de polímeros já existentes, juntamente com uma diminuição na produção de novos polímeros (SIMIELLI 1995).

O interesse pelo estudo de novos materiais poliméricos feitos a partir da mistura de polímeros já conhecidos, veio da necessidade de se obter materiais com melhores propriedades térmicas, mecânicas, elétricas e químicas, para serem utilizados em aplicações de engenharia (KITAOKA 1996).

Pode-se dizer que as razões da combinação de polímeros para a obtenção de misturas são:

- obter misturas de alta performance através da interação sinérgica de polímeros;
- obtenção de materiais com propriedades específicas;
- confecção de materiais de alta performance, através da combinação das melhores propriedades de polímeros já conhecidos;
- melhorar e facilitar a processabilidade do polímero;
- manter ou melhorar a performance dos polímeros de engenharia, em misturas com polímeros de menor custo (UTRACKI 1989).

Para se obter sucesso na produção de uma mistura de dois polímeros, deve-se primeiro, selecionar os polímeros a serem misturados, fazendo uma análise criteriosa e detalhada das propriedades dos seus componentes, tendo em mente as propriedades desejadas. Existe preferência por materiais imiscíveis, pois há maior possibilidade de combinação das suas propriedades. A combinação de materiais imiscíveis, polímero polar com polímero apolar, é complicada, pois, tem-se como resultado um sistema heterogêneo e/ou multifásico. A formação de fases ocorre devido a existência de uma grande tensão interfacial entre as macromoléculas destes polímeros, dificultando assim, a dispersão das mesmas. Para solucionar este problema, pode-se utilizar um terceiro material: um compatibilizante, cujo papel é diminuir a tensão interfacial entre os polímeros e promover interações específicas, tais como: pontes de hidrogênio, ligações covalentes, dentre outras. Existe ainda, a possibilidade de se conseguir compatibilização durante a mistura no estado fundido, pois, alguns materiais reagem entre si através de reações específicas, como por exemplo: reações de transesterificação. Com a compatibilização dos polímeros, ocorre diminuição da fase segregada e maior homogeneização do sistema, conseguindo assim uma mistura com melhores propriedades (UTRACKI 1989).

Trabalhos com misturas poliméricas de Policarbonato e Poliéster Termoplástico, vêm sendo desenvolvidas desde 1978, pela GE-Europa, com a finalidade de atender uma solicitação da Ford-Europa, que necessitava de um material que pudesse ser usado na fabricação de pára-choques, pintados ou não e sem reforço metálico. Em 1983, surgiu a resina Xenoy, combinação entre PC e PBT ou PET, por homologação dos laboratórios da Ford-Alemanha. Atualmente, mais de 20 tipos desta mistura vem sendo produzidas e despertando interesse em outras áreas do mercado, como naval, aeronáutico e eletro-eletrônico (SIMIELLI 1995).

Os polímeros PET e PC são termodinamicamente imiscíveis, formando sistema heterogêneo, multifásico. Porém, com a possibilidade de ocorrer reações químicas no estado fundido. Tais reações, promovem maior interação entre os polímeros tornando-os parcialmente miscíveis. As reações que ocorrem, são as reações de transesterificação entre os grupos ésteres do PET e carbonatos do PC, sendo que, estas reações são influenciadas pelo tempo e cisalhamento empregado no processo, bem como pela utilização de catalisador (WEI & HO 1997, SUZUKI 1989, PILATI 1985, CRUZ 1979).

Tendo por base o que foi apresentado acima, neste trabalho pretende-se misturar os polímeros PET e PC, cuja combinação proporcionará a obtenção de um material de engenharia de alta performance. Porém estes polímeros são imiscíveis, então, tentaremos aproveitar a possibilidade de ocorrência de reações de transesterificação no estado fundido destes polímeros, e ainda utilizaremos catalisador para melhorar a eficiência destas reações, buscando a compatibilização entre o PET e o PC.

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2 OBJETIVOS

Neste capítulo serão apresentados os objetivos do trabalho, bem como todos os passos a serem seguidos até atingir a conclusão do mesmo.

2.1 Objetivo Global

Este trabalho tem por objetivo global, combinar a alta resistência térmica e mecânica do PC com a grande utilidade como termoplástico de engenharia do PET. Estudar-se-á então a influência das variáveis de processo, reprocesso¹ e emprego de catalisador nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas da mistura PET/PC.

2.2 Objetivos Específicos

Para se alcançar o objetivo global deste trabalho, alguns objetivos específicos devem ser atingidos:

- ✓ Revisão bibliográfica sobre este assunto;
- ✓ Processamento das amostras da mistura PET/PC por extrusão reativa no estado fundido, alterando as variáveis de processo (tempo de processo, tempo de cisalhamento e velocidade da rosca cisalhante), concentração dos componentes da mistura e emprego de catalisador em duas concentrações diferentes;
- ✓ Caracterização morfológica, química, mecânica, e análise por infravermelho da mistura PET/PC;
- ✓ Relacionar as melhores propriedades obtidas com o processamento empregado, bem como, com o tipo de amostra confeccionada, com a finalidade de se conseguir a melhor combinação para a aplicação desejada;
- ✓ Tentar reproduzir em extrusora dupla rosca, em escala piloto, a melhor combinação da mistura PET/PC, e confeccionar embalagens desta mistura por injeção e/ou extrusão sopro;

¹ Reprocesso: Implica na refusão da mistura pronta, em uma etapa posterior de moldagem, tal como injeção, injeção/sopro, extrusão/sopro.

- ✓ Caracterizar a embalagem confeccionada da mistura PET/PC quanto às características morfológica, química e mecânica, bem como, análise por infravermelho da mesma.

CAPÍTULO 3: JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

3 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Através deste estudo, pretende-se seleccionar a melhor relação processamento/propriedades para a obtenção da mistura mais estável, a fim de aplicar esta em embalagens plásticas para alimentos envasados à quente.

Escolheu-se a aplicação em embalagens por ser de grande aceitação no mercado e também pela carência que se percebeu existir em embalagens plásticas para alimentos líquidos ou pastosos, que precisam ser envasados em altas temperaturas, geralmente na faixa de 80 a 95°C. É evidente que a embalagem conseguida precisará ainda de estudos para se saber com qual tipo de alimento ela é compatível. Além disto, este material não abrangerá todas as altas temperaturas, mas pelo menos temperaturas um pouco mais elevadas do que as que se tem trabalhado até o momento, que se encontram entre 60 e 65°C.

Tendo-se em mente esta aplicação escolheu-se o PET por ser um polímero amplamente empregado em embalagens plásticas para alimentos, como por exemplo, em refrigerantes e para se combinar com este escolheu-se o PC que é empregado em artigos utilizados juntamente com alimentos quentes, por exemplo, mamadeiras, logo suporta altas temperatura.

CAPÍTULO 4: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o embasamento teórico necessário para melhor compreensão deste trabalho. Para tanto inicia-se apresentando os polímeros para a mistura PET/PC, poli(tereftalato de etileno)/poli(carbonato) e o catalisador, titanato de trietanolamina empregado na mistura. Segue-se à definição de mistura e dos métodos que podem ser utilizados para confeccioná-las. Então passa-se para o estudo da miscibilidade e compatibilidade das misturas, termodinâmica da miscibilidade das misturas, reações da mistura PET/PC a fim de se estudar a miscibilidade e/ou compatibilidade entre os polímeros em questão, PET e PC. E finalmente, apresenta-se alguns estudos morfológicos, térmicos, mecânicos e de infravermelho sobre misturas e em particular sobre a mistura PET/PC.

4.1 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET

O poli(tereftalato de etileno) é um poliéster, semi-cristalino, com temperatura de transição vítrea, T_g , na faixa de 80 - 90°C e alta temperatura de fusão a qual é consequência das fortes forças de coesão entre suas moléculas, proporcionando pouca flexibilidade à macromolécula que tem temperatura de fusão na faixa de 250 a 265 °C. A baixa flexibilidade da macromolécula tem como resultado alto módulo de Young, resistência mecânica, resistência à umidade (em temperatura ambiente), resistência à tintura e à solvente. O PET apresenta ainda alta barreira à gases, boa resistência a ácidos minerais fracos e a maioria dos ácidos fortes (em temperatura ambiente). O PET é formado pela reação de um diácido (ácido tereftálico) e um diol (etileno glicol), podendo conter outros comonômeros diácidos (ácido isoftálico) e diol (1,4 ciclohexanodimetanol). Na Figura 4.1 podemos ver a fórmula estrutural do polímero PET (KROSCHWITZ 1990, ALGER 1989).

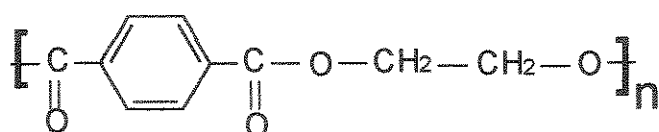


Figura 4.1- Fórmula estrutural do polímero PET.

O PET é insolúvel na maioria dos solventes, exceto em alguns ácido acéticos, polihalogenados e fenóis. Soluções concentradas de ácido benzóico e o-fenilfenol causam amolecimento. O polímero PET é estável quimicamente, não é biodegradável e apresenta boa resistência termo-oxidativa; sendo que esta resistência oxidativa e à termodegradação do polímero pode ser aumentada utilizando antioxidantes (KROSCWITZ 1990, ALGER 1989).

4.2 POLICARBONATO – PC

Os policarbonatos são poliésteres aromáticos, termoplásticos amorfos com cadeia polimérica linear com a seguinte unidade estrutural básica (vide Figura 4.2) (KROSCWITZ 1990, ALGER 1989):

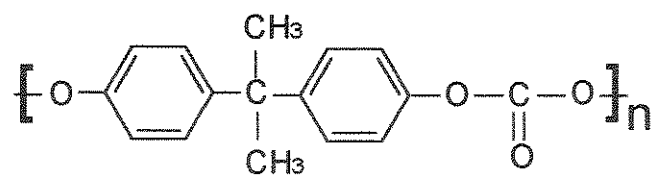


Figura 4.2 - Fórmula estrutural do polímero PC-Bisfenol A.

O PC é inodoro, insípido e atóxico. A presença de grupos benzênicos na cadeia do PC proporciona rigidez molecular, com temperatura de transição vítrea T_g igual a 145°C . O PC possui ainda alta resistência radiolítica. Em temperaturas inferiores à T_g , os grupos fenileno, isopropileno e carbonatos possuem movimentos internos originando transições secundárias no polímero, na faixa de -200°C a 0°C . Portanto, ao se aplicar tensões em temperaturas inferiores à transição secundária, os pequenos movimentos internos da cadeia absorvem a tensão aplicada, logo, esta capacidade de absorção em amplo intervalo de temperatura, confere ao polímero elevada tenacidade e resistência ao impacto. Por sua estrutura amorfa e T_g muito superior à temperatura ambiente, o PC possui ótima resistência ao calor (elevada temperatura de serviço, 115 a 140°C), ótima transparência e boas propriedades dielétricas. O PC sofre hidrólise quando exposto à água em temperaturas acima de 60°C por um período de tempo prolongado. O PC possui boa resistência a ácidos minerais diluídos e orgânicos, álcoois, detergentes e hidrocarbonetos alifáticos, porém, é atacado por hidrocarbonetos aromáticos e

halogenados, cetonas e gasolina. Devido a ausência de carbonos secundários e terciários nas ligações entre os carbonos da cadeia principal, o PC possui grande resistência à oxidação e devido à ausência de duplas ligações, exceto as dos anéis benzênicos, o polímero possui ótima resistência ao ozônio. Várias são as aplicações do PC, dentre as quais, pode-se citar: artefatos médicos, indústria automobilística, aeroespacial, entre outras (KROSCWITZ 1990, ALGER 1989).

4.3 CATALISADOR - TITANATO DE TRIETANOLAMINA

Os titanatos orgânicos são utilizados como catalisadores das reações de esterificação em poliésteres. Durante a polimerização do PET, o catalisador de titanato reage com traços de acetaldeído, impurezas derivada do etileno glicol produzidos no processo de polimerização, gerando assim um ligeiro amarelamento do polímero, indesejado ao processo, o que o torna limitante em alguns casos. Estes catalisadores são de grande eficiência quando comparados com catalisadores à base de antimônio. Os catalisadores de titanatos são tipicamente usados na faixa de 50 a 300 ppm baseados na concentração do metal titânio Ti, no dimetiltereftalato ou ácido tereftálico. Altas concentrações darão uma rápida polimerização, porém, causarão mais amarelamento. Este catalisador é solúvel ou miscível em muitos solventes orgânicos, bem como em água, sua fórmula estrutural pode ser vista na Figura 4.3.

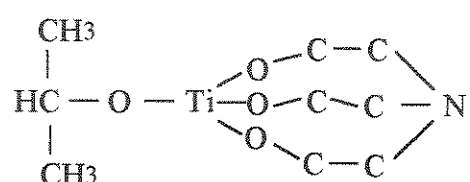


Figura 4.3 - Fórmula estrutural do titanato de trietanolamina.

4.4 MISTURAS POLIMÉRICAS

Mistura polimérica é definida como a mistura, ou combinação de pelo menos dois polímeros ou copolímeros. Pode-se conseguir uma mistura polimérica utilizando qualquer uma das seguintes técnicas: (i) mistura mecânica dos polímeros; (ii) mistura dos polímeros em pó;

(iii) uso de solvente e posterior evaporação deste; (iv) uso de um monômero como solvente para a polimerização de outro componente da mistura; entre outras. Por razões econômicas a mistura mecânica é a mais empregada. A mistura mecânica pode ser realizada através de equipamentos misturadores como por exemplo: extrusora mono rosca, extrusora dupla rosca, misturadores em bateladas, etc. Para se obter uma relação composto/processamento ideal, para misturas poliméricas é necessário que o processo proporcione: (UTRACKI 1989).

- (i) uniformidade no campo de tensão de cisalhamento e tensão elongacional;
- (ii) controle flexível e uniforme da temperatura, pressão e tempo de residência;
- (iii) capacidade para homogeneização de líquidos com grandes diferenças de propriedades reológicas;
- (iv) eficiente homogeneização antes do início do processo degradativo;
- (v) flexibilidade para modificar parâmetros de mistura de maneira controlável.

Estes requisitos são melhores oferecidos pelo equipamento de extrusão com dupla rosca, sendo que a desvantagem neste processo é o capital empregado.

4.4.1 Extrusora dupla rosca

O princípio básico da extrusora dupla rosca consiste em duas roscas rotativas, co-rotativas ou contra-rotativas, no interior de um cilindro aquecido. Os polímeros sólidos, na forma de grãos, pós, aglomerados, etc., caem por gravidade às roscas da extrusora na zona de alimentação através do silo. Os sólidos são então transportados, plastificados, homogeneizados e pressurizados ao longo da extrusora. Um fluxo contínuo de polímero fundido é obtido através do bocal em condições de sofrer as etapas de moldagem. A principal variável de projeto reside no dimensionamento da rosca, ou seja, na determinação de seu diâmetro D e comprimento L , além do perfil da hélice; cada perfil corresponde a uma necessidade específica determinada pelo tipo de polímero, capacidade de fusão, mistura ou remoção de voláteis. Apesar das diferenças de perfil, as roscas apresentam em comum uma maior profundidade de canal na seção de alimentação devido à menor densidade aparente das partículas sólidas. Na extremidade final da rosca, o canal é mais raso a fim de aumentar a pressurização do polímero fundido, ao mesmo tempo em que se reduz as flutuações de débito. Os diâmetros da rosca variam na faixa desde 20 mm (laboratório) a mais de 500 mm em produção de larga escala. Os comprimentos da rosca são medidos em números de diâmetros correspondentes e estão na

faixa de 10 a 40. Este parâmetro L/D é fundamental no projeto de extrusora, pois é responsável pela determinação da capacidade de extrusão, tempo de residência, superfície de troca térmica (TADMOR & GOGOS 1979).

Apesar da grande importância do diâmetro D , do comprimento L , e do perfil da rosca no processo, neste estudo estes parâmetros não serão considerados como variáveis de processamento, já que não teremos disponibilidade para modificá-los. Utilizaremos a rosca disponível para o processamento desejado.

4.5 MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE DAS MISTURAS

Misturas poliméricas miscíveis, são aquelas entre pelo menos dois polímeros que possuem uma única fase e temperatura de transição vítrea, T_g , e que têm homogeneidade entre as fases na faixa de 5 – 10 nm (PAUL & NEWMAN 1978).

Misturas poliméricas compatíveis, são aquelas que não possuem fortes forças repulsivas e são visualmente homogêneas. Compatibilidade é caracterizada pela existência de interação entre as fases em escala molecular (UTRACKI 1989).

Uma mistura polimérica imiscível pode ser compatível, desde que apresente boas propriedades interfaciais e propriedades finais dentro das especificações desejadas. E uma mistura polimérica é considerada incompatível quando as propriedades requeridas estão abaixo dos valores de ambos os polímeros separadamente. Pode-se melhorar a compatibilidade entre os polímeros de uma mistura, através de técnicas de compatibilização para melhorar a performance desta. A compatibilização pode ser conseguida por (UTRACKI 1989):

- ✓ adição de copolímero enxertado ou aleatório;
- ✓ co-reação durante o processo da mistura, através da adição de um polímero funcionalizado;
- ✓ tecnologia IPN (rede polimérica interpenetrante);
- ✓ reticulação dos componentes da mistura;
- ✓ modificação de homopolímeros, por exemplo, através da incorporação de grupos polares, responsáveis por interações fortes entre os polímeros;

- ✓ condições de processamento (tempo, temperatura, cisalhamento);
- ✓ reações que ocorrem entre os polímeros durante o processo de mistura no estado fundido, com ou sem a adição de catalisador;
- ✓ outras técnicas.

4.6 TERMODINÂMICA DA MISCIBILIDADE DA MISTURA

A análise termodinâmica aplicando a teoria de Flory-Huggins para misturas poliméricas, possibilita um melhor entendimento da natureza da miscibilidade entre polímeros distintos (UTRACKI 1989, CRUZ 1979, PAUL & NEWMAN 1978).

A entalpia e entropia de mistura polimérica são dadas pelas equações:

$$\Delta H_m = BV\phi_1\phi_2 \quad (4.1)$$

$$\Delta S_m = -RV/V_r (\phi_1 \ln \phi_1 / x_1 + \phi_2 \ln \phi_2 / x_2) \quad (4.2)$$

onde V_r é o volume de referência, V é o volume do sistema, x_i é o grau de polimerização das espécies i em termos do volume de referência, ϕ_i é a fração volumétrica de i na mistura e B é a densidade da energia de mistura característica das interações polímero-polímero, específicas em misturas. Analisando estas equações verifica-se que a entropia de mistura é uma função do tamanho (peso) molecular, a qual tende à zero quando o grau de polimerização dos polímeros constituintes da mistura é muito alto. No entanto, a entalpia de mistura, depende principalmente da variação de energia associada com mudanças na interface dos polímeros durante a mistura. Como resultado a energia livre de Gibbs de mistura é influenciada pelo sinal e magnitude da variação de entalpia para misturas de alto massa molar; vide equação 4.3 (UTRACKI 1989)

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (4.3)$$

A título de ilustração apresentamos alguns valores de entropia de mistura quando duas substâncias são misturadas (OLABISI 1979):

Líquido + Líquido	8,3 cal
Líquido + Polímero	4,15 cal
Polímero + Polímero	0,0083 cal.

Sendo assim, misturas poliméricas miscíveis podem ser conseguidas, selecionando-se cuidadosamente os pares poliméricos para as habilidades desejadas, a fim de que fortes interações sejam formadas para se obter variação de entalpia de mistura negativa, e consequentemente, energia livre negativa. Para suportar este ponto de vista vários estudos sobre miscibilidade de misturas são apresentados abaixo.

O parâmetro do calor de mistura na teoria clássica de depressão do ponto de fusão é negativo para misturas de poli(fluoreto de vinilideno) e vários polímeros amorfos contendo oxigênio, quando se aplicou a teoria de Flory-Huggins para misturas poliméricas. Sugerindo então, que forte interação provavelmente relacionada à dipolo, entre grupos carbonil e o segmento PVF₂ ocorreu proporcionando a miscibilidade observada. (NISHI & WANG 1975, WAHRMUND 1978, BERNSTEIN 1978, BERNSTEIN 1978, PAUL 1978).

Tendo por base a teoria da miscibilidade de Flory-Huggins para misturas poliméricas, sugere-se que mistura miscível só é conseguida quando os pares poliméricos interagem especificamente tornando o sistema exotérmico, com calor de mistura negativo (UTRACKI 1989). Foi utilizado, para estimar a miscibilidade de polímeros, um método que se baseia na medida calorimétrica de compostos cujas estruturas são análogas às unidades repetidas dos polímeros, porém de baixo peso molecular. Neste estudo foram utilizadas misturas de policarbonato (PC) e poliésteres. Quando o resultado calorimétrico da mistura dos análogos é negativo os polímeros são miscíveis e, quando o resultado é positivo, os polímeros são imiscíveis. O calor de mistura negativo sugere que interações específicas ocorreram levando à miscibilidade, tais interações são físicas entre os grupos carbonila do poliéster e a molécula de policarbonato. Como resultado, as misturas de policarbonato com poliésteres foram em sua maioria miscíveis. Valores negativos indicando miscibilidade, foram obtidos para as misturas de policarbonato com: poli(ϵ -caprolactona), poli(etileno succinato), poli(butileno adipato) e valores ligeiramente negativos, indicando parcial miscibilidade com poli(tereftalato de etileno) (PET). Com o intuito de ilustrar melhor as diferenças de entalpia de misturas apresentamos a Figura 4.4 que mostra um gráfico da fração volumétrica de difenil carbonato vs. variação de entalpia de mistura. Esse gráfico mostra a variação de entalpia da mistura de substâncias análogas ao PET, PEOP (poli(ortoftalato de etileno)) e o difenil carbonato (DPC) (substância análoga ao policarbonato) (CRUZ 1979).

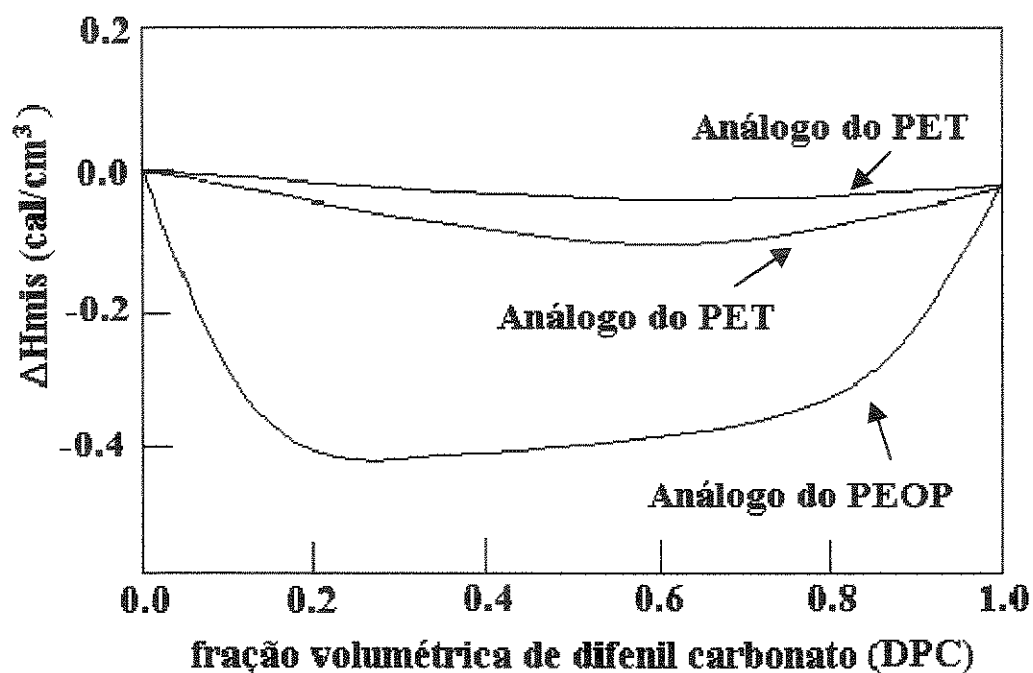


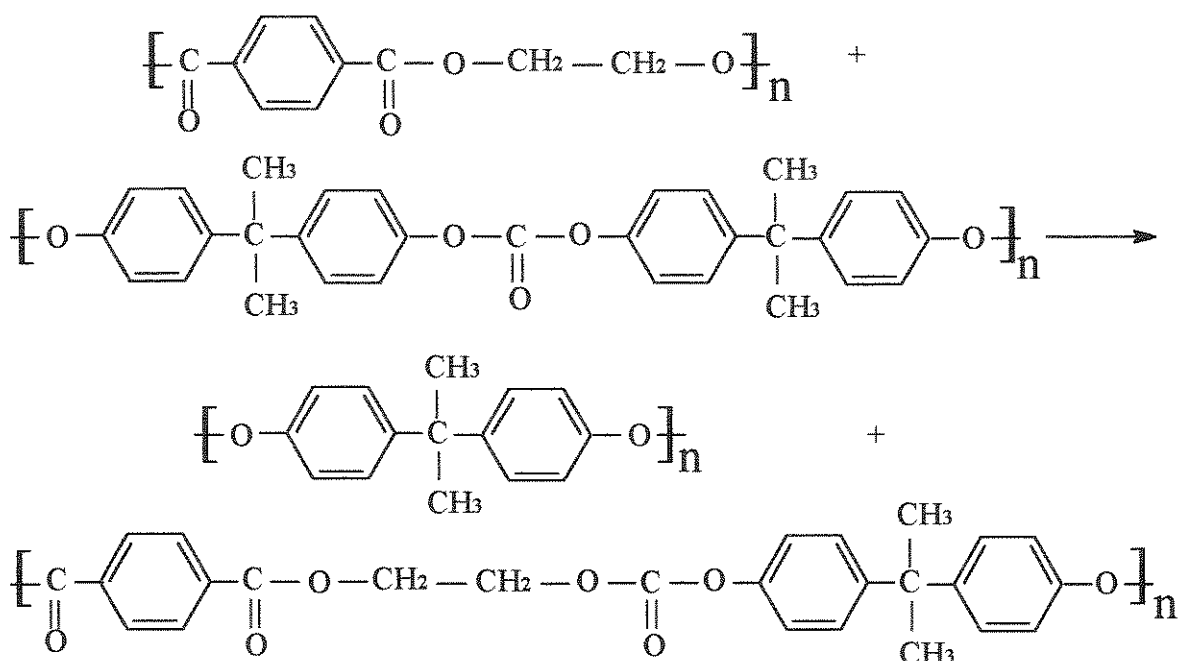
Figura 4.4- Calor de mistura de alguns ésteres aromáticos com DPC.

