

Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

Blendas PET/PS: Efeito do compatibilizante SMA e da reciclagem nas propriedades microscópicas

Florianópolis – SC

2000

Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

Blendas PET/PS: Efeito do compatibilizante SMA e da reciclagem nas propriedades microscópicas

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires

Florianópolis – SC

2000

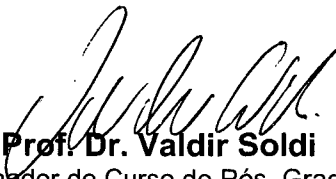
Ricardo Vinicius Bof de Oliveira

Blendas PET/PS: Efeito do compatibilizante SMA e da reciclagem nas propriedades microscópicas

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química no Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela comissão formada pelos professores:




Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires
Dep. de Química
Orientador



Prof. Dr. Valdir Soldi
Coordenador do Curso de Pós-Graduação
em Química

Banca Examinadora



Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha
Dep. de Química



Prof. Dr. Norberto S. Gonçalves
Dep. de Química



Prof. Dra. Maria Marta de Souza Sierra
Dep. de Química

*“O fim da educação não é fazer máquinas,
é fazer pessoas.”*

Paul Janet

“Dedico humildemente estes meses da minha vida a pessoas que me dedicaram muito mais: Minha avó Maria, meus pais Nino e Nene, meu irmão Mauricio e minha amada Rosane”

Agradecimentos

Durante a realização deste trabalho várias pessoas contribuíram no meu crescimento profissional e pessoal. Em especial, gostaria de agradecer :

Ao Prof. Dr. Alfredo Tibúrcio Nunes Pires por sua excelente orientação e confiança dispensados no decorrer deste trabalho, além dos “puxões de orelha” na maioria das vezes merecidos;

Aos Prof. Dr. Valdir Soldi e Marli S. Soldi pela amizade, por todas informações científicas preciosas e dicas sobre as análises térmicas;

Ao Prof. Dr. Eduardo Pinheiro pela disponibilidade e solicitude sempre presentes;

À Prof. Dra. Maria do Carmo Gonçalves e à doutoranda Denise Placco Queiroz (Unicamp) pela amizade e ajuda oferecida;

A John e Verena, da Universidade de Mainz, Alemanha, pelas análises de GPC;

Ao pessoal do laboratório de materiais (Labmat) e do MEV pela ajuda fornecida;

Aos amigos Pedro, Jerusa, Élcio, Marcos, Janaína, Luiz, Carlos, e José Ricardo pela amizade construída ao longo destes meses e pelas valiosas dicas sobre os “mais diversos assuntos”;

Aos amigos Cristian, Gustavo, Vanderlei, Leila, Claudia e Josiel pelo apoio nas horas difíceis;

Às “Meninas da IC” Eloise, Fabiana, Stela, Raquel e Adriana pelo companheirismo;

A Pedro, Odete e Aninha por serem a minha segunda família;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro;

Ao Curso de Pós-Graduação em Química da UFSC por possibilitar o meu aperfeiçoamento acadêmico;

A todas estas pessoas, e tantas outras que provavelmente esqueci pela minha falta de memória “inerente”, ofereço meus mais sinceros agradecimentos, pois ajudaram-me a dar um passo “gigantesco” em direção ao futuro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	VI
SIGLAS E ABREVIATURAS	VII
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	9
2.1 OBJETIVO GERAL	9
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	9
3 MATERIAIS E MÉTODOS	10
3.1 MATERIAIS	10
3.1.1 Poli(oxi-etileno-oxi-tereftaloil) [PET]	10
3.1.2 Poli(estireno) [PS]	11
3.1.3 Poli[(estireno)-co-(anidrido maleico)] [SMA]	11
3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO DAS BLENDAIS	12
3.3 TÉCNICAS DE ANÁLISE	12
3.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier [FTIR]	12
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura [MEV]	13
3.3.3 Microscopia óptica [MO]	13
3.3.4 Calorimetria diferencial de varredura [DSC]	13
3.3.5 Análise termogravimétrica [TGA]	14
3.3.6 Densidade	14
3.3.7 Cromatografia de permeação a gel [GPC]	15
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
4.1 CARACTERIZAÇÃO	16
4.1.1 Densidade	16
4.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	18
4.1.3 Calorimetria diferencial de varredura	20
4.1.4 Cromatografia de permeação a gel	21

4.2 MISCIBILIDADE.....	22
4.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura	22
4.2.2 Análise Termogravimétrica.....	28
4.2.3 Microscopia Óptica.....	32
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura	34
4.2.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	39
4.3 PARÂMETRO DE INTERAÇÃO DE FLORY-HUGGINS	43
4.3.1 Determinação das temperaturas de fusão de equilíbrio	44
4.3.1 Cálculo do parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{12})	45
4.4 CICLOS DE RECICLAGEM	47
4.4.1 Calorimetria diferencial de varredura	47
4.4.2 Análise termogravimétrica.....	49
4.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	50
4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura	52
4.5 DEGRADAÇÃO TÉRMICA	54
4.5.1 Determinação de parâmetros cinéticos de degradação térmica.....	54
5 CONCLUSÕES	58
6 REFERÊNCIAS	60