Apesar da miscibilidade parcial conseguida, a mistura PET/PC é termodinamicamente imiscível. Porém, no estado fundido a mistura é parcialmente miscível, como foi visto por Cruz, pois, ocorrem reações intermoleculares (reações de transesterificação) entre as cadeias do PET e PC, as quais desempenham papel de compatibilizante diminuindo as tensões interfaciais, promovendo a miscibilidade entre os polímeros.

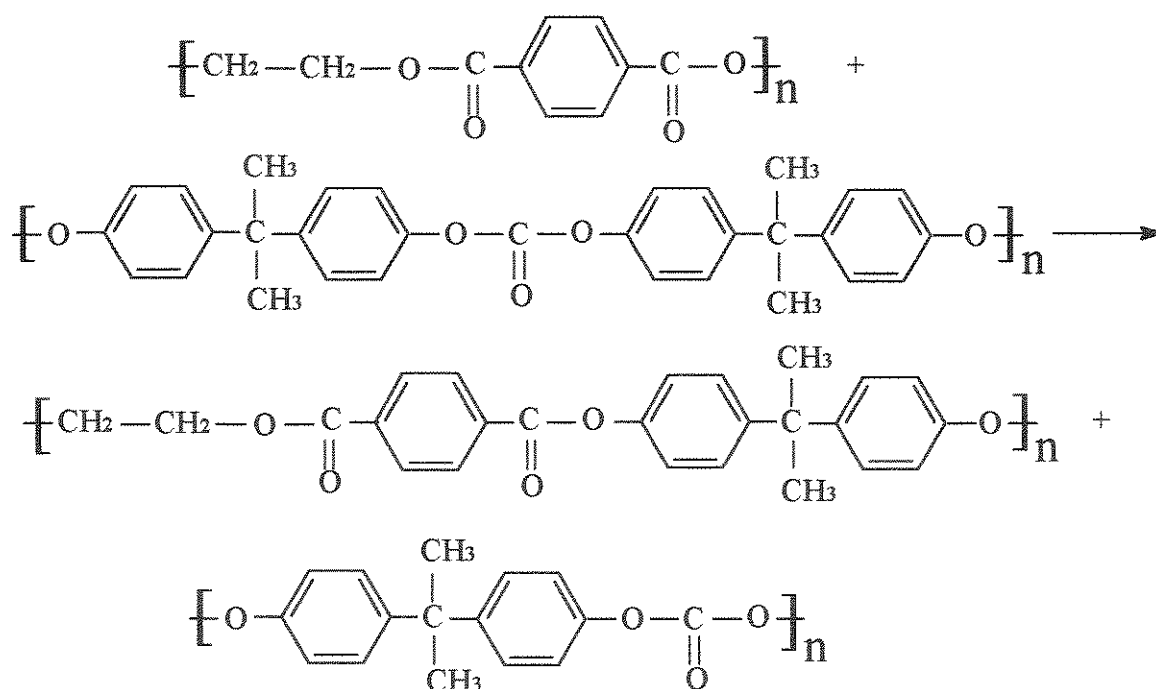
4.7 REAÇÕES DA MISTURA PET/PC

Como foi visto no item 4.6 - Termodinâmica e Miscibilidade da Mistura, na mistura PET/PC podem ocorrer reações durante o processamento no estado fundido. Existem 5 tipos de reações que podem ocorrer entre os polímeros PET e PC (PILATI 1985, SUZUKI 1989). Estas reações são apresentadas abaixo: (PILATI 1985, MONTAUDO 1998).

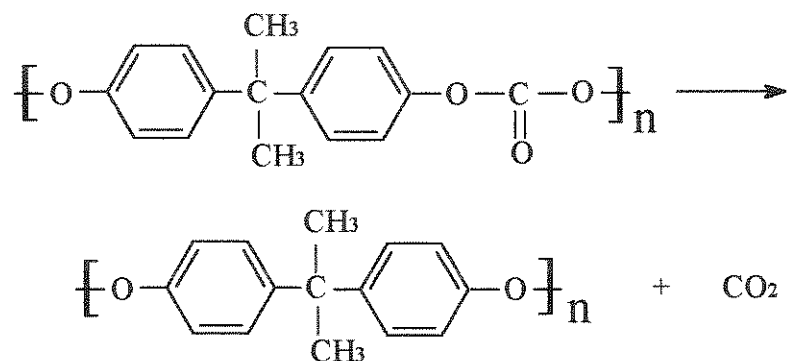
1- **alcoólise**: reações entre os grupos terminais, hidroxila do PET e grupos carbonato do PC.



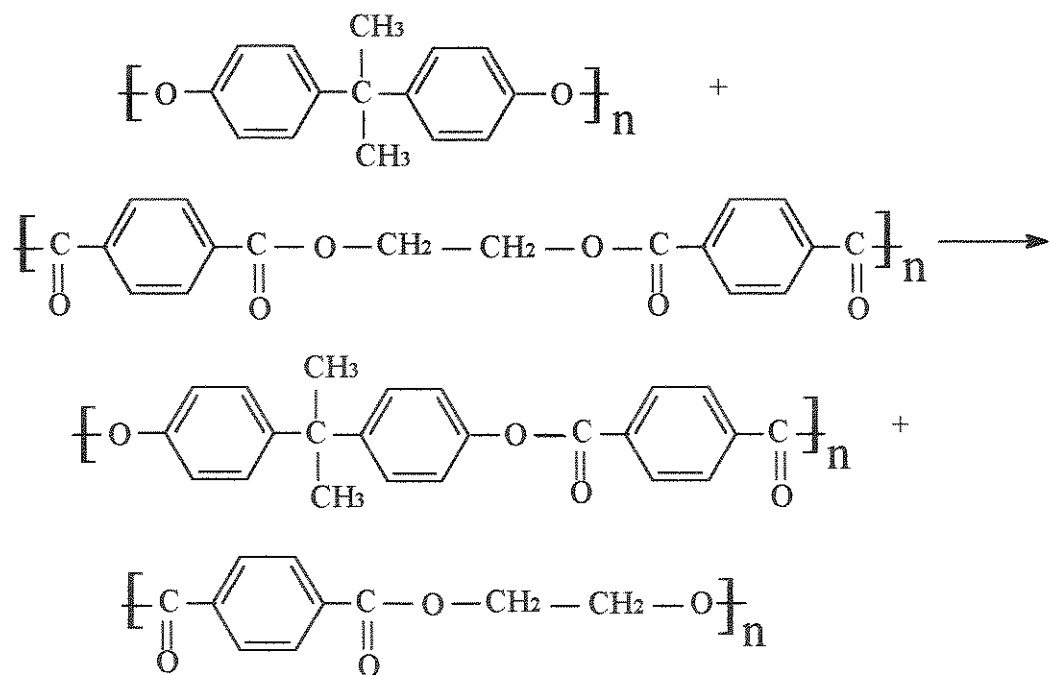
2- **acidólise**: reações entre os grupos terminais, carboxil do PET e os grupos carbonatos do PC.



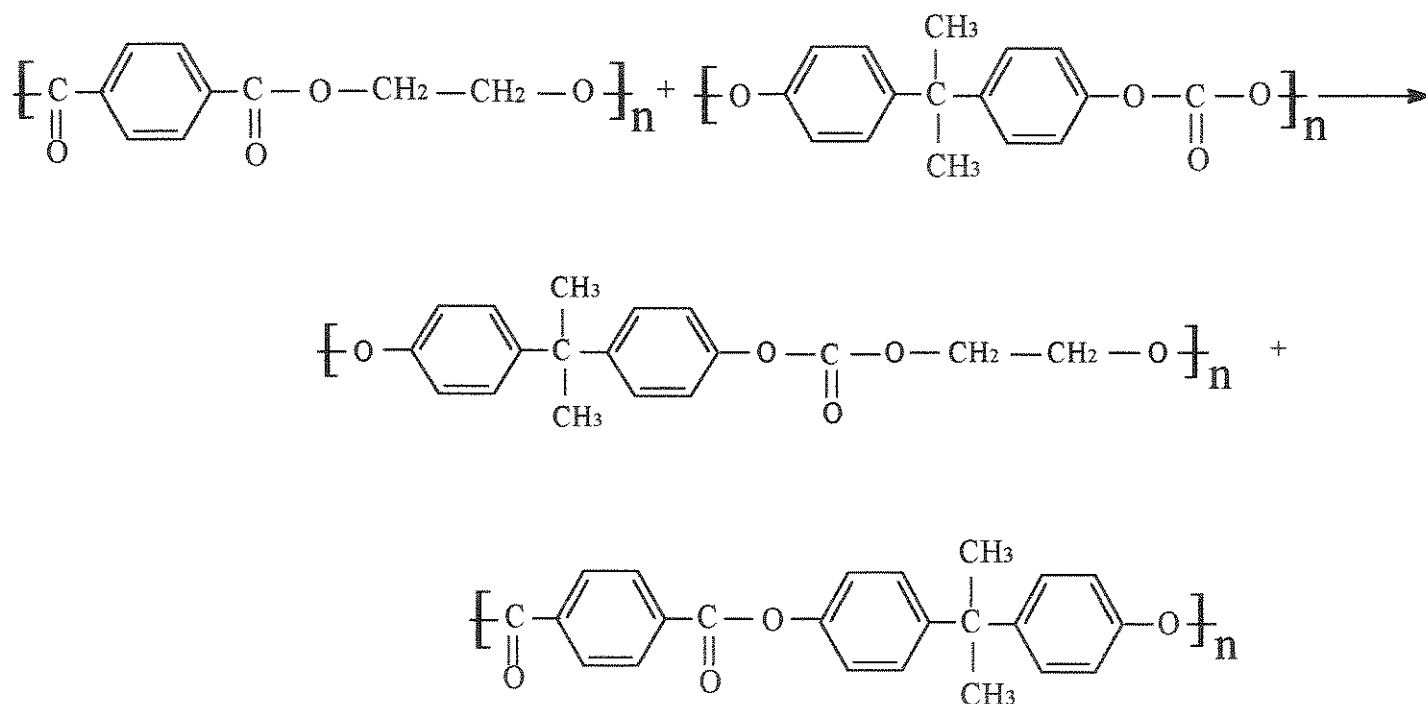
3- **degradação**: reações dos grupos terminais $\sim\text{OCOOH}$ formados na reação anterior.



4- **alcoólise**: reações entre grupos fenóis terminais do PC com grupos ésteres do PET.



5- transesterificação direta: reações entre os grupos ésteres do PET e os grupos carbonatos do PC.



Para polímeros de alta massa molar, como no caso do PET e do PC, o mecanismo de reação mais provável é o da transesterificação direta (PILATI 1985, SUZUKI 1989, DECARLI 1993).

4.7.1 Reações de transesterificação

As reações de transesterificação favorecem a formação de copolímeros, tornando possível a formação de uma mistura compatível. A presença destes copolímeros formados melhora a interação entre as fases promovendo a miscibilidade entre os polímeros PET e PC (PILATI 1985, SUZUKI 1989, DECARLI 1993).

Podemos observar na Figura 4.5 a interface das fases de PC e PBT na mistura PC/PBT, com e sem reações de transesterificação.

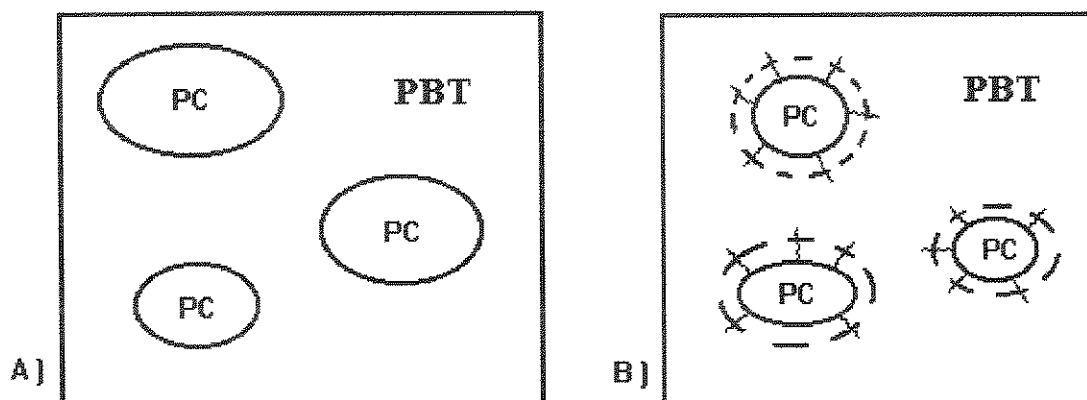


Figura 4.5- Ilustração da interface da mistura PC/PBT : a) sem reações de transesterificação e, b) com reações de transesterificação ¹(DECARLI 1993).

Da literatura sabemos que as reações de transesterificação podem ser aceleradas através do uso de catalisador.

Um estudo das reações de transesterificação da mistura PET/PC foi feito adicionando-se 0,13g de $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{kg}$ de mistura, em uma mistura PET/PC (50/50) % em peso. Os resultados de IR (infra-vermelho) e testes de solubilidade, mostraram que as reações de transesterificação são afetadas pelo tempo de mistura e emprego de catalisador. Tais reações tornam-se muito mais rápidas com a adição de catalisador (PILATI 1985).

O efeito, de vários catalisadores em reações de transesterificação da mistura PET/PC foi estudado a partir de propriedades de solubilidade, degradação seletiva do PC, e NMR- ^1H . Os resultados mostraram que os catalisadores derivados do metal Ti são mais eficientes que os de outros metais testados, como por exemplo: Ca + Sb, Sm, Ce, Tb entre outros (FIORINI 1995).

Em 1996, um outro estudo sobre as reações de transesterificação na mistura PET/PC foi realizado por IGNATOV e colaboradores (1996), para avaliar a atividade catalítica de vários catalisadores ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$, $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{acac})_3$, $\text{Sm}(\text{ac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entre

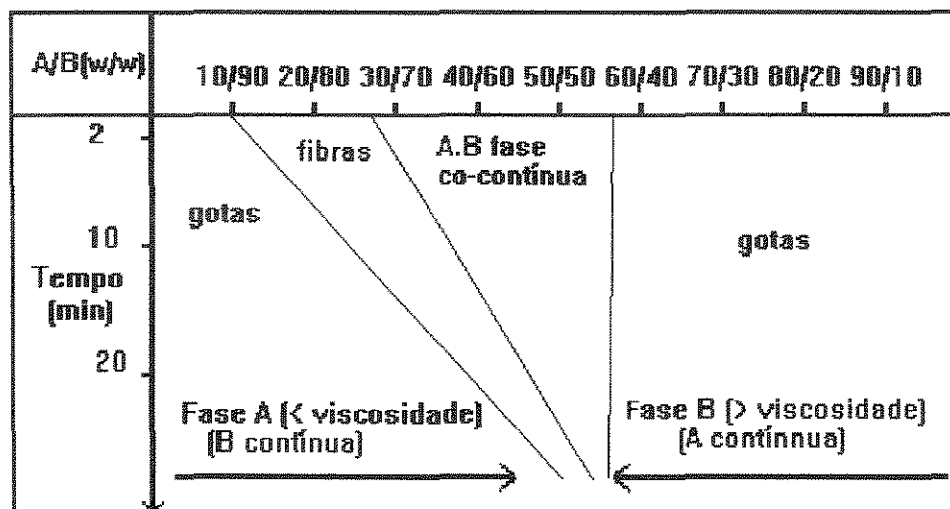
¹ A legenda da figura 4.5 foi trocada, pois pela análise desta entende-se que, a transesterificação ocorreu na figura B) e não na A). A modificação da legenda foi feita pois, acredita-se que deve ter havido erros de impressão ou digitação na referência citada. ¹

outros) adicionados durante a mistura e residuais da síntese do PET. Os resultados através de NMR- H^1 , degradação seletiva do PC, testes de solubilidade e DSC mostraram que a atividade catalítica do catalisador adicionado é maior do que a do catalisador residual.

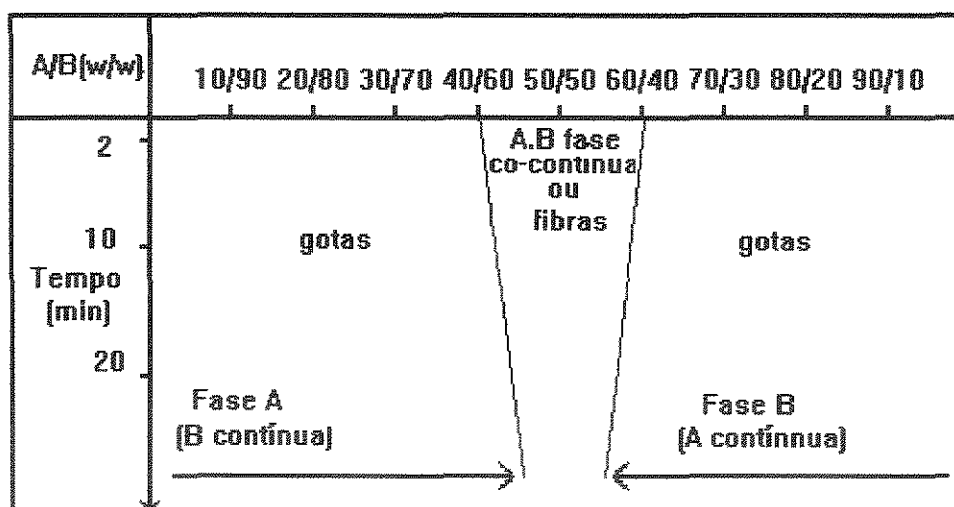
Recentemente, IGNATOV e colaboradores (1997), realizaram um estudo para comparar a eficiência das reações de transesterificação, na mistura PET/PC com o emprego de catalisador. Através das análises de DSC, DMA, SEM, NMR- H^1 e parâmetro de solubilidade, verificaram que o processo de extrusão reativa em extrusora dupla rosca co-rotativa, é mais eficiente, proporcionando transesterificação mais rápida, em tempo de processo mais curto, do que o equipamento usual Brabender Plasticord 2000.

4.8 MORFOLOGIA DA MISTURA

A maioria dos polímeros são imiscíveis entre si, por isso, durante o processamento os componentes poliméricos formam um sistema multifásico na mistura com vários tipos de morfologia na forma de: gotas, fibras, lamelas e estrutura co-contínua. Vários fatores influenciam no controle da morfologia final das duas fases, como por exemplo: razão de concentração, razão de viscosidade (λ) e tensão interfacial (γ) dos componentes; bem como gradiente de cisalhamento (D) e tempo de processamento da mistura (BU & HE 1996). Outro fator que influencia a morfologia final da mistura é a ocorrência de reações no estado fundido entre os polímeros, promovendo compatibilização entre as fases. Tais reações podem ser mais eficazes quando se utiliza um catalisador. A utilização de um agente compatibilizante também pode modificar a morfologia final da mistura. Um estudo foi realizado para investigar o desenvolvimento morfológico de dois sistemas binários imiscíveis, poliamida/polietersulfona (PA/PES) e poli (tereftalato de butileno) /poliestireno (PBT/PS); em diferentes razões de viscosidade, composições e intervalos de mistura, com o objetivo de relacionar o efeito destes fatores com as várias morfologias desenvolvidas. O resultado obtido se encontra ilustrado na Figura 4.6 (BU & HE 1996).



(a)



(b)

Figura 4.6-Diagrama do desenvolvimento da microestrutura das fases da mistura A/B vs. variação da razão de viscosidade, composição e tempo de mistura: (a) $\lambda = 0.03$ (PA/PES); $\lambda = 1$ (PBT/PS) (BU & HE 1996).

Observando a Figura 4.6 (a) para misturas com grandes diferenças na viscosidade dos polímeros, a fase mais viscosa pode formar partículas quando estiver em concentração acima de 50% e passará de partículas para fase contínua com o aumento da sua concentração. Dentro desta faixa de composição, o aumento do tempo de mistura provoca diminuição no tamanho das partículas. Para a fase de menor viscosidade formar-se-á partículas, fibras e camadas

(continuidade), sucessivamente com o aumento da concentração até 50%. Observando agora a Figura 4.6 (b) onde a viscosidade das duas fases é praticamente igual, as mudanças morfológicas com a variação da concentração das fases é a mesma. A fase de menor concentração forma a fase dispersa enquanto na composição próxima de 50/50, ambas as fases podem formar fibras ou tornar-se contínua (BU & HE 1996). Para pequenos tempos de mistura, a morfologia de cada fase depende da composição e da diferença de viscosidade das fases. Quando o tempo de mistura aumenta o efeito da razão de viscosidade torna-se menor e a morfologia será determinada principalmente pela concentração das fases; sendo que partículas serão a morfologia da fase de menor concentração (BU & HE 1996).

A fase dispersa pode ser encontrada na forma de “buracos”, os quais se unem por coalescência formando finos ligamentos que são resultantes da ação da tensão interfacial. Porém, estes ligamentos são instáveis e podem se quebrar formando pequenas partículas quando estiver sob forças de cisalhamento de mistura (SUNDARARAJ 1992).

A dispersão das fases ocorre inicialmente pelo mecanismo de abrasão, sendo a razão de elasticidade mais relevante que a viscosidade. A perda da elasticidade proporciona extensão e conseqüente quebra da continuidade das fases provocando a dispersão. O mecanismo de abrasão é responsável pelo desenvolvimento morfológico no estágio inicial de fusão, estágio de amolecimento; a abrasão, similar à abrasão de borracha, ocorre entre os dois “pellets” e a parede. A morfologia não sofre mudanças significativas após 5 minutos de mistura (PLOCHOCKI 1990).

Quando a fase dispersa possuir menor viscosidade que a fase contínua, as gotas da fase de menor viscosidade pode ser alongada e até chegar a formar fibras sob ação da tensão de cisalhamento (MIN 1984).

A análise morfológica de mistura de PET/PC mostra que: (i) misturas preparadas sem o emprego de catalisador apresentam estrutura bifásica, com a fase de PC dispersa na matriz de PET e; (ii) as misturas preparadas com o emprego de acetil-acetonato de samário, como catalisador das reações de transesterificação apresentadas no item 4.6., mostram apenas uma fase (IGNATOV 1997).

Um estudo sobre a morfologia e comportamento da transição vítrea do sistema PC-fenoxi quando da ocorrência de transesterificação na região de domínio interfacial, revela que mesmo quando se observa apenas uma Tg (sistema miscível), a morfologia continua a mesma, apresentando separação de fases. Isso pode ser explicado dizendo que a redistribuição das espécies químicas pode estar sendo confinada na região interfacial. Estando as reações de transesterificação limitadas à região interfacial, tais reações de natureza “crosslinking” aconteceram mais rápido que a mobilidade das cadeias poliméricas poderiam ter para mudar a morfologia para homogênea, permanecendo então em estrutura de separação de fase (WOO & YAU 1997).

FAVIS e CHALIFOUX (1987), estudaram o tamanho e o formato da fase dispersa sob a influência da razão de viscosidade (λ) e composição no sistema PP/PC. Os resultados obtidos mostram que, as partículas dispersas aumentam de tamanho quando λ aumenta para $\lambda > 1$ ($\lambda = \eta_d / \eta_m$), e que houve redução no tamanho da fase dispersa quando $\lambda < 1$. Os autores também verificaram o aumento no tamanho proporcional da fase dispersa quando se aumentava a concentração da mesma.

Com base no estudo apresentado acima sobre morfologia, deseja-se neste trabalho utilizar esta análise para verificar as mudanças na dispersão das fases da mistura PET/PC.

4.9 ESPECTROSCOPIA DE INFRA-VERMELHO

Muitos pesquisadores, têm estudado a ocorrência e a extensão das reações de transesterificação, através de análises espectroscópicas, sendo o IR por Transformada de Fourier (FT-IR) a técnica mais comumente empregada.

As reações de transesterificação que ocorrem na mistura PET/PC 50/50 (% peso), preparada por mistura no estado fundido à 273°C, com o emprego de 0,045% em peso do catalisador tetrabutylortotitanato (TBOT), foram estudadas por FT-IR. Este estudo foi feito para se verificar a ocorrência de tais reações e o comportamento dos grupos funcionais, variando o tempo de processamento da mistura. A primeira observação foi o aparecimento

progressivo de uma linha bem definida em 1070 cm^{-1} que corresponde à vibração de um éster aromático produto da transesterificação, cuja estrutura pode ser vista na figura 4.7 (GODARD 1986).

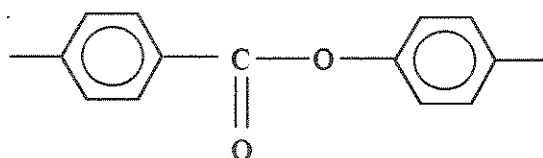


Figura 4.7: Esquema estrutural de um éster aromático.

A presença deste grupo evidencia a ocorrência das reações de transesterificação, que devem ser acompanhadas por uma nova linha de estiramento da carbonila do éster ($\text{C}=\text{O}$) do PET em 1730 cm^{-1} . A linha correspondente ao estiramento da carbonila do éster ($\text{C}=\text{O}$) aromático é encontrada pelo aparecimento de uma linha em 1740 cm^{-1} . Porém, devido à falta de resolução, somente uma mudança no número de onda é observado. A linha do carbonato aromático em 1780 cm^{-1} desaparece. E um fraco ombro em 1770 cm^{-1} que permanece, pode ser atribuída a uma mistura não muito estável da unidade alifático-aromática, que pode ser vista na figura 4.8 (GODARD 1986).

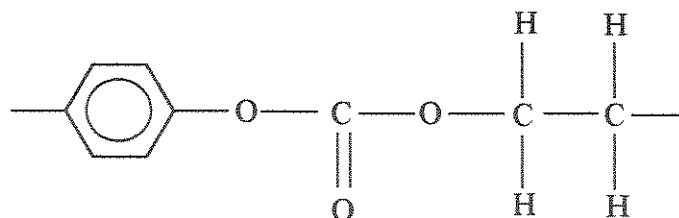


Figura 4.8: Esquema estrutural de uma unidade alifático-aromática.

A análise de espectroscopia no infravermelho, foi empregada para estudar as reações entre PBT e PC. A mistura foi preparada em extrusora dupla rosca à temperatura na faixa de $200 - 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, sem o emprego de catalisador. As conclusões são similares às citadas acima. Também foi proposto o cálculo da taxa de transesterificação (r), sabendo que a linha de absorvância em 730 cm^{-1} , é característica de todo o tereftalato presente, eliminando assim diferenças de: espessura, concentração, etc, que por ventura possam existir entre amostras diferentes. Cálculo da taxa de transesterificação:

$$r = (A_{1070 \text{ cm}^{-1}}) / (A_{730 \text{ cm}^{-1}}) \quad (4.4)$$

onde A é a absorvância (em %) de um determinado número de onda (DECARLI 1993).

Em outro estudo similar, a mistura PET/PC foi processada no estado fundido sem catalisador (para evitar a rápida transesterificação). Os resultados obtidos encontram-se sumarizados na Tabela 4.1. O pico da linha de 1070 cm^{-1} só foi detectada para misturas nas concentrações de PET/PC 80/20 e 50/50 (% em peso) e depois de 2000 minutos de processamento. Também foram propostas as seguintes relações para verificar a extensão destas reações: a razão $(A_{1070 \text{ cm}^{-1}}) / (A_{727 \text{ cm}^{-1}})$ que reflete a extensão da transesterificação em concordância com Decarli (1993) e, a razão $(A_{1775 \text{ cm}^{-1}}) / (A_{727 \text{ cm}^{-1}})$ que reflete a extensão da transesterificação e degradação do carbonato (SUZUKI 1989).

Tabela 4.1- Atribuição das linhas de IR na mistura PET/PC (SUZUKI 1989).

Nº DE ONDA (CM^{-1})	ATRIBUIÇÃO
727	VIBRAÇÃO DA UNIDADE TEREFTÁLICA
1070	VIBRAÇÃO DO C-O DO GRUPO ÉSTER AROMÁTICO
1724	ESTIRAMENTO DO (C=O) DO ÉSTER ALIFÁTICO
1740	ESTIRAMENTO DO (C=O) DO ÉSTER AROMÁTICO
1770	ESTIRAMENTO DO (C=O) DA MISTURA DE ÉSTER ALIFÁTICO-AROMÁTICA
1768	ESTIRAMENTO DO (C=O) DO CARBONATO AROMÁTICO (CRISTALINO)
1775	ESTIRAMENTO DO (C=O) DO CARBONATO AROMÁTICO (AMORFO)

A característica de superfície da mistura PET/PC foi estudada por (FT-IR-ATR) infravermelho por transformada de Fourier por reflectância total atenuada, com composição PET/PC 50/50 (% em peso). A análise da superfície mostrou como resultado as linhas de estiramento da carbonila para os respectivos componentes da mistura PET/PC e nenhum outro pico foi encontrado, significando que a transesterificação nesta região superficial não ocorreu.

Observou-se também que as absorbâncias das linhas correspondentes à carbonila do PET e do PC são variáveis com a % de PET na mistura na faixa de 20 a 50 %. Estes resultados sugerem que a composição e o tamanho dos domínios das fases proporcionam menor influência na região interna do que na externa da amostra (KUGO 1992).

Uma análise de FT-IR foi feita, a fim de investigar as reações de transesterificação da mistura poli(p-oxibenzoato-co-p-fenilenoisofalato) e policarbonato (HIQ/PC) 30/70 (% em peso) preparadas no estado fundido à 310°C. Foram encontradas as linhas: 1780 cm^{-1} do estiramento da carbonila do PC, 1740 cm^{-1} do estiramento da carbonila do HIQ e 1070 cm^{-1} vibração do C-O no éster do HIQ. Este estudo foi feito relacionando os espectros com o tempo de processo da mistura. Verificou-se que a partir de 4 minutos os picos em 1070 e 1740 cm^{-1} começaram a aparecer, e que depois de 9 minutos a intensidade do pico do éster (1740 cm^{-1}) cresceu 90% em relação àquele do carbonato (1773 cm^{-1}), indicando transesterificação. A diferença entre os espectros a 9 e a 12 minutos é muito pequena sugerindo então que deve existir um ponto de saturação para a ocorrência destas reações (WEI 1997).

Como conclusão deste estudo apresentado acima sobre a análise de FT-IR verificamos que: a ocorrência de reações de transesterificação, emprego de catalisador, bem como, as variáveis de processo (tais como tempo e cisalhamento) influenciam na eficiência destas reações. Também podemos dizer que a taxa de transesterificação é diretamente proporcional ao tempo de processo, mas existe um ponto de saturação, além do qual o tempo de processo não tem mais influência sobre a transesterificação. A análise dos espectros estudados evidenciam relativa uniformidade, podendo-se então assumir as linhas designadas para o estudo da mistura PET/PC em questão neste trabalho. Pode haver entretanto algumas variações devido a diferenças nas concentrações.

4.10 ANÁLISE DINÂMICO MECÂNICA (DMA)

A análise dinâmico mecânico (DMA) vem sendo bastante utilizada para estudar os comportamentos de transição de misturas poliméricas. No caso de misturas onde pelo menos um dos componentes é um polímero semi-cristalino, a miscibilidade é uma questão importante,

já que é comum a mistura apresentar separação entre as fases, amorfa e cristalina. Sendo que, a composição da fase amorfa não é igual a composição da mistura devido à cristalização de um dos componentes. Então para se verificar qualitativamente o grau de miscibilidade faz-se o estudo do comportamento de transição da fase amorfa por DMA (NASSAR 1979).

O comportamento de transição da mistura PET/PC em várias composições e dos polímeros PET e PC puros, foi estudado através de Análise Dinâmico Mecânica. A mistura foi feita no estado fundido à 290-300 °C através de um misturador com 90 rpm e com tempo de processamento de 8-10 minutos. A análise do PC mostrou que este possui duas transições mecânicas, a transição β em baixa temperatura e a transição α em alta temperatura. A transição β está relacionada com os movimentos internos da cadeia de PC que são dos grupos carbonatos, à -75 °C em ambas as curvas E'' (módulo de perda) e $\tan\delta$. A transição α está relacionada com a T_g (temperatura de transição vítrea) e ocorre em 145 e 150 °C nas curvas E'' e $\tan\delta$ respectivamente. Sendo o PET um polímero com caráter cristalino, seu histórico térmico influencia sua cristalização, então tomou-se o cuidado de apagar o histórico térmico deste polímero através de um resfriamento lento do estado fundido para que a cristalização fosse regular e estável. O resultado do DMA para o PET puro, mostrou dois picos de relaxação correspondente as transições α e β , e também um terceiro pico à -37 °C cuja origem é desconhecida. Sabendo que o pico da transição α corresponde à T_g , este estudo mostrou que este pico aparece em temperaturas mais altas conforme aumenta-se a cristalinidade, porém, a partir de um determinado grau de cristalinidade ocorre o inverso e o pico de transição α aparece em temperaturas mais baixas. A menor temperatura de transição β ocorre em -35 °C, sugerindo que este é o resultado de uma combinação de movimentos de segmentos da cadeia. A mistura PC-PET mostrou dois modelos com respeito ao comportamento na faixa de transição α dos componentes puros. Misturas PC-PET com 50% em peso ou mais de PET tem um único pico de transição α cuja localização depende da composição da mistura. Esta pode evidenciar uma única fase amorfa a partir da mistura de PC e de PET. Misturas com 50% em peso ou menos do componente PET mostraram dois picos para a transição α . Em altos níveis de PC, estes picos são bem desenvolvidos e distintos, no entanto, a 50% em peso de PC, o pico menor aparece como um ombro no pico maior, sugerindo duas fases amorfas diferindo na composição. Para misturas com 20, 30 e 40% em peso de PET, os picos ocorrem em 104°C aproximadamente na curva E'' , que é maior que o do PET puro, evidenciando que esta fase

contém PET e PC. O pico menor degenera em um ombro para mistura 50%, sendo que este não é muito preciso, mas se pudesse ser medido ocorreria a uma temperatura ligeiramente maior que 104°C. A conclusão é que a mistura PET/PC com 70% ou mais de PET é miscível apresentando uma única Tg, que varia com a composição da mistura (NASSAR 1979).

Estudo do comportamento de transição utilizando a análise de DMA da mistura de Kodar com PC também apresenta uma única Tg. Kodar é um copoliéster formado de 1,4 ciclohexanodimetanol e ácido tereftálico, com algumas unidades do ácido tereftálico substituída pelo ácido isoftálico. A mistura foi confeccionada em estado fundido à 280 °C com a adição de antioxidante, para reduzir a degradação, em alta velocidade e tempo equivalente a 5 minutos. Todas as misturas PC-Kodar mostraram um único pico de relaxação α , apesar de aparecer um pequeno ombro para misturas com composições de 30 e 50 % de Kodar. A localização destes picos variou uniformemente com as composições. Também foi encontrado um único pico para a relaxação β cuja localização varia com a composição. Foi sugerido que existe miscibilidade para esta mistura, sendo o mecanismo de miscibilidade desconhecido. Porém, acredita-se que ocorre por interações físicas entre as cadeias do poliéster e do PC, mais do que por reações químicas durante o processamento (MOHN 1979).

Outra citação que deve se destacar, tratou do estudo do comportamento de transição via DMA da mistura de PBT/PC, determinando o estado de miscibilidade desta mistura. A mistura foi processada em misturador à 250 °C durante 10 minutos. As amostras tiveram seu histórico térmico apagado sendo mantidas à 120 °C por 30 minutos. O resultado do DMA para o polímero PC puro mostrou o pico de relaxação α correspondente à Tg, em 150 °C na curva E'' (módulo de perda) e à 158 °C na curva da $\tan\delta$. Foi observado também, um outro pico à -70 °C em ambas as curvas E'' e $\tan\delta$, este pico de relaxação β é atribuído ao movimento dos grupos carbonatos, conclusão esta, amplamente questionada. A análise feita com o PBT puro mostrou o pico de relaxação α à 60 °C na curva E'' e a 70 °C na curva $\tan\delta$, esta relaxação é o resultado da transição vítrea, sendo que sua localização pode ser afetada pela taxa e natureza da cristalização, e talvez pela orientação molecular. Para a análise realizada com a mistura PBT/PC, os picos de baixa temperatura dos polímeros puros são similares na forma e localização, pode-se esperar que a mistura apresente uma relaxação β semelhante às dos polímeros puros, cuja localização da temperatura é independente da concentração de PBT. O

espectro da mistura mostra dois picos para a relaxação α . Um pico similar àquele da Tg do PC indicando a presença de uma fase de PC puro cuja magnitude diminui com o aumento do conteúdo de PBT, mas na mesma temperatura do PC puro. O outro pico fica mais próximo do PBT puro; quando a concentração de PBT diminui, este pico torna-se menor e é somente um ombro a 40 % de PBT. Para misturas mais diluídas em PBT, existe somente um fraco intumescimento nesta região. Uma diferença é que existe um novo pico intermediário entre os dois descritos acima que não parece estar presente na mistura com 75% de PBT, mas em níveis menores. Este pico indica uma fase amorfa contendo ambos PC e PBT em razões que dependem da composição total da mistura. Estes dados sugerem que existem três fases amorfas para composições médias: uma de PC puro, outra com razões constantes e altas de PBT, e a terceira com ambos os polímeros em proporções mais ou menos similares. Conclui-se então, que este sistema é parcialmente miscível (WAHRMUND 1978).

IGNATOV e colaboradores (1997), fizeram um estudo da Tg da mistura de PET e PC por análise de DMA. A mistura foi processada por extrusão reativa numa extrusora dupla rosca co-rotativa à 100 – 150 rpm, 270 – 280 °C na presença de catalisador, para promover a transesterificação e formar copolímero. Para a mistura formada de PET/PC 50/50 (% em peso) nas condições acima sem catalisador, foram encontradas duas Tg's correspondentes aos polímeros puros. Observou-se uma pequena diferença no pico de transição α do PC do valor inicial de 155 para 143 °C e uma diferença insignificante para o pico do PET de 84 para 86 °C. Já com o emprego do catalisador, obteve-se um produto transparente com uma única Tg à 109 °C. No mesmo estudo, os pesquisadores verificaram que a Tg da mistura preparada com catalisador varia com a composição diminuindo com o aumento da concentração de PET, sendo que estes valores estão bem próximos aos calculados pela equação de Fox:

$$1/T_g = W_{PET}/T_g^{(PET)} + W_{PC}/T_g^{(PC)} \quad (4.5)$$

onde W é a fração em peso dos componentes e Tg é a temperatura de transição vítrea.

Pretende-se também neste trabalho utilizar a análise de DMA, para se estudar o comportamento de transição da mistura PET/PC, em questão, com e sem a adição de catalisador.

4.11 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA - DSC

A análise de DSC, tem sido muito utilizada para monitorar a miscibilidade de misturas, através do estudo da temperatura de transição vítrea, T_g .

KIM e BURNS (1990), investigaram a mistura PET/PC, preparadas por extrusão, através de análises de DSC. Os resultados mostraram duas T_g 's, que estão associadas às regiões ricas em PC e PET. Estudando a relação entre a composição e a T_g , os pesquisadores verificaram que a T_g (PC) diminui com o aumento da fração em peso de PET, enquanto a T_g (PET) aumenta com o aumento da fração em peso de PET (70, 80 e 90%) e diminui com a diminuição da fração em peso do mesmo. Conclui-se que as T_g 's se aproximam para mistura com altas concentrações da fração em peso de PET, aumentando portanto a compatibilidade da mistura.

CAPÍTULO 5: MATERIAIS E MÉTODOS

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados, os materiais, equipamentos e a metodologia utilizada para o desenvolvimento experimental, deste trabalho.

5.1 MATERIAIS

5.1.1 Poli(tereftalato de etileno) - PET

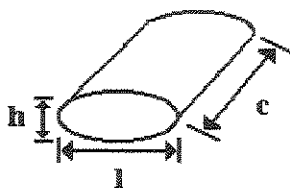
Neste estudo foi utilizado o poli(tereftalato de etileno), RHOPET S80, fornecido pela Rhodia-Ster S.A., cujo Massa Molar Numérica (M_n) é aproximadamente 30000 g/mol. Este M_n foi calculado com base na viscosidade intrínseca do polímero, $\eta = 0,80$ dl/g, utilizando a relação de Mark-Houwink-Sakurada:

$$[\eta] = K M_n^a \quad (5.1)$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca, M_n é a massa molar numérica e K e a são constantes, cujos valores são respectivamente 19×10^{-5} e 0,81 (BRANDRUP & IMMERGUT 1974).

O PET utilizado estava na forma de “pellets” de cor branca com dimensões: $h = 1,85$ mm; $l = 3,05$ mm; $c = 2,92$ mm, conforme pode ser visto na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Esquema de um “pellet” de PET e/ou PC.



5.1.2 Policarbonato – PC

O policarbonato, DUROLON IN-2600, utilizado neste estudo foi fornecido pela Policarbonatos do Brasil. Esse material possui resistência a hidrólise melhorada, cor levemente azulada, fornecido na forma de “pellets” com dimensões: $h = 1,60$ mm; $l = 2,30$ mm; $c = 2,90$ mm, conforme indicados na Figura 5.1.

Na Tabela 5.1 são apresentadas algumas propriedades características do PC, DUROLON IN-2600, e também o método empregado para a análise, destas propriedades.

Tabela 5.1 - Propriedades características do PC (DUROLON IN-2600) da Policarbonatos do Brasil.

PROPRIEDADES	MÉTODO	UNITS	FAIXA
<i>Índice de fluidez</i>	ASTM D-1238	g/10min.	5 - 7
<i>Resistência ao impacto</i>	ASTM D-256	(Kgf.cm)/cm	≥ 80
<i>Resistência à tração de ruptura</i>	ASTM D-638	Kgf/cm ²	≥ 700
<i>Alongamento</i>	ASTM D-638	%	≥ 100

5.1.3 Catalisador

Utilizou-se o catalisador Titanato de Trietanolamina da Du Pont. As propriedades químicas e físicas deste catalisador estão apresentadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Propriedades químicas e físicas do catalisador Titanato de Trietanolamina (Du Pont).

Propriedade	Valor	Unidade
<i>Peso Molecular</i>	462	g/ mol
<i>TiO₂</i>	14,0	%
<i>Densidade (20 °C)</i>	1,07	g/ cm ³
<i>Viscosidade (20 °C)</i>	350	mPa.s
<i>Índice de Refração (20 °C)</i>	1,487	
<i>Pourpoint</i>	- 47	°C
<i>Flash point</i>	20	°C

5.1.4 Equipamentos

Os equipamentos utilizados durante todo o trabalho para se chegar as amostras desejadas, da mistura PET/PC, foram:

- (i) – Balança Eletrônica modelo BG1000 da GEHAKA ;
- (ii) – Estufa à Vácuo modelo 099EV da FANEM;
- (iii) – Dessecador PYREX;
- (iv) – Misturador Mini Max Molder modelo CS183MMX da Custom Scientific Instruments;
- (v) – Extrusora dupla rosca modelo WP-ZSK30 da Werner-Pfleiderer.
- (vi) – Injetora/sopro da marca AOKI.
- (vii) – Extrusora/sopro da marca BEKUM modelo HBD – 51.
- (viii) - Pipeta automática EPPENDORFF, de 0,5 a 10 µl.

5.2 MÉTODOS

5.2.1 Confeção da mistura utilizando o Misturador Mini Max Molder CS183MMX

Apresenta-se neste item, a metodologia referente a confecção das amostras da mistura PET/PC, em escala de laboratório, utilizando como principal equipamento um Misturador do tipo Mini Max Molder CS183MMX, já especificado no item 5.1.4.

O funcionamento do equipamento está descrito na dissertação de mestrado de Gisélia Cardoso (CARDOSO 1994).

As amostras foram pesadas, misturadas e secas antes de sua utilização neste processamento. Foram confeccionadas amostras da mistura PET/PC nas concentrações (peso/peso): 85/15, 70/30 sem catalisador e com adição do catalisador titanato de trietanolamina em duas concentrações, 2,50 µl e 3,50 µl, ou 500 ppm e 700 ppm respectivamente.

As amostras da mistura PET/PC foram confeccionadas utilizando o método de extrusão reativa no estado fundido, à 275°C, utilizando-se um fluxo de N₂ seco, para manter o ambiente

inerte. O gradiente de cisalhamento do equipamento é de $15,62\text{s}^{-1}$ e foi calculado pela equação 5.2.

$$D = (R_r \cdot \Omega) / h \quad (5.2)$$

onde D é o gradiente de cisalhamento, R_r é o raio do disco superior (pino cisalhante), h distância fixa mínima de 0,7 cm entre os discos (pino cisalhante e fundo da câmara de mistura) e Ω velocidade constante do pino cisalhante 110 rpm (CARDOSO 1994).

Os polímeros misturado e secos eram introduzidos na panela (câmara de mistura) do equipamento na temperatura de trabalho, quando se utilizava catalisador, este também era introduzido no equipamento logo em seguida aos polímeros, fechava-se a panela com o pino cisalhante e iniciava-se o processamento, sendo que o tempo total de processo variou em 5, 10 e 12 minutos. No primeiro minuto mantinha-se repouso para que a mistura se fundisse, e então iniciava-se o cisalhamento alternando-se períodos de cisalhamento e períodos de repouso, de acordo com os diagramas apresentados da Figura 5.3 a 5.12. Terminado o tempo total de processo as amostras eram extrudadas e resfriadas em água a temperatura ambiente.

O procedimento empregado para a confecção das amostras pode ser acompanhado com o auxílio da figura 5.2, que esquematiza o equipamento nas várias etapas de processo.

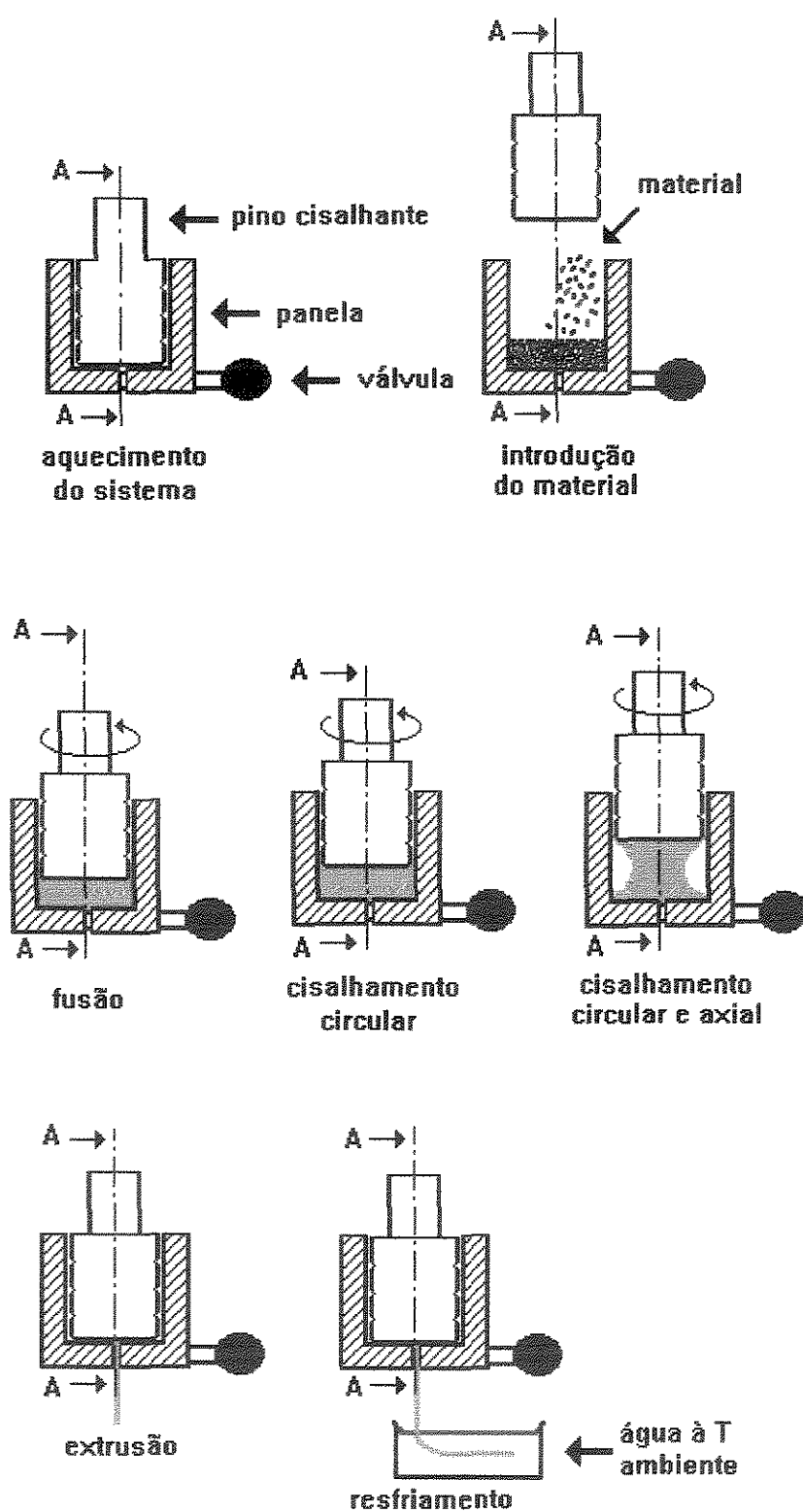


Figura 5.2: Esquema do procedimento empregado no Mini Max Molder

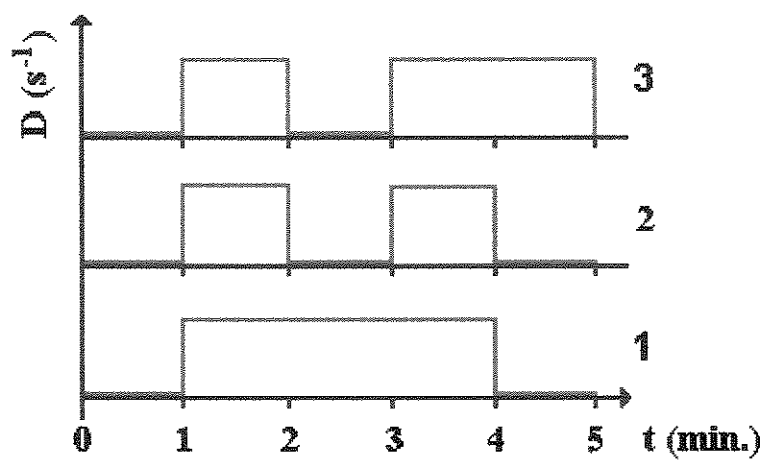


Figura 5.3 - Diagrama do gradiente de cisalhamento em função do tempo total de processo das amostras 1, 2 e 3, da mistura PET/PC (85/15), sem o emprego de catalisador.

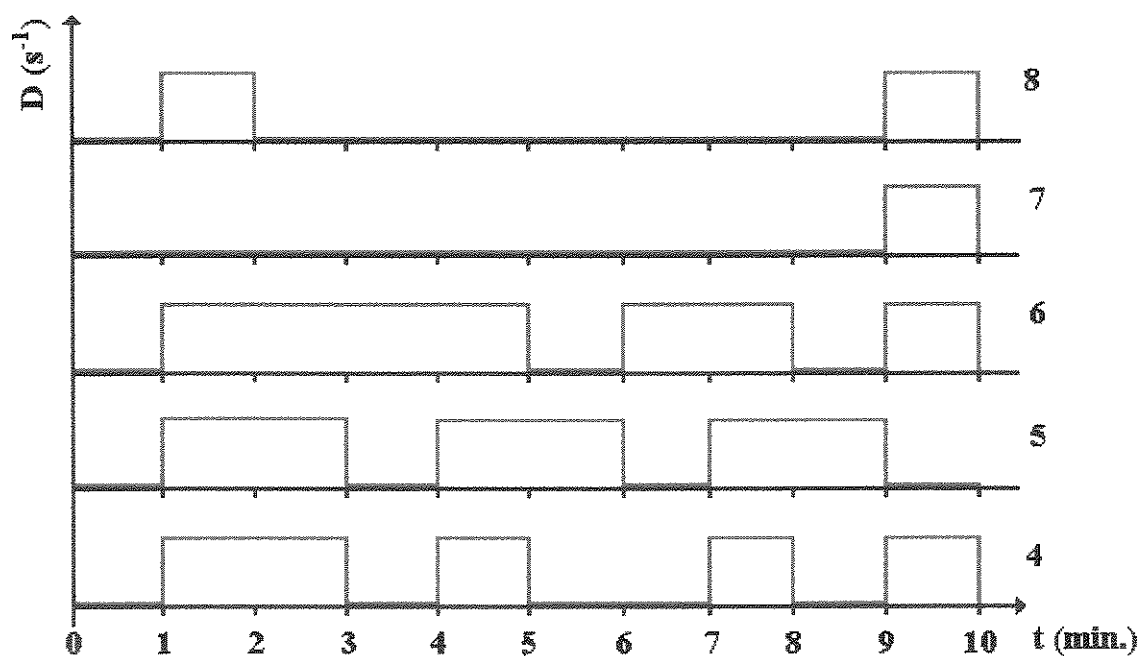


Figura 5.4 - Diagrama do gradiente de cisalhamento em função do tempo total de processo das amostras 4, 5, 6, 7, e 8, da mistura PET/PC (85/15), sem o emprego de catalisador.

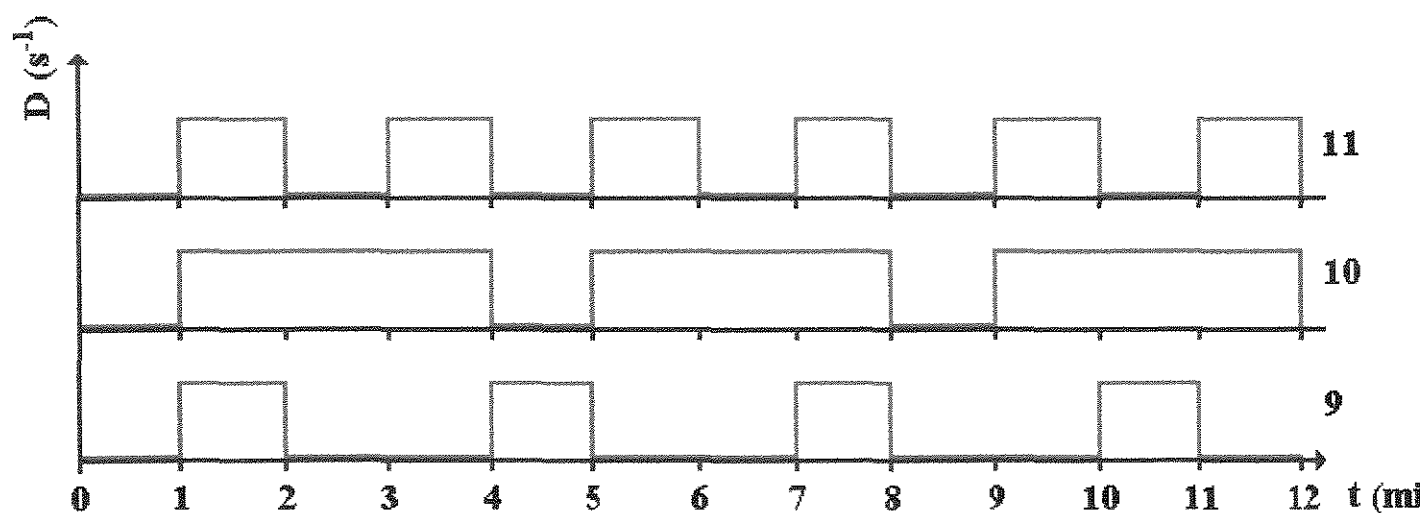


Figura 5.5 – Diagrama do gradiente de cisalhamento em função do tempo total de processo das amostras 9, 10 e 11, da mistura PET/PC (85/15) sem o emprego de catalisador.

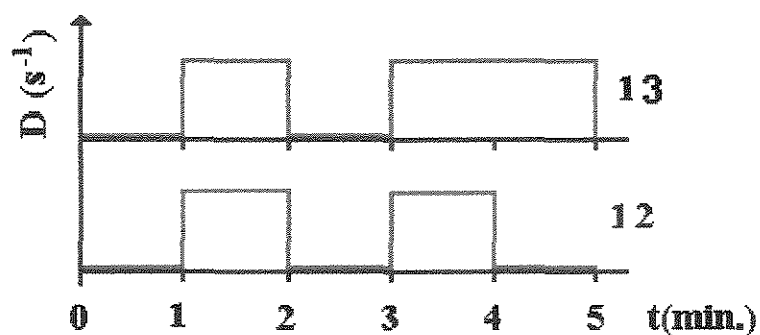


Figura 5.6 - Diagrama do gradiente de cisalhamento em função do tempo total de processo das amostras 12 e 13, da mistura PET/PC (85/15), com o emprego de 2,5 μl (500 ppm em relação ao peso da mistura) do catalisador titanato de trietanolamina.

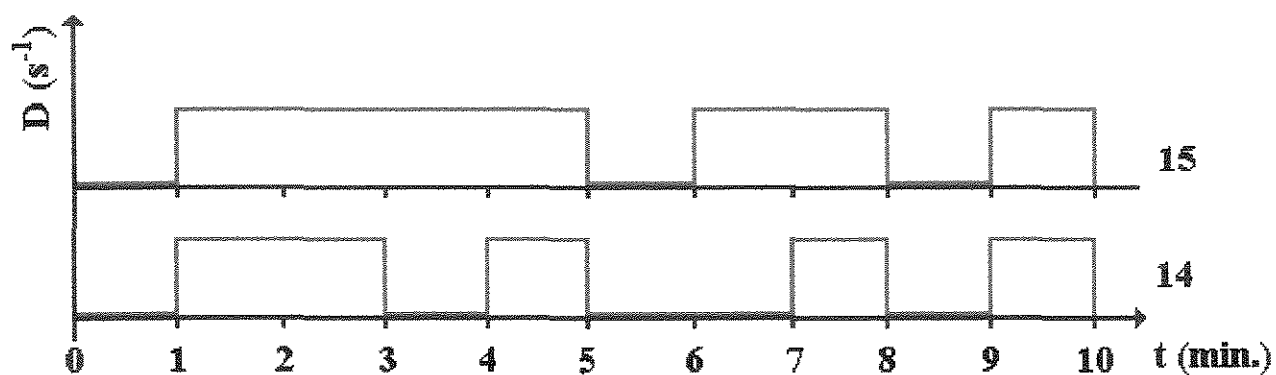


Figura 5.7 - Diagrama do gradiente de cisalhamento em função do tempo total de processo das amostras 14 e 15, da mistura PET/PC (85/15), com o emprego de 2,5 μ l (500 ppm em relação ao peso da mistura) do catalisador titanato de trietanolamina.

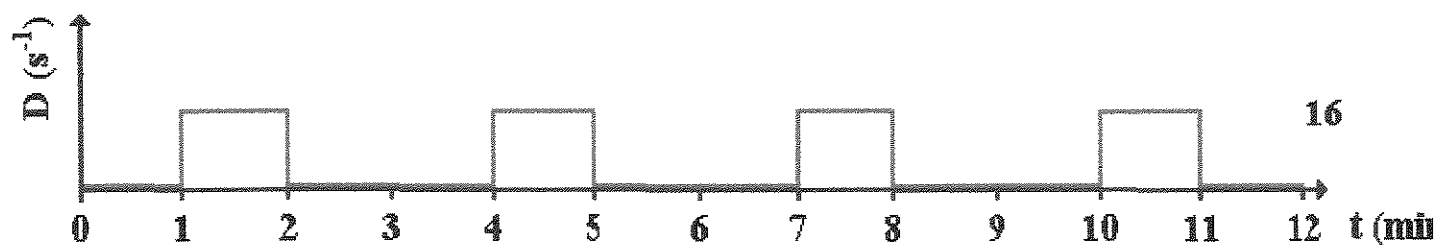


Figura 5.8 - Diagrama do gradiente de cisalhamento em função do tempo total de processo da amostra 16, da mistura PET/PC (85/15), com o emprego de 2,5 μ l (500 ppm em relação ao peso da mistura) do catalisador titanato de trietanolamina.

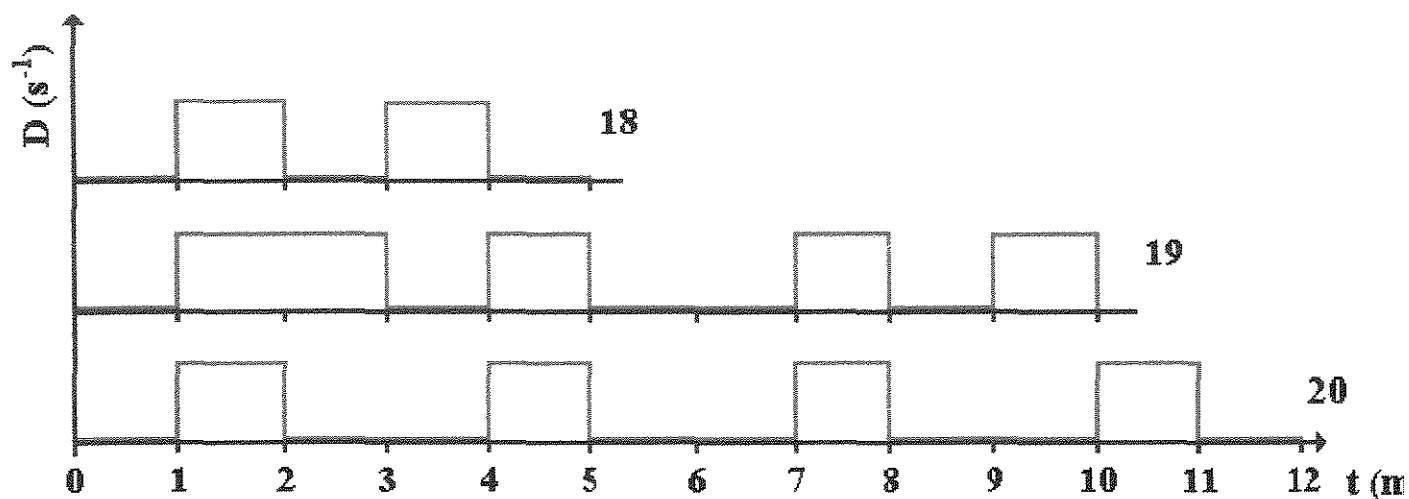


Figura 5.9 – Diagrama do gradiente de cisalhamento em função do tempo total de processo das amostras 18, 19 e 20 da mistura PET/PC (85/15), com o emprego de 3,5 μ l (700 ppm em relação ao peso da mistura) do catalisador titanato de trietanolamina.

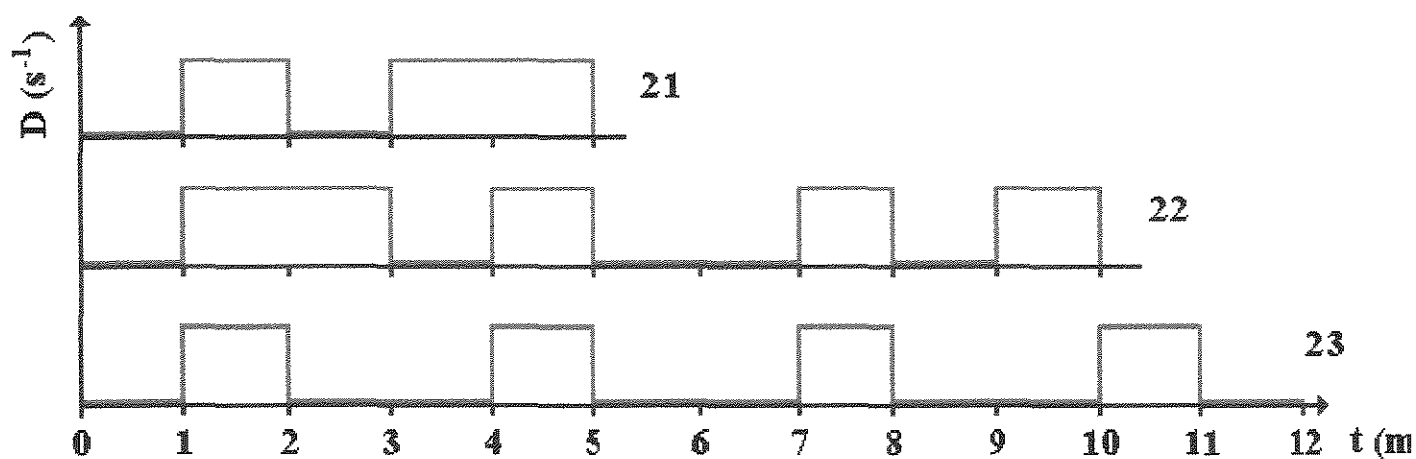


Figura 5.10 - Diagrama do gradiente de cisalhamento em função do tempo total de processo das amostras 21, 22 e 23, da mistura PET/PC (70/30), sem o emprego de catalisador.

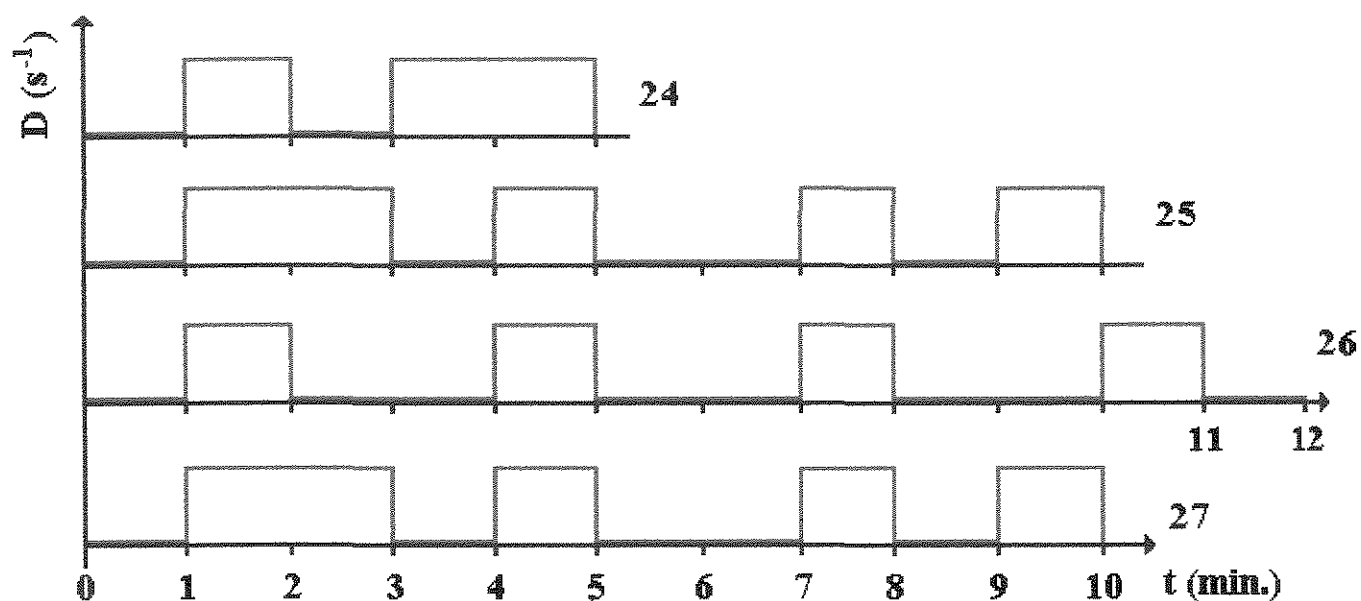


Figura 5.11 – Diagrama do gradiente de cisalhamento em função do tempo total de processo das amostras 24, 25, 26 e 27, da mistura PET/PC (70/30), empregando 2,5 μl (amostras 24, 25 e 26) e 3,5 μl (amostra 27) do catalisador titanato de trietanolamina.

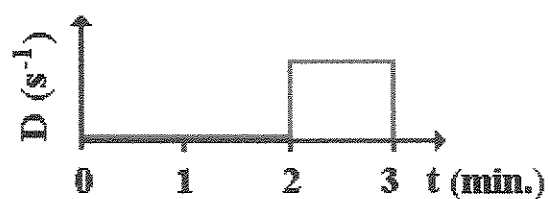


Figura 5.12 - Diagrama do gradiente de cisalhamento em função do tempo de reproprocessamento das amostras 3, 4, 7, 8, 9, 13, 14 e 19, da mistura PET/PC (85/15), que após o reproprocessamento passaram a ser as amostras 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 e 35 respectivamente.

5.2.2 Extrusora Dupla Rosca WP-ZSK30

Os polímeros em “pellets”, previamente pesados para a proporção desejada (PET/PC 85/15 % em peso), foram misturados e transferidos para o silo de alimentação da extrusora.

O perfil de rosca utilizado apresenta duas zonas de mistura (elementos amassadores) e duas zonas de degasagem (dispensando a utilização de polímero previamente seco). O perfil de temperatura empregado foi de 240°C na região de alimentação e 280°C nas demais regiões. O débito de polímero foi mantido em cerca de 8 kg/h e variou-se a rotação da rosca em 150 (amostra 40), 300 (amostra 41) e 450 rpm (amostra 42). O extrudado foi resfriado em uma cuba de água à temperatura ambiente e granulado em moinho de faca a dimensões de “pellets” equivalente ao mencionado no item 5.1.1.

5.2.3 Reação de pós-condensação no estado sólido

Utiliza-se a reação de pós-condensação para aumentar a massa molar (M_n) e consequentemente a viscosidade intrínseca $[\eta]$, de polímeros condensados, como por exemplo os poliésteres. Esta reação é conduzida em forno, num ambiente inerte, em altas temperaturas, num período de tempo que varia de 16 a 24 horas, onde o polímero permanece no estado sólido do início ao fim da reação.

Sabe-se da literatura que a eficiência das reações de transesterificação é aumentada conforme se aumenta o tempo de processo e portanto é um parâmetro importante neste trabalho. Porém o máximo de tempo total de processo empregado na confecção de amostras no equipamento Mini Max Molder foi de 12 minutos, pois temia-se que aumentando esse tempo, reações de degradação ocorressem e competissem com as reações de transesterificação.

Devido à possibilidade de continuidade da reação de polimerização em poliésteres no estado sólido, optou-se por fazê-la com o objetivo de tentar aumentar as reações de transesterificação que por ventura pudessem ocorrer, utilizando o princípio da pós-condensação no estado sólido e com isso eliminando a ocorrência de reações de degradação que ocorrem no estado fundido.

Para promover estas reações utilizou-se um forno no qual foi acoplado um fluxo de N_2 seco, para manter o ambiente inerte. As amostras 2, 12 e 41 foram colocadas dentro do forno,

o fluxo de gás ligado e o aquecimento iniciado. Na Figura 5.13 pode-se ver o perfil de aquecimento empregado ao longo do tempo, numa taxa de aquecimento de 10°C/min. Sendo que terminado o procedimento obtivemos as amostras 44, 45 e 46 (amostras 2, 12 e 41 após a pós-condensação respectivamente).

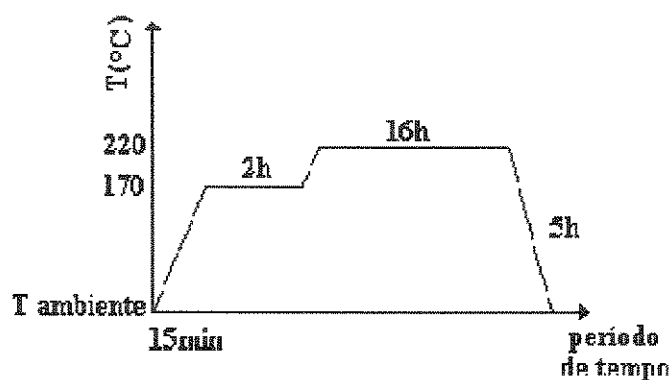


Figura 5.13- Diagrama do perfil de aquecimento empregado na reação de pós-condensação no estado sólido.

5.2.4 Aplicação - Confeccção das garrafas da mistura PET/PC

Para a confeccção das garrafas feitas da mistura PET/PC, empregou-se concentração de mistura 85/15 (% em peso), por ter se chegado a conclusão, através das análises de caracterização, de que esta concentração proporcionava melhores propriedades à mistura.

As garrafas foram confeccionadas em dois equipamentos diferentes:

5.2.4.1 Garrafas confeccionadas por extrusão/sopro:

- Tendo-se a mistura PET/PC, processada em extrusora dupla rosca através do procedimento e equipamento apresentado no item 5.2.2, esta era secada à 130 - 140°C.

- O equipamento utilizado foi uma extrusora/sopro mono rosca da marca BEKUM modelo HBD - 51, na qual o material era carregado sem manuseio e contato com o ambiente para manter-se seco.

- A temperatura de operação variou em: equipamento 200 - 250°C e da massa 240 - 270°C.

- O material era fundido e misturado pela extrusora e na saída era soprado, formando-se a garrafa (amostra 36).

5.2.4.2 Garrafas confeccionadas por injeção/sopro.

- A mistura PET/PC era confeccionada pelo procedimento e equipamento citado no item 5.2.2.

- O equipamento utilizado foi uma injetora/sopro mono rosca da marca AOKI, na qual o material era carregado sem manuseio e contato com o ambiente para manter-se seco.

- Neste equipamento o material era fundido e misturado, então passava por uma operação de pré-forma, esta a 90°C era colocada no molde onde o ar era soprado à temperatura ambiente dando a forma final à garrafa (amostra 39).

5.3- CARACTERIZAÇÃO

Neste item descreve-se as análises química, morfológica, mecânica e infravermelho, utilizadas para o estudo da mistura PET/PC.

5.3.1 Química – Viscosidade Intrínseca

A caracterização química foi feita por análise viscosimétrica, a fim de se obter a viscosidade intrínseca das amostras da mistura PET/PC extrudadas no equipamento Mini Max Molder e extrusora dupla rosca.

A análise de viscosidade intrínseca foi empregada com o objetivo de verificar se: as amostras estavam degradando durante o processamento e/ou, se as variáveis de processo estudadas influenciavam nesta propriedade, da mistura PET/PC.

Este teste analítico foi feito utilizando um viscosímetro Ubbelohde, onde se empregou soluções com 2,000g de cada amostra solubilizada em 25,0ml de ortoclorofenol.

A viscosidade intrínseca é obtida através da equação 5.3 (FLORY 1953).

$$[\eta] = [(t/t_0 - 1)/C]_{C \rightarrow 0} \quad (5.3)$$

onde t é tempo de escoamento da solução de concentração C, t_0 é o tempo de escoamento do solvente.

5.3.2 Morfológica - Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

5.3.2.1- Procedimento experimental

As amostras extrudadas foram fraturadas criogenicamente em Nitrogênio líquido. A fratura foi feita expondo o material ao N_2 por um período de aproximadamente 1 minuto e então fraturado com o auxílio de duas pinças. Fez-se então a metalização com ouro das superfícies das amostras analisadas no microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JXA-840A, operando a 20 KV.

5.3.3 Análise Dinâmico Mecânica - DMA

A caracterização térmica dinâmico mecânica da mistura PET/PC, foi feita por DMA, pois esta técnica permite a obtenção de informações sobre as mudanças das propriedades viscoelásticas dos materiais como uma função da temperatura, tempo ou frequência em uma deformação oscilatória constante. As amostras utilizadas podem estar em vários formatos para serem analisadas: fibras, filmes e lâminas (1- 200 μ m de espessura). Também uma ampla faixa de materiais podem ser analisados: polímeros, compósitos e metais. No DMA uma deformação oscilatória é aplicada na amostra por tensão/ deformação como uma função de temperatura ou tempo; a frequência (0,01 – 200 Hz) e deformação (0,03 – 1,7%) são pré-selecionadas e mantidas constantes ao longo da análise. A tensão oscilatória resultante está atrasada em relação à deformação aplicada por um ângulo de fase δ para um material viscoelástico e é monitorada por um transdutor. Três parâmetros são calculados, módulo dinâmico de

estocagem (elástico) E' , módulo dinâmico de perda (viscoso) E'' e o fator dissipação ou (“damping”), $\tan \delta = E''/E'$. Estas propriedades podem ser medidas de -150°C a 500°C (SIBILIA 1988, BROWN 1988, CRAVER 1983).

5.3.3.1 Procedimento experimental

As amostras extrudadas na forma de “espaguete” foram cortadas nas dimensões: espessura variável entre 2 e 3 mm e comprimento em torno de 20 mm.

As análises foram feitas em um equipamento da marca Netzsch modelo DMA242. Os parâmetros utilizados foram: faixa de -130 a 200°C , taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, porta amostra do tipo Dual Cantilever com distância fixa de 17,75 mm entre os pontos, amplitude de $15\mu\text{m}$ e frequência 1 Hz.

5.3.4 Espectroscopia no Infravermelho – Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

É usada para identificar materiais, determinar composições de misturas, monitorar o andamento e a extensão de reações, além de dar informações úteis para dedução da estrutura molecular. Esta técnica permite estudar os materiais nos estados sólido, líquido e gasoso, sendo necessária apenas algumas miligramas do material em questão.

A análise de espectroscopia no infravermelho está baseada no fato de que as moléculas tem vibrações internas de frequências específicas, tais frequências ocorrem na região do infravermelho no espectro eletromagnético: $\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 200\text{ cm}^{-1}$.

Então as transições dentro das moléculas são geralmente estudadas pela absorção seletiva da radiação que as atravessa. As transições entre os níveis eletrônicos ocorrem nas regiões do ultravioleta e do visível; aquelas entre os níveis vibracionais dentro do mesmo nível eletrônico, no infravermelho próximo e médio e aquelas entre níveis rotacionais próximos, nas regiões do infravermelho afastado e de microondas. Quando uma amostra é colocada em um feixe de radiação infravermelha, a amostra absorverá radiação em frequências correspondentes a frequências da vibração molecular, mas transmitirá em outras. A absorção da radiação

infravermelha depende do aumento da energia de vibração ou de rotação associado com a ligação covalente, desde que esse aumento resulte numa variação do momento dipolar da molécula. Isso significa que quase todas as moléculas contendo ligações covalentes mostrarão algum grau de absorção seletiva no infravermelho. As frequências da radiação absorvida são medidas por espectrômetro infravermelho e o resultado aparecerá num gráfico da Energia absorvida vs. Frequência e é chamado de espectro infravermelho do material. É possível a identificação de uma substância devido a diferença que existe nas vibrações e no campo do espectro infravermelho. Além disso para as frequências das absorções pode-se determinar se vários grupos químicos estão presentes ou não na estrutura química. Em adição a característica natural da absorção, a “magnitude” (extensão) da absorção devido a uma dada espécie está relacionada com a concentração da espécie (SIBILIA 1988, EWING 1972, DYER 1969, CRAVER 1983).

5.3.4.1- Procedimento Experimental

A partir das amostras extrudadas na forma de “espaguete”, fez-se uma solução contendo 0,005g da amostra em 0,500ml do solvente hexafluorisopropanol, que foi espalhada sobre pastilha de NaCl. Após a evaporação do solvente colocou-se a pastilha no porta amostra e obteve-se o espectro. Utilizou-se para esta análise o equipamento de FT-IR da marca BRUKER, modelo IFS 48.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS E DISCUSSÕES

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção apresentaremos os resultados e as discussões das análises químicas, morfológicas, mecânicas e de espectroscopia no infravermelho, empregadas na caracterização das amostras da mistura PET/PC. Sendo que as amostras analisadas se encontram na Tabela 6.1.

Tabela 6.1- Relação das amostras utilizadas nos estudos de $[\eta]$, SEM, FT-IR e DMA correlacionadas com os parâmetros de processo.

AM	T1 (min.)	T2 (min.)	%PC	CAT. (ppm)	REPR	PÓS- COND
2	5	2	15	0	0	0
4	10	5	15	0	0	0
8	10	2	15	0	0	0
12	5	2	15	500	0	0
14	10	5	15	500	0	0
19	10	5	15	700	0	0
22	10	5	30	0	0	0
25	10	5	30	500	0	0
27	10	5	30	700	0	0
29	10	5	15	0	1	0
31	10	2	15	0	1	0
34	10	5	15	500	1	0
36	-	-	15	0	0	0
39	-	-	15	0	0	0
40	-	-	15	0	0	0
41	-	-	15	0	0	0
42	-	-	15	0	0	0
44	5	2	15	0	0	1
45	5	2	15	500	0	1
46	-	-	15	0	0	1

Legenda da Tabela 6.1:

T1 = tempo total de processo (min)

T2 = tempo de cisalhamento (min)

CAT = catalisador

REPR = reproprocessamento

PÓS-COND = pós-condensação

Amostra 36 (corpo de garrafa - extrusão/sopro)

Amostras 39 (corpo de garrafa - injeção/sopro)

Amostra 40 (extrudado ZSK30 - 150rpm/feed 100)

Amostra 41 (extrudado ZSK30 - 300rpm/feed 100)

Amostra 42 (extrudado ZSK30 - 450rpm/feed 100)

6.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA - ANÁLISE VISCOSIMÉTRICA

Os resultados da análise de viscosidade intrínseca das amostras da mistura PET/PC extrudadas no equipamento Mini Max Molder e extrusora dupla rosca se encontram na Tabela 6.2 e também estão ilustrados na forma gráfica na Figura 6.1.

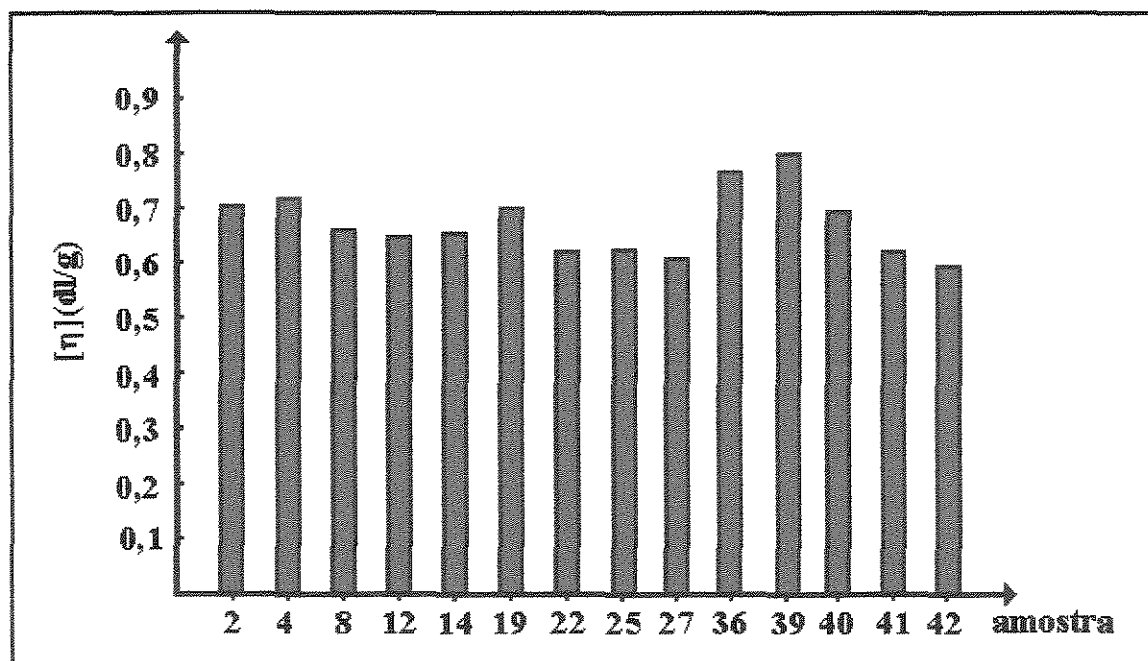


Figura 6.1 - Ilustração gráfica: amostra vs $[\eta]$.

Tabela 6.2 - Resultados obtidos da análise de viscosidade intrínseca.

<i>AMOSTRA</i>	<i>$[\eta]$ (dl/g)</i>
2	0,702
4	0,732
8	0,665
12	0,653
14	0,658
19	0,697
22	0,631
25	0,646
27	0,618
36	0,785
39	0,828
40	0,687
41	0,640
42	0,593

Através dos resultados mostrados tanto na Tabela 6.2, quanto na Figura 6.1 e sabendo-se que a $[\eta]$ inicial do PET, assim como a $[\eta]$ da mistura física PET/PC (85/15) e (70/30) antes do processamento, utilizados neste trabalho é de 0,800dl/g, pode-se dizer que: tomando as amostras sem (2 e 4) e com catalisador (12 e 14) notou-se diminuição no valor da $[\eta]$, sugerindo que o catalisador ou o método de introdução deste na mistura causou degradação por hidrólise na amostra. O mesmo pode ser dito da amostra 27 que foi preparada com uma quantidade maior de catalisador. Quanto a amostra 42 pode-se dizer que o processo de degasagem na extrusora dupla rosca foi deficiente causando também algum grau de degradação na mistura. Com exceção destas amostras citadas acima, nota-se uma tendência na mistura PET/PC em não sofrer processo de degradação durante seu processamento e que os parâmetros de processo, exceto emprego de catalisador, não influenciam na $[\eta]$, já que os resultados estão próximos dos valores do PET e da mistura original.

6.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA - SEM

A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM), das superfícies fraturadas criogenicamente, das amostras extrudadas no Mini Max Molder e na extrusora dupla rosca.

Devido à facilidade de realização dos testes, bem como da interpretação dos resultados, a microscopia eletrônica de varredura (SEM) é uma técnica bastante empregada para o estudo de misturas poliméricas.

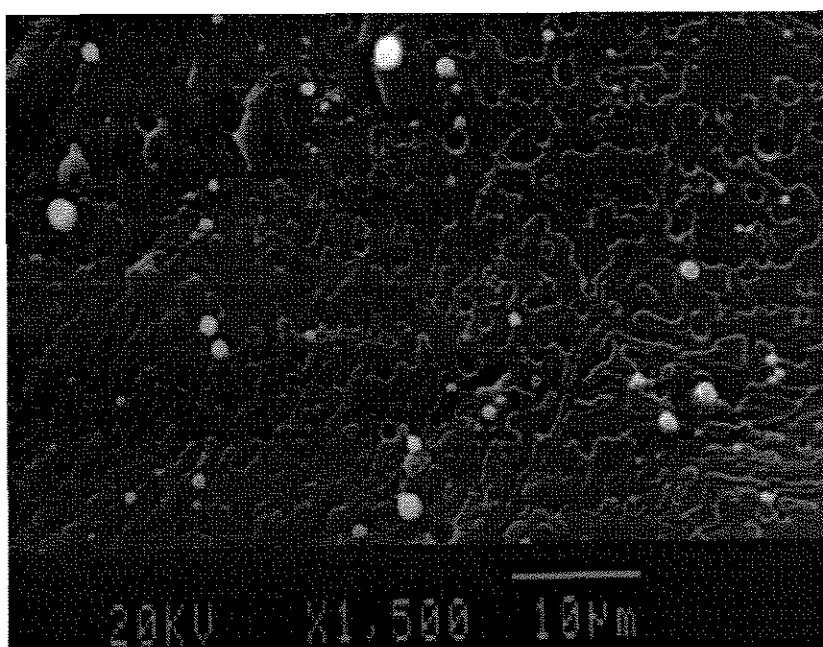
Sabendo-se da literatura que a morfologia final de mistura é influenciada por diversos parâmetros empregados no processo, os ensaios morfológicos foram realizados a fim de estudar a influência de alguns destes parâmetros na morfologia final da mistura PET/PC. Os parâmetros levados em consideração foram: tempo total de processo, tempo de cisalhamento, rotação da rosca cisalhante, concentração dos componentes da mistura, emprego de catalisador, concentração de catalisador, reprocesso e reação de pós-condensação.

6.2.1 Influência do tempo total de processo na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder.

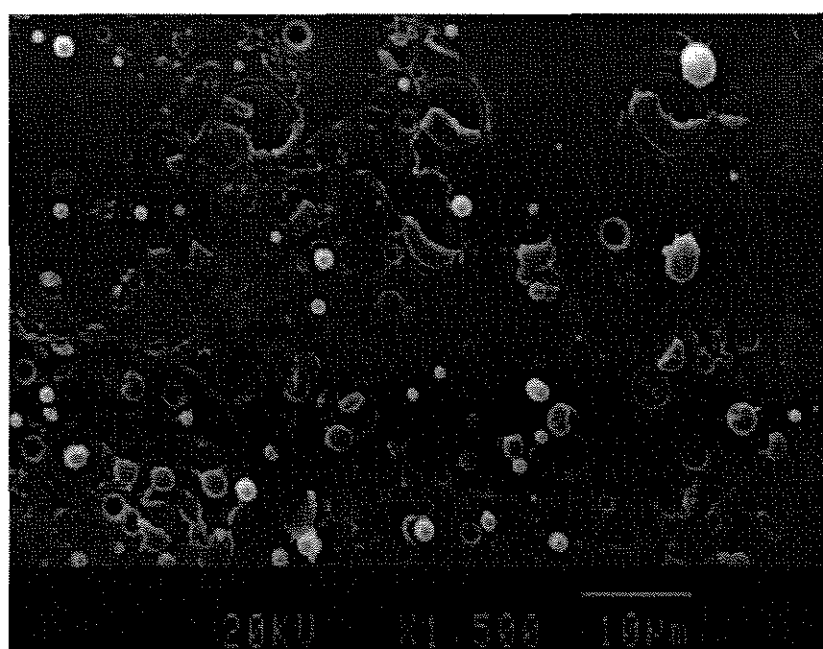
O tempo total de processo foi variado em 5, 10 e 12 minutos. Para se estudar a influência deste parâmetro na morfologia final da mistura, utilizou-se as amostras 2 e 8, as quais foram confeccionadas em 5 e 10 minutos respectivamente e foram cisalhados durante 2 minutos.

Observando-se a Figura 6.2, vemos que não existem diferenças na morfologia destas amostras, onde o tamanho das partículas da fase dispersa de PC parece permanecer praticamente o mesmo.

Pode-se sugerir que, mesmo aumentando o tempo total de processo, este não foi suficiente para promover interação entre os polímeros e consequente decréscimo no tamanho das partículas, acreditando-se que isso possa ocorrer para tempos de processo maiores. Porém não foi empregado tempo de mistura no estado fundido maior que 12 minutos para se evitar reações de degradação. Então para se estudar melhor o efeito de tempos de processo maiores, utilizou-se a reação de pós-condensação no estado sólido, cujos resultados serão discutidos no item 6.2.8.



Amostra 2



Amostra 8

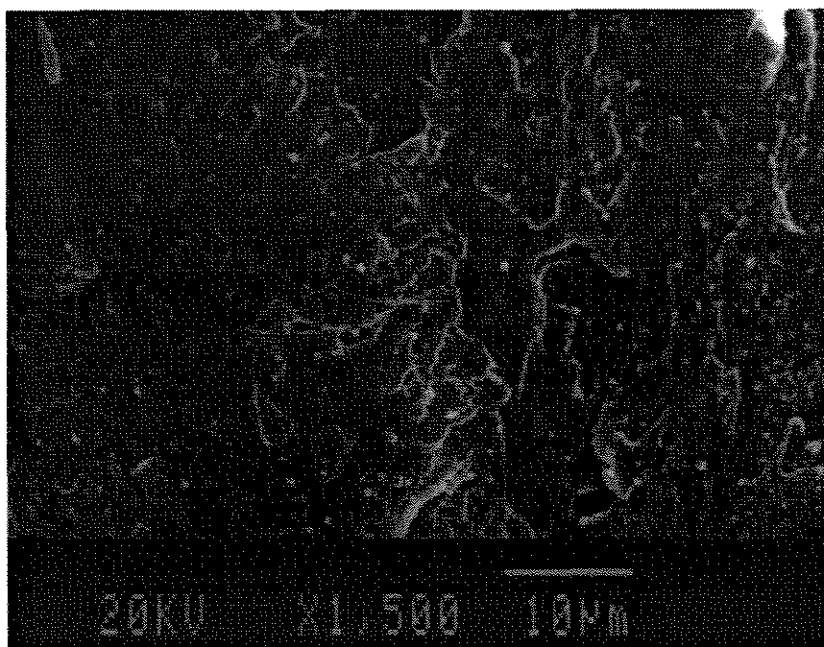
Figura 6.2: Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC (85/15) confeccionadas em 5 e 10 minutos de processamento.

6.2.2 Influência do tempo de cisalhamento na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder.

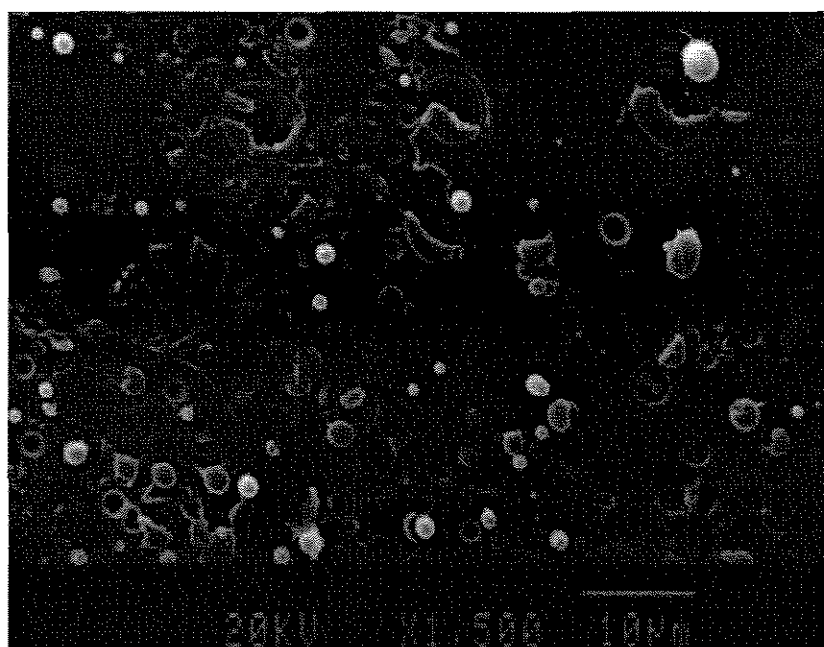
O tempo de cisalhamento empregado na confecção das amostras foi variado de acordo com os protocolos de mistura vistos no capítulo 5. Para estudar a influência deste parâmetro na morfologia final da mistura PET/PC, foram escolhidas as amostras 4 e 8 confeccionadas em 10 minutos de tempo total de processo e 5 minutos e 2 minutos de tempo de cisalhamento, respectivamente.

Observando a Figura 6.3, verifica-se que existem diferenças significativas no tamanho das partículas da fase dispersa de PC na matriz de PET.

A amostra 4, apresenta tamanhos de partículas da fase dispersa de PC menores que da amostra 8, sugerindo que o aumento do tempo de cisalhamento forneceu energia ao sistema capaz de vencer a tensão superficial da fase dispersa de PC quebrando suas partículas em tamanhos menores. Este resultado está de acordo com a literatura estudada sobre morfologia de mistura (PLOCHOCKI 1990).



Amostra 4



Amostra 8

Figura 6.3: Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC (85/15) confeccionadas com 5 e 2 minutos de cisalhamento (respectivamente).

6.2.3 Influência da rotação da rosca cisalhante na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada na extrusora dupla rosca.

A rotação da rosca cisalhante da extrusora dupla rosca foi variada em 150, 300 e 450 rpm. Para se estudar a influência deste parâmetro na morfologia da mistura PET/PC utilizou-se as amostras 40 (150 rpm), 41 (300 rpm) e 42 (450 rpm).

Da Figura 6.4, pode-se notar que a velocidade de rotação da rosca influencia na morfologia, sendo que conforme se aumenta a velocidade da rosca cisalhante a morfologia da fase dispersa de PC se alonga (amostra 41) e depois aumenta de tamanho (amostra 42).

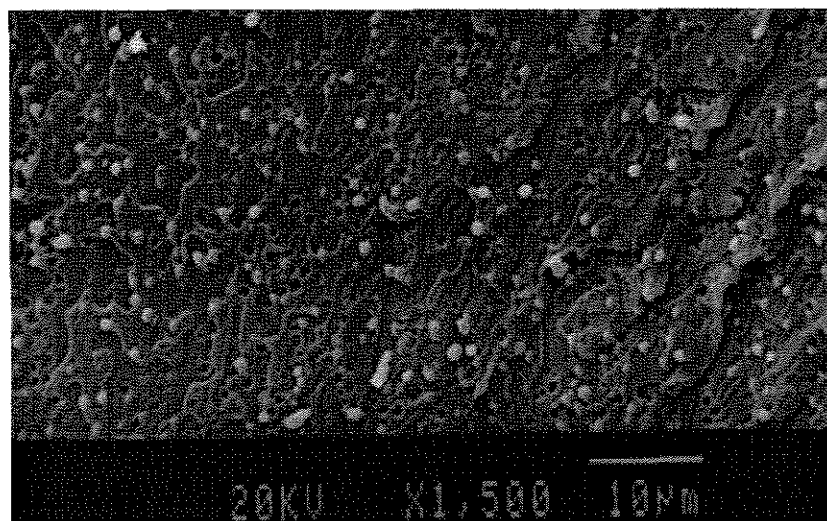
Esse resultado sugere que, o aumento da tensão de cisalhamento promovida pelo aumento da velocidade de rotação da rosca cisalhante, agregou ao sistema uma energia muito alta capaz de provocar a coalescência das partículas da fase dispersa de PC. Isso ocorre porque, a tensão de cisalhamento promove diminuição das partículas, mas esse fenômeno não ocorre infinitamente e sim até o momento em que a tensão aplicada é muito alta e começa a provocar a colisão forçada entre as partículas, causando aglutinamento das mesmas. Neste sistema as partículas de PC começaram a se aglutinar formando uma morfologia alongada e depois aumentando de tamanho. O fenômeno de coalescência observado nesta mistura, está de acordo com a literatura estudada sobre morfologia de mistura (PLOCHOCKI 1990, UTRACKI 1989).

6.2.4 Influência da concentração dos componentes PET e PC na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder.

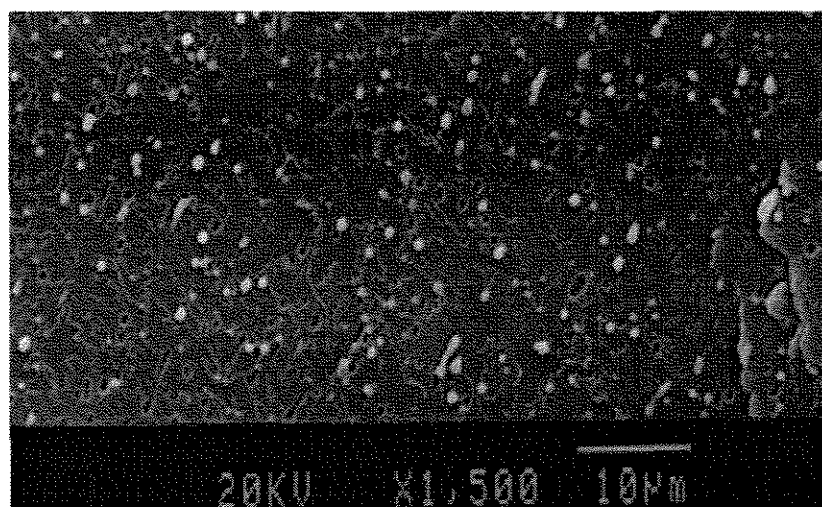
As amostras da mistura PET/PC foram confeccionadas em duas concentrações % peso/peso (PET/PC): 85/15 e 70/30. Para se verificar a influência da concentração na morfologia final desta mistura utilizou-se as amostras 4 e 22 nas concentrações citadas, respectivamente.

Observando a Figura 6.5 nota-se diferenças significativas na morfologia da fase de PC dispersa na matriz de PET. Verifica-se que o tamanho das partículas da fase dispersa de PC aumenta, conforme se aumenta a concentração deste componente.

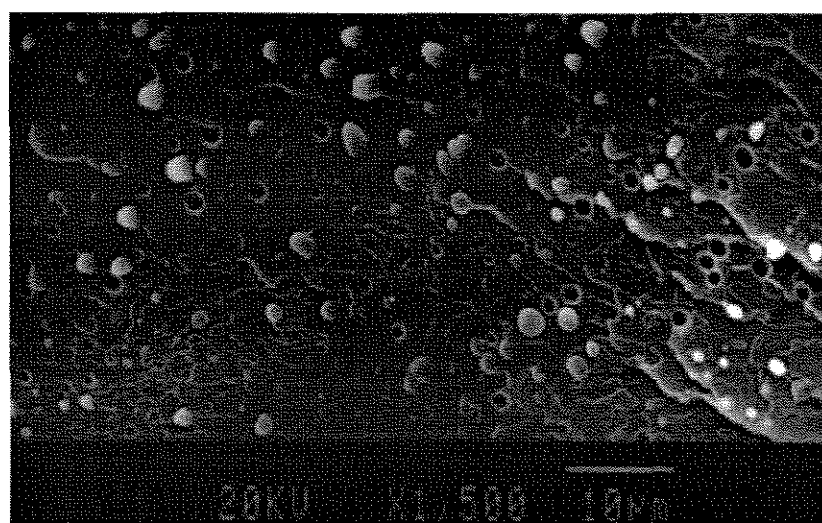
Conclui-se que aumentando a concentração de PC e mantendo todos os outros parâmetros do processo, as partículas de PC aumentam por estarem em maior quantidade.



Amostra 40

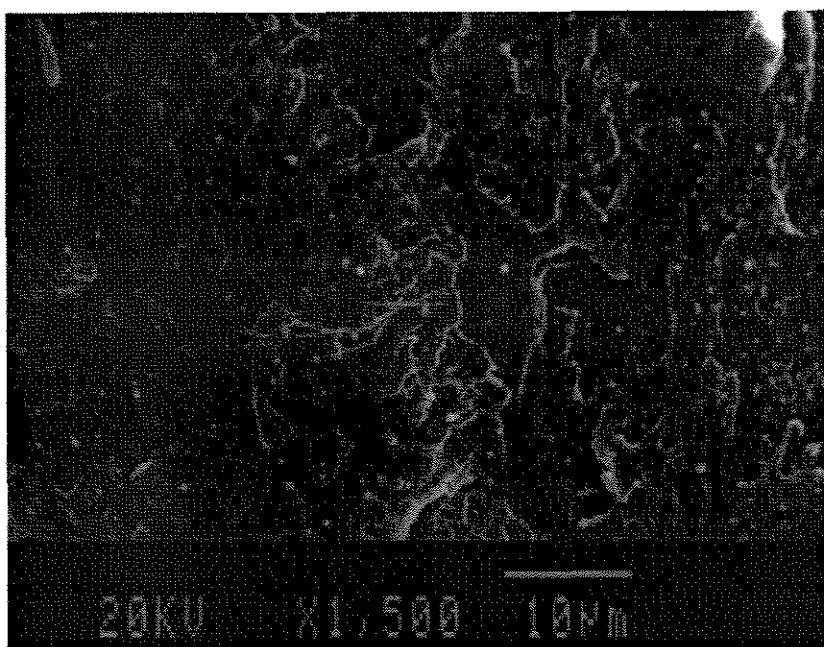


Amostra 41

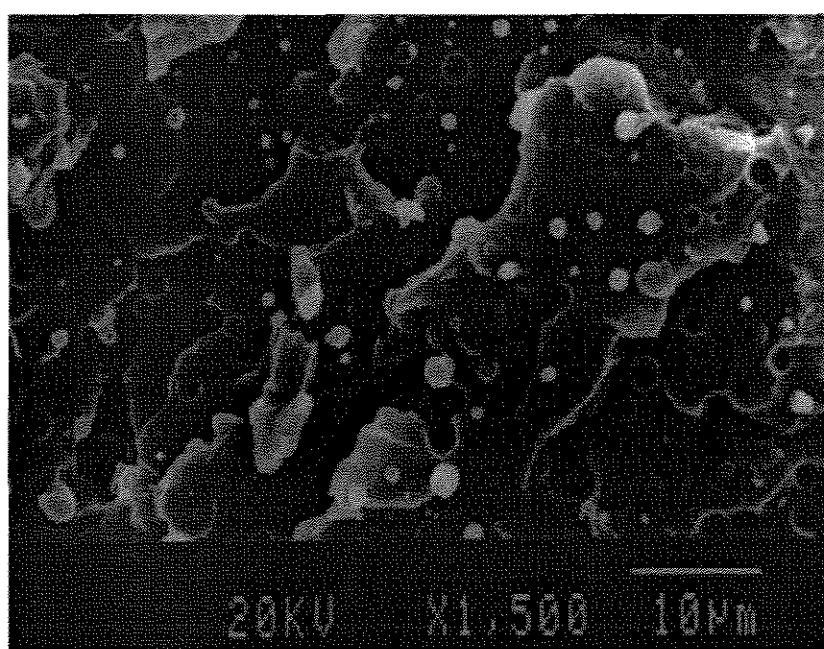


Amostra 42

Figura 6.4: Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC (85/15) confeccionadas em 150, 300 e 450 rpm da rosca cisalhante (respectivamente).



Amostra 4



Amostra 22

Figura 6.5: Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC confeccionadas nas concentrações (85/15) e (70/30) (respectivamente).

6.2.5 Influência do emprego do catalisador Titanato de Trietanolamina na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder.

Para estudar a influência deste parâmetro selecionou-se as amostras listadas na Tabela 6.3.

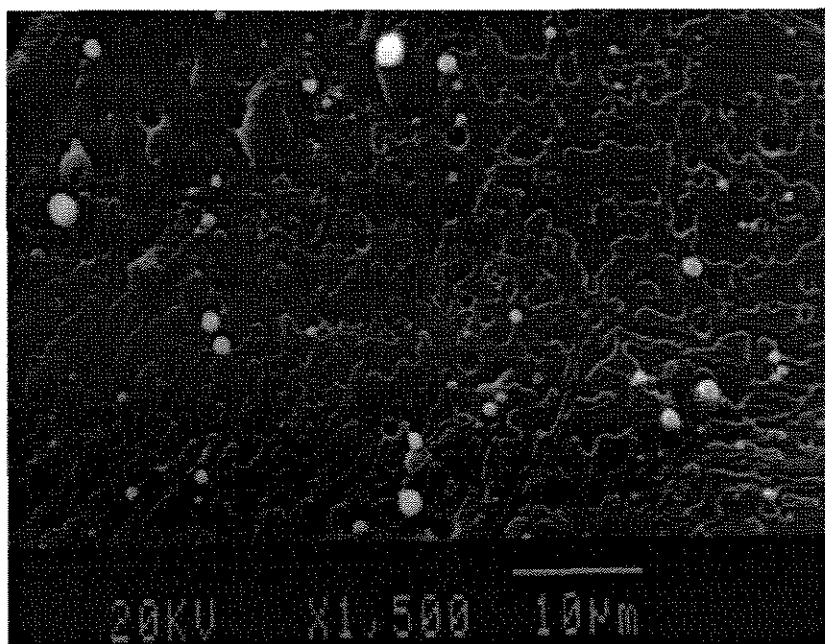
Tabela 6.3- Amostras utilizadas para estudar a influência do catalisador na morfologia final da mistura PET/PC.

Amostra	Tempo de processo	Com catalisador	Sem catalisador
2	5 minutos		X
4	10 minutos		X
12	5 minutos	X	
14	10 minutos	X	

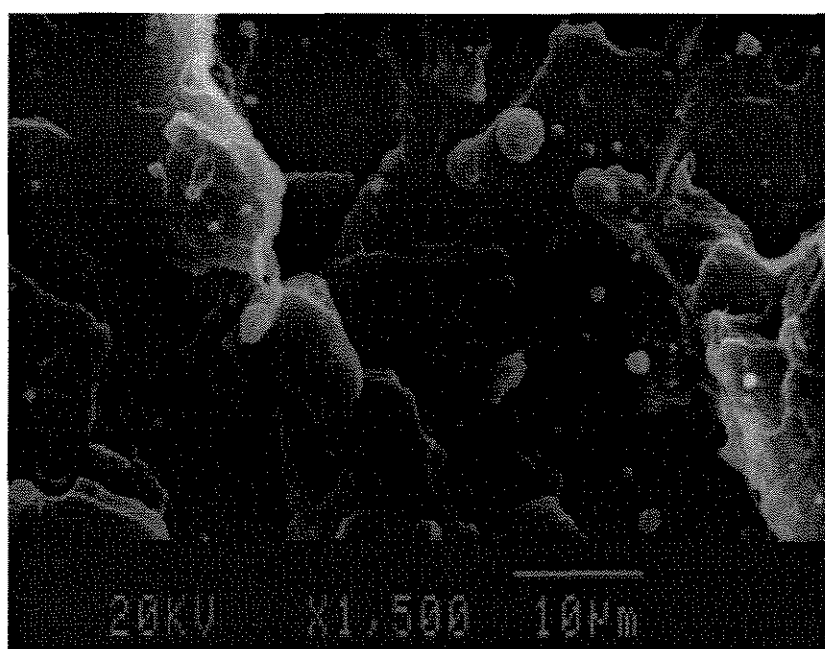
Através da Figura 6.6 (a) e (b) nota-se diferença na morfologia das amostras com e sem o emprego de catalisador. A diferença encontra-se no aumento do tamanho das partículas da fase dispersa de PC quando se utilizou catalisador.

Este resultado fugiu as expectativas, pois esperava-se que, com o emprego de catalisador as partículas da fase dispersa de PC diminuíssem de tamanho, devido à formação de copolímero através das reações de transesterificação.

Para se explicar este resultado pode-se dizer que, o tempo de processo foi insuficiente para promover o avanço das reações de transesterificação, mesmo com o emprego de catalisador, hipótese a ser verificada no item 6.2.8, ou ainda que houve competição entre as reações de degradação e transesterificação, já que foi verificado no estudo de viscosidade intrínseca, item 6.1, a ocorrência de reação de degradação quando se empregou catalisador, por diminuição nos valores de $[\eta]$.

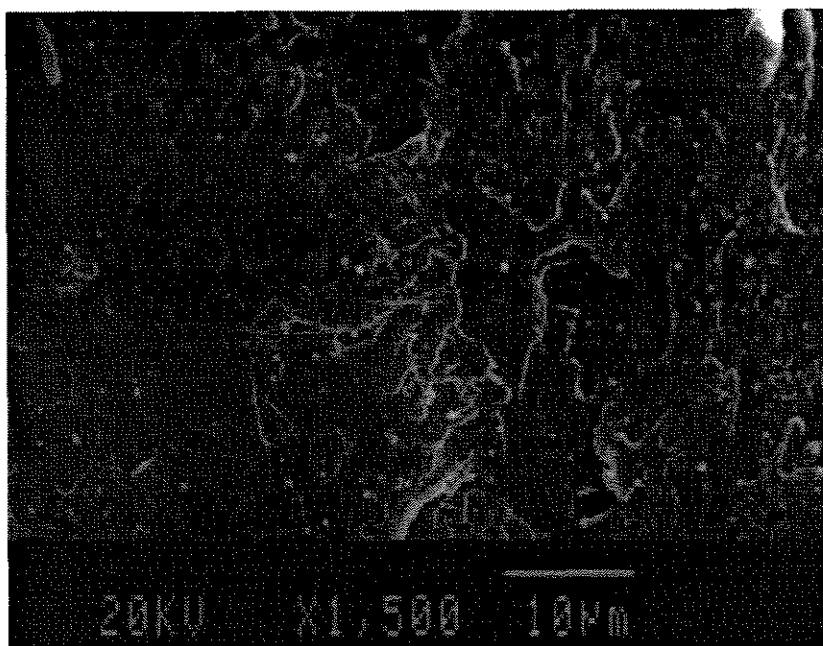


Amostra 2

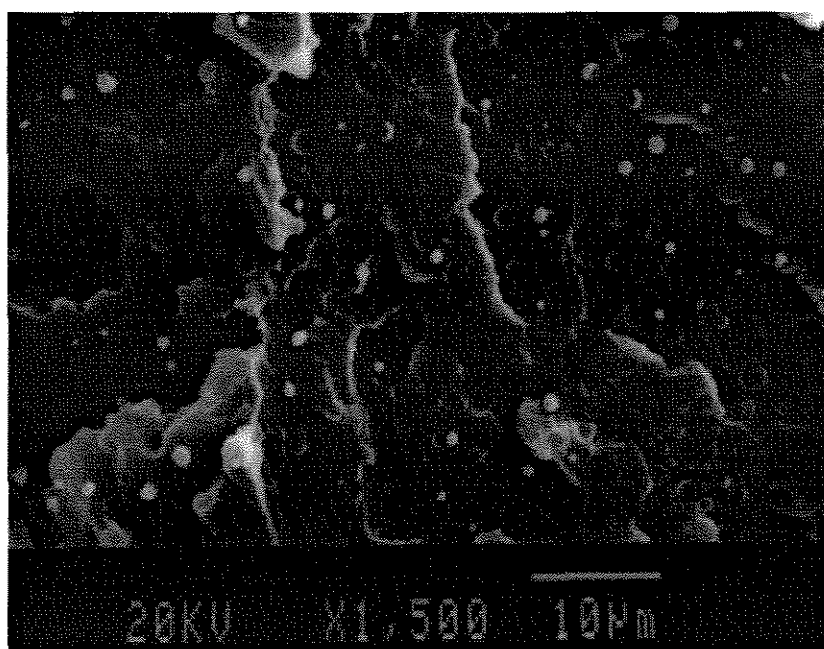


Amostra 12

Figura 6.6 (a): Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC (85/15) confeccionadas sem e com catalisador (respectivamente).



Amostra 4



Amostra 14

Figura 6.6 (b): Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC (85/15) confeccionadas sem e com catalisador (respectivamente).

6.2.6 Influência da concentração de catalisador empregado na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder.

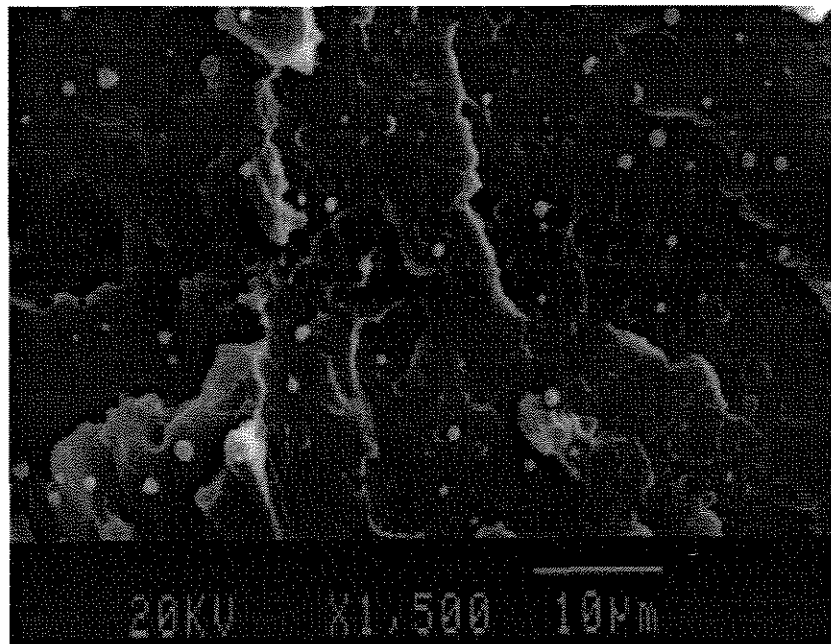
O catalisador foi empregado em duas concentrações diferentes 500 e 700 ppm e as amostras selecionadas para este estudo encontram-se na Tabela 6.4.

Tabela 6.4- Amostras selecionadas para estudo da influência da concentração de catalisador na morfologia da mistura PET/PC.

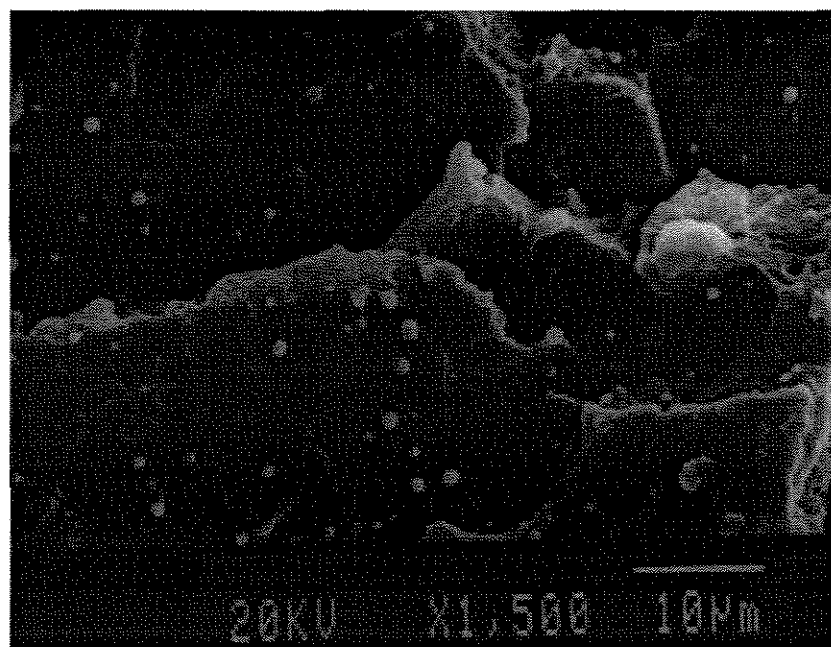
Amostra	Catalisador: 500 ppm	Catalisador: 700 ppm	PET/PC 85/15	PET/PC 70/30
14	X		X	
19		X	X	
25	X			X
27		X		X

Da Figura 6.7 (a) e (b) verifica-se que não houve nenhuma variação significativa na morfologia desta mistura para as amostras 14 e 19, ao passo que para as amostras 25 e 27 verificou-se diminuição no tamanho das partículas da fase dispersa de PC com o aumento da concentração de catalisador.

Portanto o efeito do catalisador foi mais significativo quando se tem mais PC na mistura devido provavelmente ao aumento da quantidade de grupos reativos deste polímero, possibilitando maior número de reações de transesterificação, o que sugere que estas reações são limitadas à quantidade de área interfacial, determinadas pela composição da mistura e tamanho das fases dispersas.

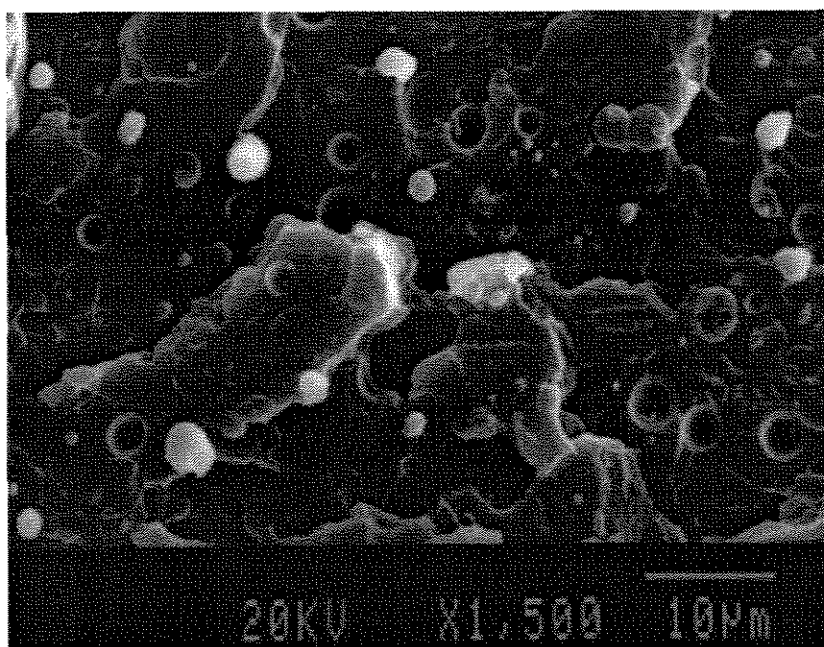


Amostra 14

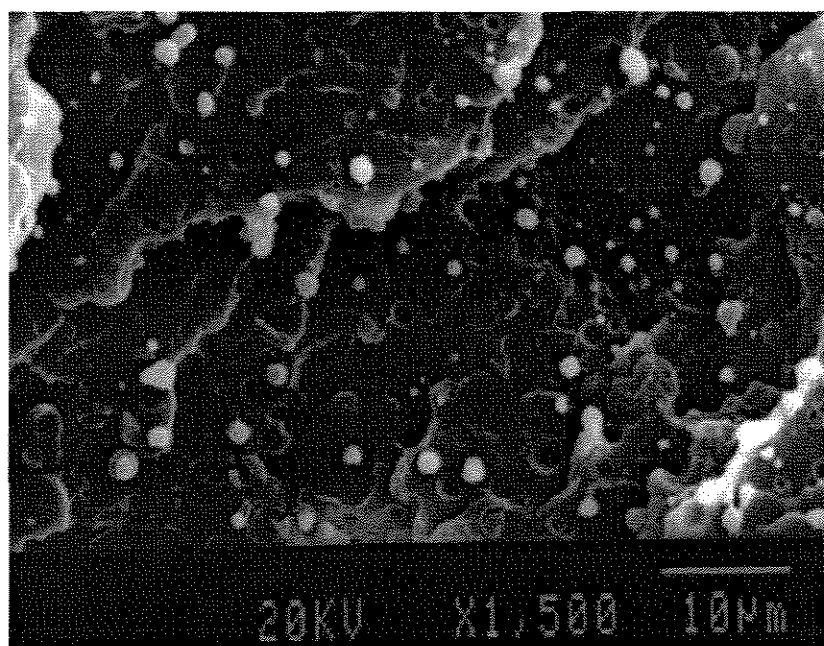


Amostra 19

Figura 6.7 (a): Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC (85/15) confeccionadas com 500 e 700 ppm de catalisador (respectivamente).



Amostra 25



Amostra 27

Figura 6.7 (b): Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC (70/30) confeccionadas com 500 e 700 ppm de catalisador (respectivamente).

6.2.7 Influência do reprocessamento na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder.

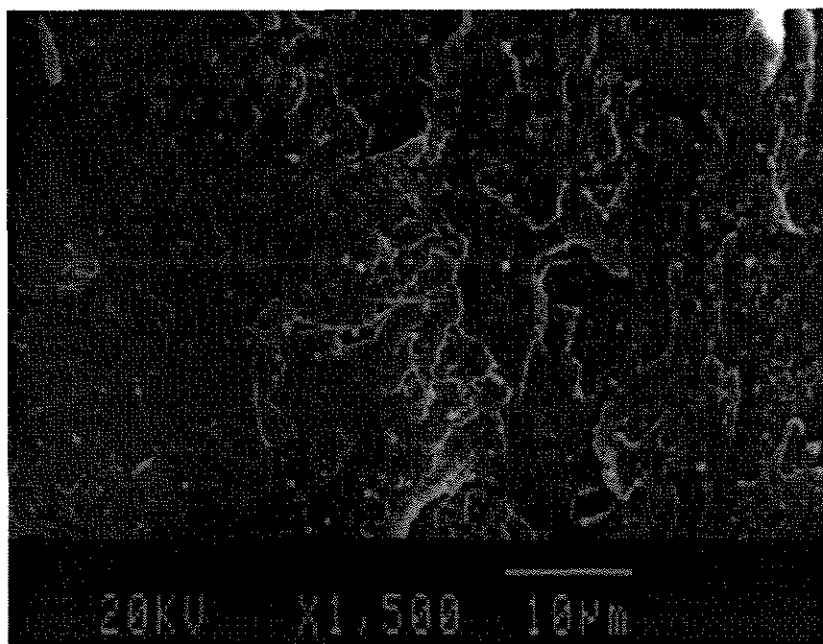
Para este estudo foram escolhidas as amostras 29, 31 e 34 reprocessadas das amostras 4, 8 e 14 respectivamente. Da Figura 6.8 (a), (b) e (c) nota-se pequena variação na morfologia da mistura após o reprocessamento, com aumento de tamanho das partículas da fase dispersa de PC após o reprocessamento.

O aumento do tamanho das partículas deve-se principalmente a um efeito de coalescência, e é mais acentuado nas amostras não compatibilizadas. Isto pode ser observado pela maior variação de morfologia entre as amostras 4 e 29 (não compatibilizada) em comparação com 14 e 34 (500 ppm catalisador).

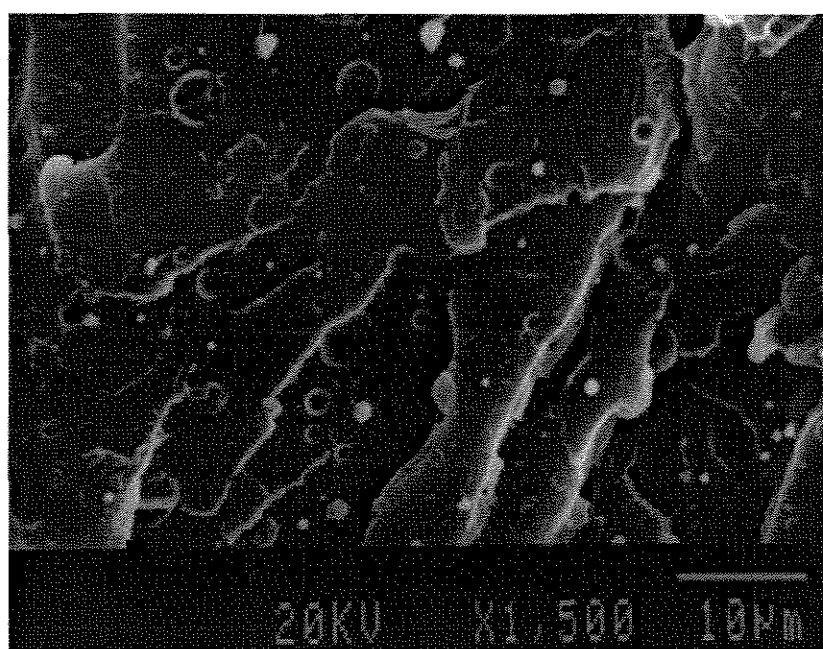
6.2.8 Influência da reação de pós-condensação no estado sólido, na morfologia final da mistura PET/PC confeccionada no Mini Max Molder.

Este estudo foi realizado utilizando-se as amostras 44 e 45 que são as amostras 2 e 12 após a reação de pós-condensação, cujas condições são apresentadas no capítulo 5.

Da figura 6.9 (a) e (b) nota-se mudanças na morfologia destas amostras, onde o tamanho das partículas da fase dispersa de PC diminuíram de tamanho após a reação de pós-condensação. Pode-se sugerir que este resultado confirma a hipótese de que, o aumento do tempo de processo aumenta a eficiência das reações de transesterificação, o que não foi possível notar no estudo do item 6.2.1 e 6.2.5. Além disso, também foi possível comprovar que no estado sólido as reações de transesterificação continuam ocorrendo, em altas temperaturas assim como a polimerização por condensação nos polímeros da classe dos poliésteres.

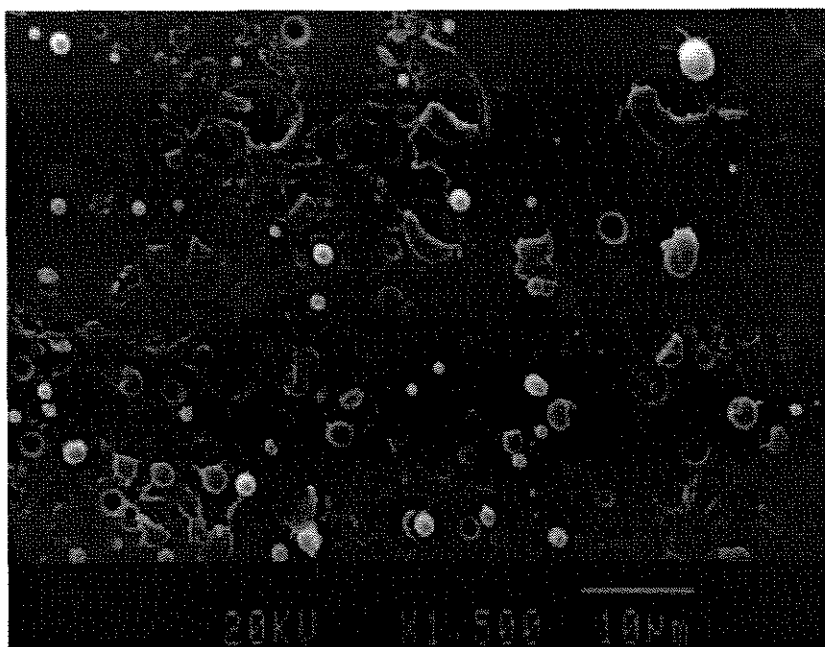


Amostra 4

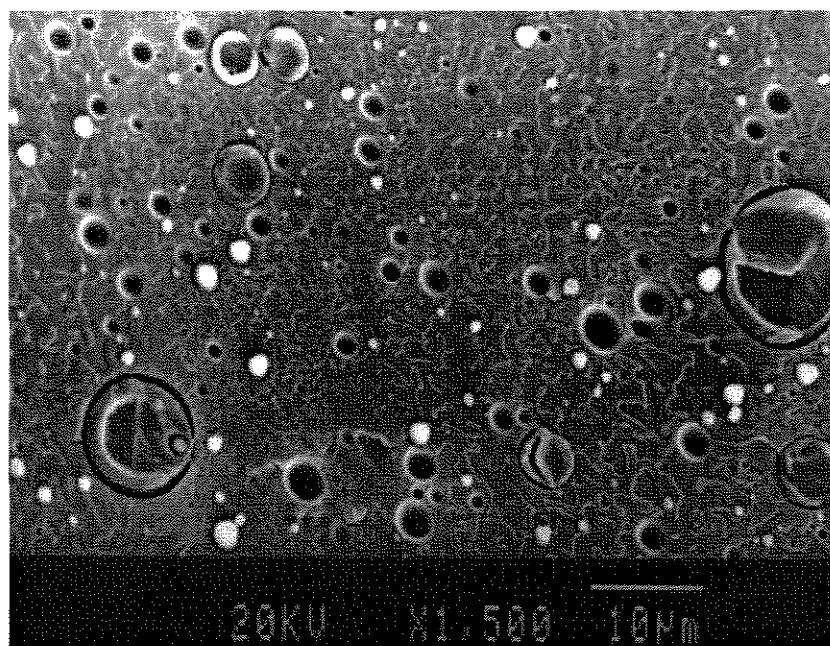


Amostra 29

Figura 6.8 (a): Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC (85/15) em 10 minutos de processamento, sem e com reprocessamento (respectivamente).

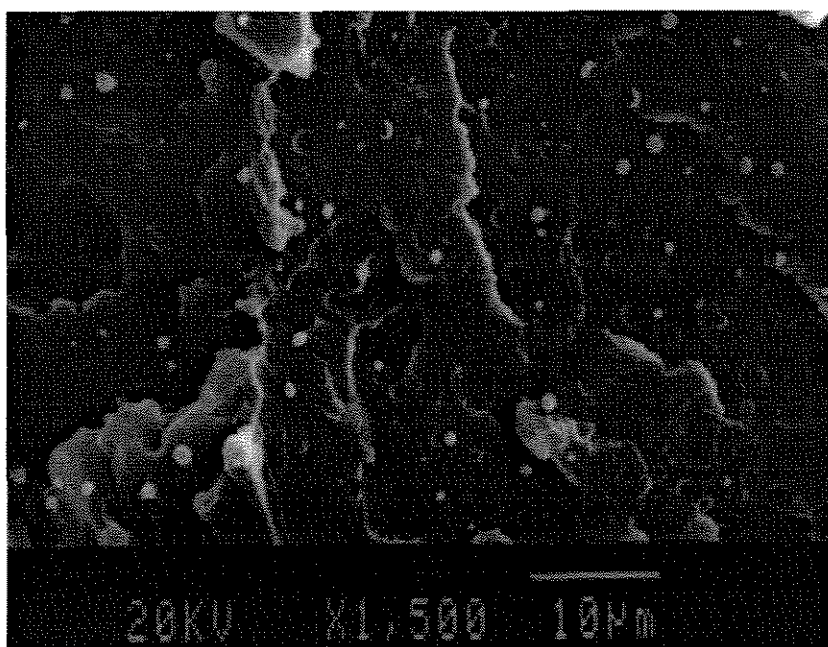


Amostra 8

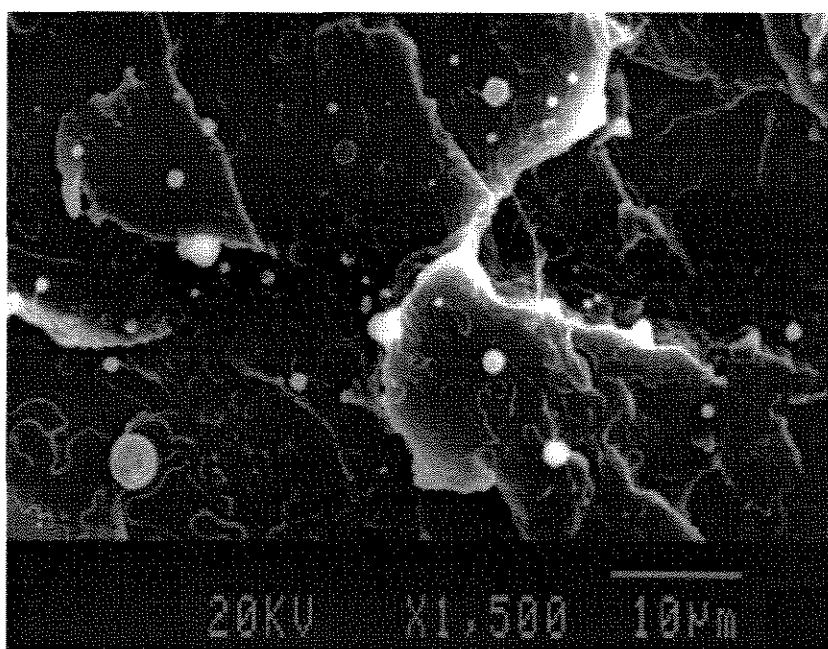


Amostra 31

Figura 6.8 (b): Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC (85/15) em 10 minutos de processamento, sem e com reproprocessamento (respectivamente).

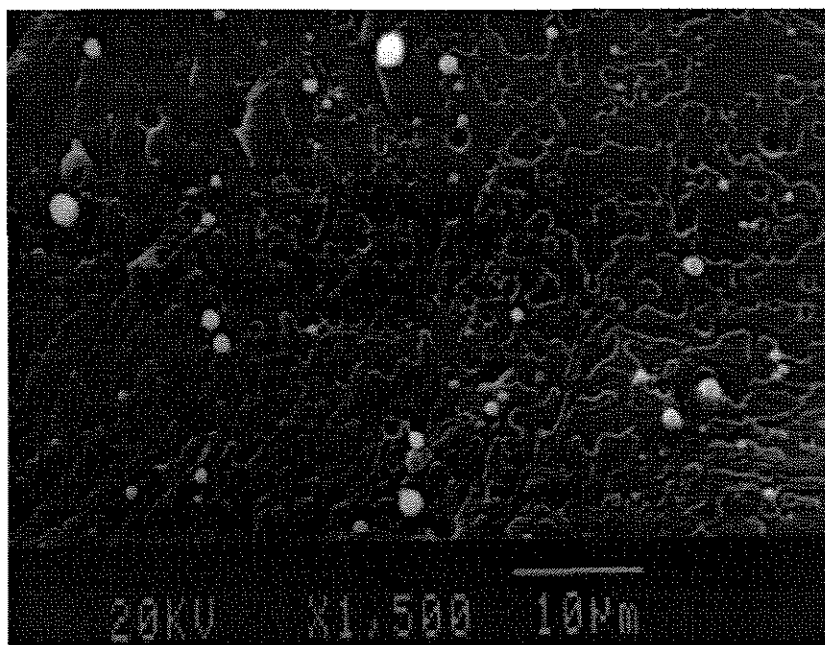


Amostra 14

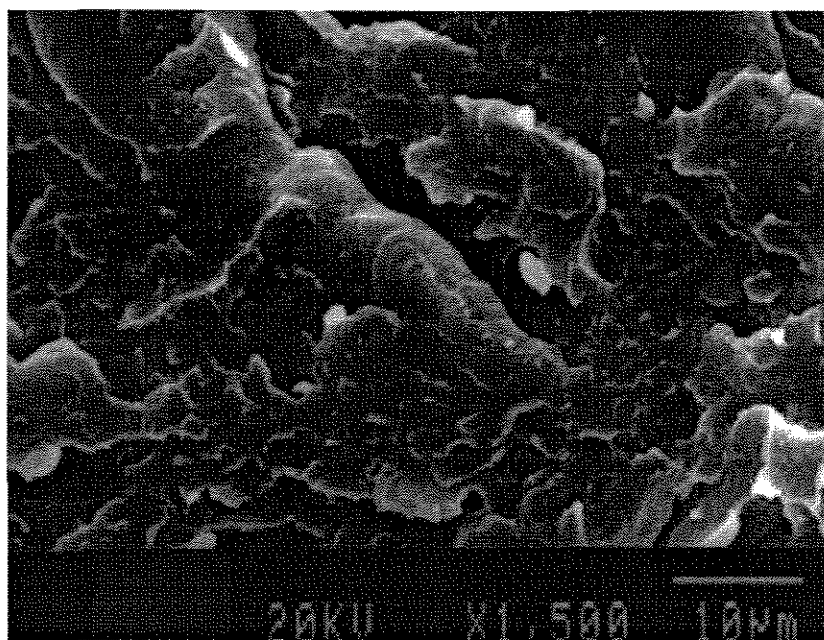


Amostra 34

Figura 6.8 (c): Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC (85/15) em 10 minutos de processamento com catalisador, sem e com reprocessamento (respectivamente).

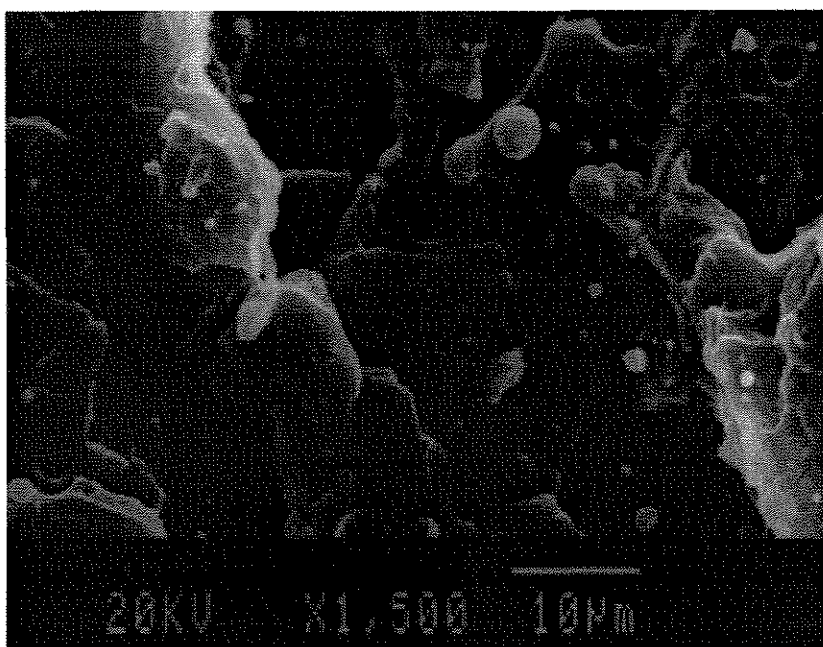


Amostra 2

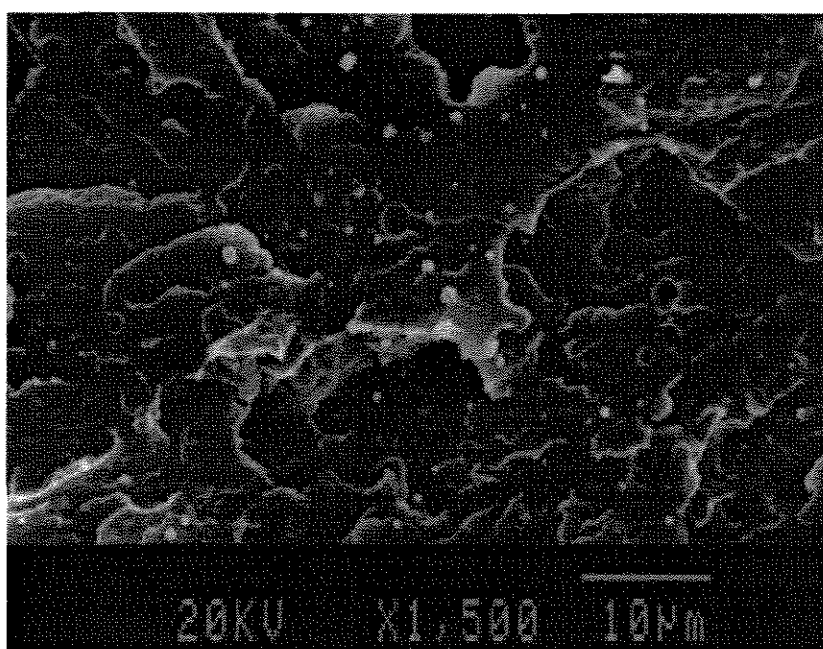


Amostra 44

Figura 6.9 (a): Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC (85/15) em 5 minutos de processamento, sem e com pós-condensação (respectivamente).



Amostra 12



Amostra 45

Figura 6.9 (b): Micrografias da SEM das superfícies fraturadas criogenicamente, da mistura PET/PC (85/15) em 5 minutos de processamento, com catalisador e sem e com pós-condensação (respectivamente).

6.3 CARACTERIZAÇÃO POR INFRAVERMELHO - (FT-IR)

A análise de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), foi utilizada com o objetivo de verificar a ocorrência e extensão das reações de transesterificação, nas amostras da mistura PET/PC extrudadas no equipamento Mini Max Molder e extrusora dupla rosca, levando em consideração a possível influência dos seguintes parâmetros de processo: tempo total de processo, tempo de cisalhamento, rotação da rosca cisalhante, emprego de catalisador, concentração de catalisador, concentração dos componentes de mistura, reprocesso, reação de pós-condensação. Também se fez um estudo sobre a influência do tipo de processo, empregado na confecção de garrafas, nas reações de transesterificação.

Sabendo-se da literatura as linhas de absorbância que caracterizam as reações de transesterificação (1741 e 1070, vibração do éster aromático produto da reação) e as linhas características dos componentes da mistura (1724 vibração do éster alifático do PET e 1770 vibração da mistura de carbonato alifático-aromático do PC), foi possível estudar os espectros obtidos através da análise e construir a Tabela 6.4. Nesta tabela encontram-se os valores relativos das linhas de absorbância característica do PET e PC, relacionadas com os parâmetros de processo citados acima.

Então tem-se as relações:

$$AR_{1770} = [\text{abs}(1770\text{cm}^{-1})/\text{abs}(729\text{cm}^{-1})] [1 - \%PC/100] \text{ e,}$$

$$AR_{1724} = [\text{abs}(1724\text{cm}^{-1})/\text{abs}(729\text{cm}^{-1})] [1 - \%PC/100],$$

onde $\text{abs}(729\text{cm}^{-1})$ corresponde a vibração da unidade tereftálica (deve-se corrigir pela quantidade efetiva de unidades tereftálicas existentes na mistura), que não se modifica com a ocorrência da reação de transesterificação e é utilizada como padrão para eliminar diferenças de concentração e espessura do filme utilizado na análise.

Em todos os resultados apresenta-se tabelas, as quais contém as amostras e respectivos resultados das absorbâncias relativas em 1770 e 1724, utilizados no estudo da influência de cada parâmetro nas reações de transesterificação.

No final desta seção, estudo por infravermelho, encontra-se um espectro Figura 6.10, para ilustrar os resultados obtidos através desta análise, sendo que os espectros de todas as amostras estudadas apresentaram-se muito parecidos.

6.3.1 Influência do tempo total de processo nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder.

Tabela 6.5- Amostras utilizadas no estudo da influência do tempo total de processo nas reações de transesterificação.

AMOSTRA	T(min.)	AR1770	AR1724
2	5	0,214	2,020
8	10	0,322	2,009

Observando a Tabela 6.5 pode-se notar que houve aumento na absorbância relativa 1770 com o aumento do tempo total de processo, não sendo possível identificar aumento nas reações de transesterificação com o aumento do tempo total de processo. Assim como no estudo de morfologia o máximo de tempo de processo estudado, neste item, foi de 10 minutos. Pode-se sugerir que, este tempo máximo empregado não foi suficiente para promover aumento de tais reações, sendo que essa hipótese será verificada no item 6.3.8, onde se faz um estudo utilizando reação de pós-condensação no estado sólido no qual emprega-se tempo de processamento bem maior. Então, pode-se dizer que houve coerência no resultado, pois está de acordo com o resultado verificado no estudo morfológico, onde não se observou mudança significativa na morfologia da mistura, tendo como influência este mesmo parâmetro.

6.3.2 Influência do tempo de cisalhamento nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder.

Tabela 6.6- Amostras utilizadas no estudo da influência do tempo de cisalhamento nas reações de transesterificação.

AMOSTRA	T(min.)	AR1770	AR1724
4	5	0,246	1,864
8	2	0,322	2,009

Dos resultados apresentados na Tabela 6.6, pode-se observar que as absorvâncias relativas em 1770 e 1724, diminuíram com o aumento do tempo de cisalhamento, indicando aumento nas reações de transesterificação. Pode-se sugerir que o cisalhamento promoveu maior interação entre as fases dos polímeros, facilitando a ocorrência das reações de transesterificação, que acontecem na região interfacial dos polímeros. Esse parâmetro teve influência significativa nos resultados de IR e também no estudo morfológico.

6.3.3 Influência da rotação da rosca cisalhante nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada na extrusora dupla rosca.

Tabela 6.7- Amostras utilizadas no estudo da influência da rotação da rosca cisalhante nas reações de transesterificação.

AMOSTRA	ROTAÇÃO(rpm)	AR1770	AR1724
40	150	0,691	2,386
41	300	0,363	2,062
42	450	0,416	2,164

Da Tabela 6.7, observa-se diminuição nos valores das absorvâncias em 1770 e 1724, da amostra 40 para a 41 e depois ligeiro aumento nestes valores, da amostra 41 para a 42, conforme se aumenta a rotação da rosca cisalhante.

Pode-se dizer que, o aumento da rotação da rosca cisalhante, promove aumento nas reações de transesterificação, devido ao aumento de interação entre as fases dos polímeros, assim como no item anterior. Posterior aumento da rotação da rosca contribui pouco para a extensão das reações de transesterificação, podendo mesmo levar à degradação da mistura devido à menor eficiência do processo de degasagem na extrusora.

Esse resultado é coerente com o que foi observado no estudo morfológico, no qual nota-se que a partir de 300rpm as partículas da fase dispersa de PC começam a aumentar de tamanho e também na análise de viscosidade intrínseca onde se observou diminuição significativa nos valores de $[\eta]$ da amostra 42, sugerindo degradação.

6.3.4 Influência da concentração dos componentes PET e PC nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder.

Tabela 6.8- Amostras utilizadas no estudo da influência da concentração dos componentes da mistura nas reações de transesterificação.

AMOSTRA	%PC	AR1770	AR1724
4	15	0,246	1,864
22	30	0,934	3,432

Da Tabela 6.8 verifica-se aumento significativo nas absorvâncias relativas em 1770 e 1724, o que permite dizer que não houve aumento nas reações de transesterificação, com o aumento da concentração de PC. Esse resultado é inverso ao esperado, já que aumentando-se a concentração de PC tem-se maior quantidade de grupos carbonatos reativos para reagir com os grupos ésteres do PET, porém é necessário maior energia para cisalhar uma maior quantidade de fase dispersa.

Para se tentar explicar este resultado, sugere-se que o tempo de processo não foi suficiente para promover as reações de transesterificação, quando se aumentou a %PC, ou ainda que pode ter ocorrido degradação na amostra 22, pois nos resultados de $[\eta]$ nota-se decréscimo no valor desta propriedade. Este resultado também foi verificado no estudo morfológico, onde se observou aumento no tamanho das partículas dispersas, que deveriam ter diminuído caso as reações de transesterificação tivessem ocorrido.

6.3.5 Influência do emprego de catalisador Titanato de Trietanolamina nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder.

Observando os resultados da Tabela 6.9, nota-se pelos valores da absorvância relativa em 1770 e 1724, que não houve aumento nas reações de transesterificação mesmo com o emprego de catalisador.

Tabela 6.9- Amostras utilizadas no estudo da influência do emprego de catalisador nas reações de transesterificação.

AMOSTRA	COM CATALISADOR	SEM CATALISADOR	AR1770	AR1724
2		X	0,214	2,020
4		X	0,246	1,864
12	X		0,323	1,888
14	X		0,282	1,939

Pode-se sugerir uma possível degradação por hidrólise, no emprego de catalisador, sendo que esta pode ter ocorrido devido a algum problema na introdução do catalisador durante o processamento, ou devido ao ambiente não estar inerte o suficiente para evitar umidade no catalisador.

Este resultado pode ser confirmado pela análise química, onde se verificou decréscimo na $[\eta]$ quando se utilizou catalisador, indicando degradação. E também no estudo morfológico onde não se obteve resultado satisfatório, concordando novamente com a possibilidade de ocorrência de degradação.

6.3.6 Influência da concentração de catalisador Titanato de Trietanolamina nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder.

Tabela 6.10- Amostras utilizadas no estudo da influência da concentração de catalisador nas reações de transesterificação.

AMOSTRA	CONC.(ppm)	AR1770	AR 1724	%PC
14	500	0,282	1,939	15
19	700	0,394	2,072	15
25	500	0,452	1,624	30
27	700	1,036	2,022	30

Observando os resultados apresentados na Tabela 6.10, não se pode dizer que o aumento na concentração de catalisador promove mais reação de transesterificação, pois os valores de absorbância obtidos aumentaram com a concentração de catalisador. Este resultado é inverso ao esperado e não está de acordo com o resultado obtido no estudo morfológico, no qual se observou melhoria na dispersão das fases. Este ponto deve ser esclarecido com um estudo mais detalhado da influência do catalisador adicionada em menores teores.

6.3.7 Influência do reproprocessamento nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudada no Mini Max Molder.

Tabela 6.11- Amostras utilizada no estudo da influência do reproprocessamento nas reações de transesterificação.

AMOSTRA	REPROCESSAMENTO	AR1770	AR1724
4	0	0,246	1,864
29	1	1,012	2,620
8	0	0,322	2,009
31	1	0,770	2,285
14	0	0,282	1,939
34	1	0,451	2,168

Dos resultados apresentados na tabela 6.11, observa-se aumento nos valores das absorbâncias em 1770 e 1724 para as três amostras após o reproprocessamento, sugerindo que não houve aumento nas reações de transesterificação. Das análises morfológica também não se observou diminuição no tamanho das partículas da fase dispersa com o reproprocessamento.

Pode-se sugerir que houve degradação no reproprocessamento, mas não se pode afirmar já que não foram feitos testes analíticos de viscosidade intrínseca das amostras reproprocessadas, ou ainda pode-se dizer que o pequeno aumento no tempo de processo e cisalhamento devido ao reproprocessamento, tenham sido muito pequenos para agregar melhoria na eficiência da transesterificação, o que poderia ter ocorrido se o reproprocessamento tivesse um tempo maior que 3 minutos.

Deve-se notar que o aumento de AR1770 devido ao reprocessamento não pode ser devido à reversão da transesterificação. Mas é interessante notar que o menor aumento de AR1770 nas amostras 14 e 34, coincide com a menor variação de morfologia (seção 6.2.7) devido ao reprocessamento, pode-se pensar que esta estrutura seja mais estável. Isto pode indicar que AR1770 é sensível à acomodação da estrutura no reprocessamento.

6.3.8 Influência da reação de pós condensação nas reações de transesterificação da mistura PET/PC extrudadas no Mini Max Molder e extrusora dupla rosca.

Tabela 6.12- Amostras utilizadas no estudo da influência da reação de pós-condensação nas reações de transesterificação.

AMOSTRA	PÓS-CONDENSAÇÃO	AR1770	AR1724
2	0	0,214	2,020
44	1	0,221	2,163
12	0	0,323	1,888
45	1	0,274	1,748
41	0	0,363	2,062
46	1	0,210	2,037

Através dos resultados obtidos e apresentados na tabela 6.12, nota-se que com exceção da amostra 44 após a pós-condensação da amostra 2, as amostras 45 e 46, após a pós-condensação das amostras 12 e 41 respectivamente, apresentaram valores de absorbâncias relativas em 1770 menores, sugerindo então que o tempo utilizado para se tentar promover a reação de transesterificação, no estado fundido na reação de pós-condensação (Mini Max Molder e extrusora dupla rosca), foi suficiente para que tais reações realmente ocorressem.

Comprova-se assim, a hipótese de que o aumento do tempo de processo melhora a eficiência das reações de transesterificação, e pode-se dizer também que estas reações continuam ocorrendo mesmo no estado sólido em altas temperaturas. Esta conclusão também foi obtida no estudo morfológico, onde se verificou diminuição significativa no tamanho da fase dispersa de PC após a pós-condensação

Quanto a amostra 2, no estudo morfológico da reação de pós-condensação obteve-se resultado positivo, discordando dos resultados obtidos no IR. Talvez para esta amostra houvesse necessidade de tempo ainda maior para promover a transesterificação, ou esta já apresenta um valor de AR1770 bastante baixo, próximo da resolução do IR.

6.3.9 Influência do tipo de processo, de obtenção de garrafas, nas reações de transesterificação da mistura PET/PC.

Tabela 6.13- Amostras utilizadas no estudo da influência do tipo de processo empregado na confecção de garrafas nas reações de transesterificação.

AMOSTRA	TIPO DE PROCESSO	AR1770	AR1724
36	Extrusão/sopro	0,460	2,201
39	Injeção/sopro	0,796	2,435

Através dos resultados apresentados na Tabela 6.13, verifica-se que o processo de extrusão/sopro foi mais eficiente para promover as reações de transesterificação. Isto sugere que o tempo de permanência da mistura fundida no processo de extrusão/sopro, maior que no processo de injeção sopro, contribui para a continuação das reações de transesterificação.

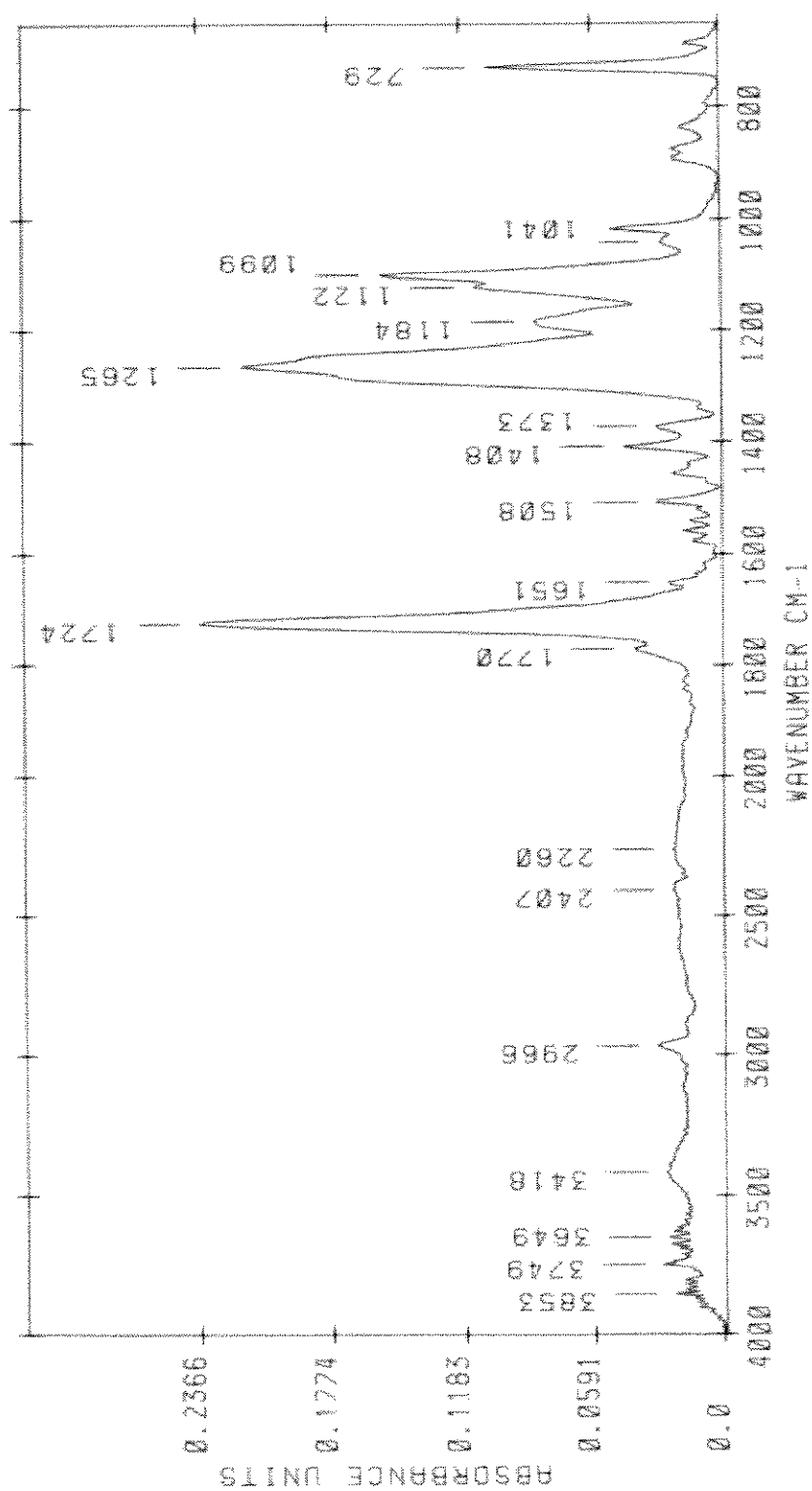


Figura 6.10- Espectro de FT-IR do comprimento de onda em função da absorbância da amostra 12.

6.4 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA - (DMA)

A caracterização mecânica foi realizada através do teste dinâmico mecânico (DMA), das amostras extrudadas no equipamento Mini Max Molder e na extrusora dupla rosca.

O DMA é uma análise bastante sensível, pois possibilita a obtenção de vários resultados, módulo de estocagem, módulo de perda, fator dissipação, transições primárias e secundárias. Neste trabalho esta técnica foi empregada com o intuito de estudar o comportamento das transições (α) primárias, que indicam T_g da mistura PET/PC, levando em consideração a influência das variáveis de processo. Tempo total de processo, tempo de cisalhamento, concentração dos componentes da mistura, uso de catalisador, concentração do catalisador e reprocesso.

Para facilitar o estudo desta análise utilizou-se uma tabela de %PC e T_g , construída com base na equação de Fox, que proporciona o cálculo da temperatura de transição vítrea, T_g , de uma mistura considerando a fração em peso de seus componentes.

$$\text{Equação de Fox: } 1/T_g = W_{\text{PET}}/T_g(\text{PET}) + W_{\text{PC}}/T_g(\text{PC})$$

onde W é a fração em peso de cada componente da mistura, $T_g(\text{PET}) = 80^\circ\text{C}$ e $T_g(\text{PC}) = 145^\circ\text{C}$. Foram utilizados valores de T_g tabelados. Para o cálculo deve-se utilizar as T_g 's em Kelvin.

Os cálculos teórico utilizando a equação de Fox levaram em consideração 4 concentrações e estão na Tabela 6.14.

Tabela 6.14- Resultados teóricos obtidos da equação de Fox.

%PC	T_g ($^\circ\text{C}$)
0	80
15	88
30	97
100	145

Tendo-se a tabela para a mistura PET/PC, retirou-se dos gráficos do módulo de perda E'' , obtidos da análise de DMA os valores das T_g 's, que são apresentados na Tabela 6.15.

Os gráficos obtidos através da análise de DMA, apresentaram apenas uma T_g para todas as amostras da mistura estudada e mostraram-se muito parecidos, pode-se sugerir que a

mistura PET/PC possui de um modo geral, tendência à compatibilidade. Na Figura 6.11 apresenta-se a título de ilustração um gráfico da análise de DMA.

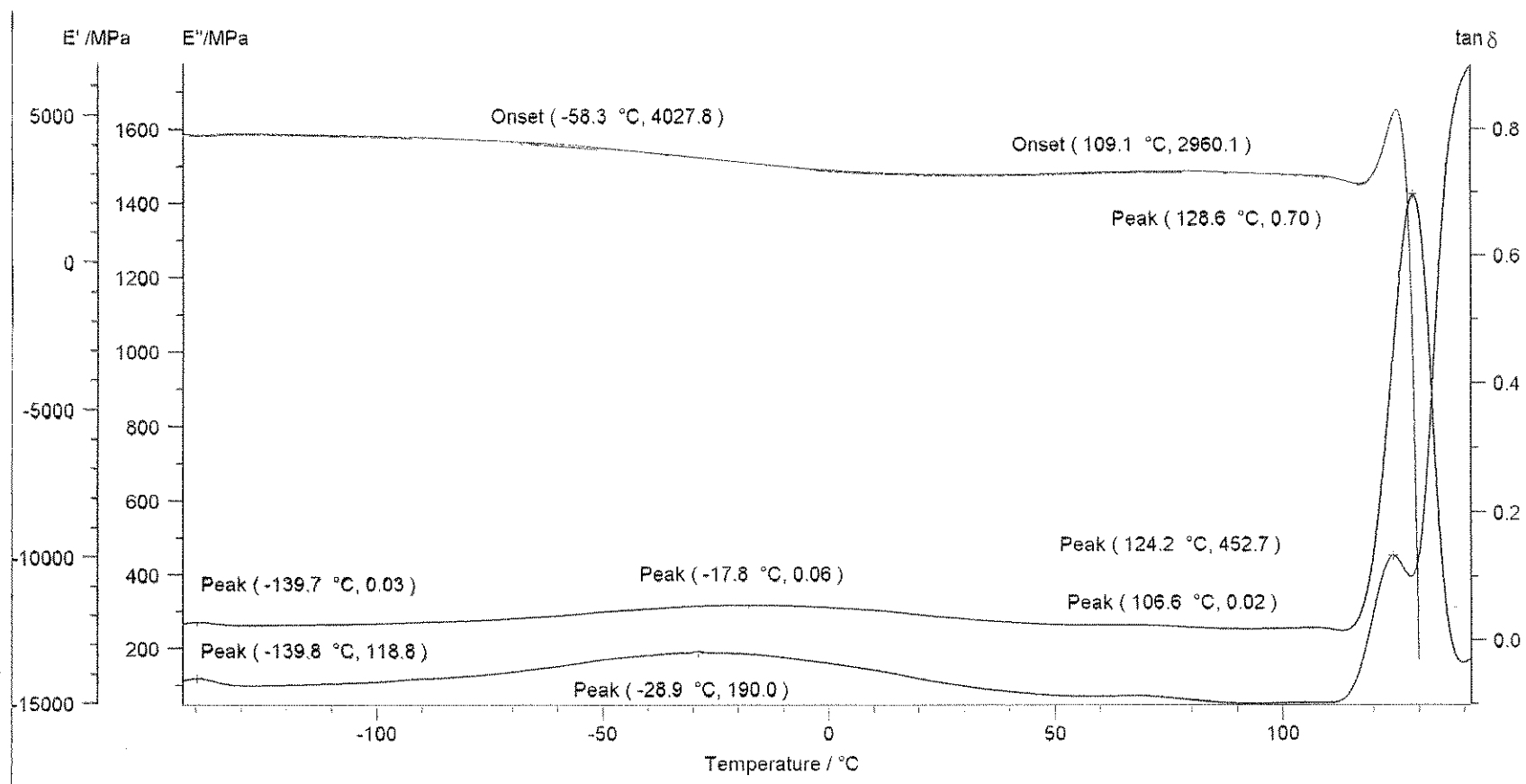
Através dos resultados obtidos verifica-se que as temperaturas de transição vítrea das amostras estão acima dos valores teóricos. Mesmo considerando que estes valores teóricos não são os verdadeiros, pois não foram medidos no mesmo equipamento e que estes são superiores, ainda assim estariam bem abaixo das Tg's obtidas nas análises das amostras da mistura PET/PC.

Sugere-se então, que com uma pequena quantidade de PC adicionada conseguiu-se elevar bastante a Tg da mistura estudada, conseqüentemente aumentou-se também a temperatura de serviço desta mistura. Porém esta hipótese deve ser confirmada utilizando uma outra técnica.

Tabela 6.15: Resultados das Tg's, relacionados com as amostras, obtidos da análise de DMA.

AMOSTRA	% PC	Tg (°C)
2	15	126,0
4	15	124,3
8	15	120,8
12	15	125,2
14	15	124,2
19	15	125,3
22	30	126,5
25	30	125,9
27	30	122,5
29	15	125,3
31	15	121,4
34	15	122,9

Figura 6.11 - Gráfico de DMA da amostra 14.



CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES

7 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos e discutidos das análises químicas, morfológicas, infravermelho e DMA, pode-se concluir e sugerir que:

- O tempo total de processo é importante no preparo da mistura PET/PC, sendo que o aumento deste parâmetro tende a melhorar de um modo geral a compatibilidade entre os polímeros, o que foi verificado nos resultados de SEM, FT-IR e DMA, principalmente quando se analisou amostras após a reação de pós-condensação no estado sólido.
- O tempo de cisalhamento também apresentou-se como parâmetro importante no processamento da mistura PET/PC, apesar de não ter-se conseguido total concordância nos resultados das análises. Isso pode ser sugerido, pois, mesmo não tendo notado aumento na compatibilidade com o aumento do tempo de cisalhamento na análise de DMA, esta apresentou um único pico de Tg para todas as amostras e nas outras análises feitas verificou-se resultado positivo, com relação a este parâmetro. Porém deve-se salientar que como foi visto no estudo da velocidade de rotação da rosca cisalhante, se a tensão de cisalhamento empregada for muito elevada esta poderá causar efeito inverso na compatibilização, com a ocorrência de coalescência das fases dispersas.
- Verificou-se através dos resultados que o aumento da concentração de PC não parece ser interessante, já que se obteve melhores resultados para concentrações menores. Então a mistura PET/PC (85/15) parece ser mais estável que a mistura (70/30).
- Quanto ao uso de catalisador, não se obteve resultados muito coerentes, porque notou-se que pode ter havido competição entre as reações de degradação e transesterificação. Mas de um modo geral pode-se sugerir que o uso de catalisador tende a proporcionar melhor compatibilidade à mistura e maior estabilidade da morfologia durante o reprocessamento.
- O reprocessamento leva em geral a um aumento do tamanho das fases dispersas. Porém devido às dificuldades em fazer este procedimento, por falhas do equipamento, sugere-se confirmação dos mesmos.

Como conclusão geral da mistura PET/PC confeccionada no equipamento Mini Max Molder, pode-se dizer que esta mostrou-se estável, com possibilidades de se obter uma boa homogeneização das fases, compatibilidade, aumentando-se tempo total de processo e cisalhamento e empregando catalisador. Porém deve-se ter um ambiente o mais inerte possível. Pode-se dizer que a redução da degradação e aumento da transesterificação podem ser obtidas através de reação de pós-condensação no estado sólido.

CAPÍTULO 8: SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar as reações de transesterificação da mistura PET/PC, através de NMR porque esta técnica é mais sensível que FT-IR, e pode trazer melhores informações.
- Preparar misturas PET/PC com maiores tempos de processo e de cisalhamento, e menores teores de catalisador afim de estudar a compatibilidade.
- Fazer um estudo mais aprofundado do processamento em escala piloto (extrusora dupla rosca), utilizando catalisador na mistura PET/PC, e estudar suas propriedades através de: TMA (para verificar a resistência térmica), NMR (para estudar melhor as reações de transesterificação), TRAÇÃO (para estudar a resistência mecânica).
- Fazer um estudo das garrafas obtidas da mistura PET/PC, para se verificar a barreira à gases, resistência térmica (envase à quente) e mecânica (impacto).

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALGER, M.S.M. *Polymer Science Dictionary*. NY: Elsevier Science Publishers Ltd. 1989, p. 334-335, 346-347.
- BERNSTEIN, R.E., PAUL, D.R., BARLOW, J.W. *Polymer Blends Containing Poly(vinylidene fluoride). Part II: Poly(vinyl esters)*. *Polymer Engineering and Science*, v. 18, n. 9, p. 683-686 (1978).
- BERNSTEIN, R.E., et al. *Polymer Blends Containing Poly(vinylidene fluoride). Part III: Polymers Containing Ester, Ketone, or Ether Groups*. *Polymer Engineering and Science*, v. 18, n. 16, p. 1220-1224 (1978).
- BRANDRUP, J. IMMERGUT, E.H. *Polymer Handbook*, NY: John Wiley & Sons, Inc., 1974, p.IV-25.
- BROWN, M.E. *Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications*. Chapman and Hall Ltda. NY 1988, p. 63-68.
- BU, W. and HE, J. *The Effect of Mixing Time on the Morphology of Immiscible Polymer Blends*. *Journal of Applied Polymer Science*. v.62, p. 1445-1456 (1996).
- CARDOSO, G. *Modificação da Poliamida 6.6 Através de Aditivos Macromoleculares*. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1994. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1994.
- CRAVER, C.D. *Polymer Characterization*. American Chemical Society. USA 1983, p.95-108, 533-540.
- CRUZ, C.A., BARLOW, J.W., PAUL, D.R. *The Basis for Miscibility in Polyester-Polycarbonate Blends*. *Macromolecules*, v. 12, n. 4, p. 726-731 (1979).
- DECARLI, J.R. *Transesterificação em Blendas de Polibutireno terftalato (PBT)*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p.16-20, Jul/Set. (1993).
- DYER, J.R. *Aplicações da Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos*. Edgard Blücher Ltda. Ed. 1969, SP. cap.1 e 3.
- EWING, G.W. *Métodos Instrumentais de Análise Química*. Edgard Blücher Ed. Da Universidade de São Paulo. 1972, SP. p.5-11, cap.5.
- FAVIS, B.R., CHALIFOUX, J.P. *The Effect of Viscosity Ratio on the Morphology of Polypropylene/Polycarbonate Blends During Processing*. *Polymer Engineering and Science*. v.27, n.20, p.1591-1600 (1987).

- FIORINI, M., et al. *New Catalysts for Poly(ethylene terephthalate)-Bisphenol A Polycarbonate Reactive Blending*. Journal of Applied Polymer Science. v.55, p. 1157-1163 (1995).
- FLORY, P.J. *Principles of Polymer Chemistry*. NY: Cornell University Press, 1953.
- GODARD, P., et al. *Molten Bisphenol-A polycarbonate – Poly(ethylene terephthalate) Blends. I. Identification of the Reactions*. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, v.24, p.3301-3316, (1986).
- IGNATOV, V.N., et al. *Reactive Blending of Commercial PET and PC with Freshly Added Catalysts*. Polymer. v.37, n.26, p. 5883-5887 (1996).
- IGNATOV, V.N., et al. *PET/PC Blends and Copolymer by One-Step Extrusion: 1. Chemical Structure and Physical Properties of 50/50 Blends*. Polymer. v. 38, n. 1, p. 195-200 (1997).
- KIM, W.N, and BURNS, C.M. *Compatibility Studies of Blends of Polycarbonate and Poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. v. 28, p. 1409-1429 (1990).
- KITAOKA, R.S. *Influência do Tempo de Processamento e do uso de Compatibilizante sobre as Propriedades Térmicas e Morfológicas da Blenda PET/PP*. Campinas: FEQ, UNICAMP, 1996. Tese (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- KROSCWITZ, J.I. *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. NY: John Wiley & Sons., Inc. 1990, p. 328-329, 742, 779-785, 793-799, 813-816.
- KUGO, K., KITaura, T., NISHINO, J. *FT-IR-ATR Analysis of Polycarbonate/Poly(ethylene terephthalate) Blends*. Kobunshi Ronbunshu, v.49, n.4, p.327-334, (Apr.1992).
- MIN, K., WHITE, J.L., FELLERS, J.F. *Development of Phase Morphology in Incompatible Polymer Blends During Mixing and its Variation in Extrusion*. Polymer Engineering and Science. v. 24, n. 17, p. 1327-1336 (1984).
- MOHN, R.N., et al. *Polyester-Polycarbonate Blends. III. Polyesters Based on 1,4-Cyclohexanedimethanol/Terephthalic Acid/Isophthalic Acid*. Journal of Applied Polymer Science. v.23, p.575-587 (1979).
- MONTAUDO, G., PUGLISI, C., SAMPERI, F. *Mechanism of Exchange in PBT/PC and PET/PC Blends. Composition of the Copolymer Formed in the Melt Mixing Process*. Macromolecules. v.31, p. 650-661 (1998).

- NASSAR, T.R., PAUL, D.R., BARLOW, J.W. *Polyester-Polycarbonate Blends. II. Poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Applied Polymer Science. v.23, p.85-99 (1979).
- NISHI, T., WANG, T.T. *Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(vinylidene fluoride)-Poly(methyl methacrylate) Mixtures*. Macromolecules, v. 8, n. 6, p. 909-915 (1975).
- OLABISI, O., et al. *Polymer-Polymer Miscibility*. N.Y.: Academic Press, 1979.
- PAUL, D.R. and NEWMAN, S. *Polymer Blends*. Orlando: Academic Press, 1978, v.1 e 2.
- PAUL, D.R., et al. *Polymer Blends Containning Poly(vinylidene fluoride). Part IV: Thermodynamic Interpretations*. Polymer Engineering and Science, v. 18, n. 16, p.1225-1234 (1978).
- PILATI, F., MARIANUCCI, E., BERTI, C. *Study of the Reactions Occurring during Melt Mixing of Poly(ethylene terephthalate) and Polycarbonate*. Journal of Applied Polymer Science. v.30, p. 1267-1275 (1985).
- PLOCHOCKI, A.P., DAGLI, S.S., ANDREWS, R.D. *The Interface in Binary Mixtures of polymers Containing a Corresponding Block Copolymer: Effects of Industrial Mixing Processes and of Coalescence*. Polymer Engineering and Science. v. 30, n. 12, p. 741-752 (1990).
- SIBILIA, J.P. *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*. VCH Publishers, Inc. 1988, NY p.13-19, 142-145, 217-221, 223-227.
- SIMIELLI, E.R. *Blendas Poliméricas com Termoplásticos de Engenharia*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 3, 1995, Rio de Janeiro. Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros. São Carlos: Associação Brasileira de Polímeros, 1995. v. 1, p. 369-374.
- SUNDARARAJ, U., et al. *Morphology Development in Polymer Blends*. Polymer Engineering and Science. v. 32, n. 24, p. 1814-1823 (1992).
- SUZUKI, T., TANAKA, H., NISHI, T. *Miscibility and Transesterification in Bisphenol-A polycarbonate/ Poly(ethylene terephthalate) Blends*. Polymer, v.30, p.1287-1297, (Jul.1989).
- TADMOR, Z. GOGOS, C.G. *Principles of Polymer Processing*. New York: John Wiley & Sons, 1979.
- UTRACKI, L.A. *Polymer Alloys and Blends Thermodynamics and Rheology*. New York: Hanser Publishers, 1989, 356p.
- WAHRMUND, D.C., et al. *Polymer Blends Containning Poly(vinylidene fluoride). Part I: Poly(alkyl acrylates)*. Polymer Engineering and Science, v. 18, n. 9, p. 677-682 (1978).

- WAHRMUND, D.C., PAUL, D.R., BARLOW, J.W. *Polyester-Polycarbonate Blends. I. Poly(butylene terephthalate)*. Journal of Applied Polymer Science. v.22, p.2155-2164 (1978).
- WEI, K.H., HWANG, W.J., TYAN, H.L. *The Mechanical Properties of Ternary Liquid-crystalline Polymer Blends*. Polymer. v.37, n.11, p.2087-2094 (1996).
- WEI, K.H., JANG, H.C., HO, J.C. *Miscibility in Blends of Liquid Crystalline Poly(p-oxybenzoate-co-p-phenyleneisophthalate) and Polycarbonate*. Polymer, v.38, n.14, p.3521-3532, (1997).
- WOO, E.M. YAU, S.N. *Morphology and Glass Transition Behavior of Polycarbonate-Phenoxy System: Effects of Trans-Reactions in Domain Interface Regions*. Journal of polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, v. 35, p. 97-103 (1997).