Lista de Figuras

Figura 1– Esquema ilustrativos dos arranjos das cadeias macromoleculares (a) cristalino, (b) semicristalino e (c) amorfo	2
Figura 2 – Esquemas de tratamentos térmicos para obtenção de polímeros com diferentes graus de ordenamento	2
Figura 3 – Esquema simplificado para uma mistura de (a) monômeros e de (b) polímeros	4
Figura 4 – Relação hipotética entre uma propriedade P com a fração em volume de um polímero, em uma blenda polimérica miscível	5
Figura 5 – Esquema ilustrativo de uma mistura polimérica heterogênea, com fases distintas	6
Figura 6 – Representação esquemática de um copolímero AB, (a) em bloco e (b) enxertado, atuando como agente compatibilizante numa interface de uma mistura imiscível de dois polímeros.....	8
Figura 7 – Fórmula estrutural do PET.....	10
Figura 8 – Fórmula estrutural do PS.....	11
Figura 9 – Fórmula estrutural do SMA.....	11
Figura 10 – Espectros de FTIR para os polímeros puros	18
Figura 11 – Termogramas de DSC para os polímeros puros	20
Figura 12 – Cromatogramas de GPC, (a) PS e (b) SMA.....	21
Figura 13 – Termogramas de DSC para os polímeros puros e suas blendas,	23
Figura 14 – Temperaturas de transição vítrea, temperatura de fusão e grau de cristalinidade das blendas PET/PS, em função da %w PS.....	24
Figura 15 – Termogramas de DSC para as blendas PET/PS/SMA, na faixa de ...	25
Figura 16 – Gráfico do inverso de Tg em função da fração em massa de SMA (WSMA), (■) valores experimentais e (--) valores calculados através da equação de Fox (equação 12).....	26
Figura 17 – Temperaturas de fusão e transição vítrea para o PET nas blendas PET/PS/SMA, em função da fração em massa de SMA (WSMA).....	27
Figura 18 – Termogramas de TGA para os polímeros puros e blendas binárias .	28

Figura 19 – Derivadas primeiras da perda de massa em função do tempo para os polímeros puros e blendas binárias.....	28
Figura 20 – Porcentagem de resíduos sólidos nas blendas PET/PS, em função da porcentagem em massa de PS (%w PS).....	30
Figura 21 - Termogramas de TGA para os polímeros puros e para os sistemas binários e ternários	31
Figura 22 – Derivadas primeiras da perda de massa em função do tempo para os polímeros puros e para as blendas dos sistemas binário (30/70) e ternário (30/60/10)	31
Figura 23 – Micrografias de MO para os sistemas PET/PS (a) 70/30, (b) 50/50, (c) 30/70 e mesmas composições com polarizadores cruzados, (d), (e) e (f) respectivamente	33
Figura 24 – Micrografias de MEV para os sistemas PET/PS nas proporções em massa de:	35
Figura 25 – Micrografia de MEV da blenda 30/70 (BSE), e a microanálises dos domínios (região A) e matriz (região B).....	36
Figura 26 – Micrografias de MEV das blendas PET/PS/SMA: (a) 70/25/05, (b) 70/20/10, (c)30/65/05, (d) 30/60/10 e (e) 30/65/05 (aumento de 3200 vezes).37	
Figura 27 – Micrografias de MEV das sistemas PET/PS e PET/PS/SMA: 70/30 (aumento de 100x) (a) antes e (b) após tratamento com CHCl ₃ , e 70/20/10 (aumento de 800 vezes) (c) antes e (d) após tratamento com CHCl ₃	38
Figura 28 – Espectros de FTIR para os polímeros puros PET e PS, e blenda 70/30 (experimental e esperado)	39
Figura 29 – Espectros de FTIR da blenda 70/20/10, experimental e esperado....	40
Figura 30 – Gráfico do inverso da densidade em função da fração em massa de PET, para os sistemas experimentais, PET/PS (Δ) e PET/PS/SMA (o), e obtidos pela equação 14 (--).....	42
Figura 31 – Gráfico de Hoffman-Weeks para as blendas binárias de PET/PS a diferentes composições.....	44
Figura 32 – Gráfico de $1/\phi_1(1/T_{mb}-1/T_{mp})$ em função de ϕ_1 , para o sistema PET/PS.....	46

Figura 33 – Termogramas de DSC do PET a diferentes ciclos de reciclagem	47
Figura 34 - Termogramas de DSC do PS a diferentes ciclos de reciclagem	48
Figura 35 – Derivadas primeiras das curvas de TGA do PET e PS, após 2 e 10 ciclos de reciclagem	49
Figura 36 – Derivadas primeiras das curvas de TGA das blendas binárias e ternárias, após 2 e 10 ciclos de reciclagem	50
Figura 37 – Espectros de FTIR para o PS, em grânulos (-) e após 10 ciclos de reciclagem (--)	51
Figura 38 – Espectros de FTIR para o PET, em grânulos e após 10 ciclos de reciclagem.	51
Figura 39 – Micrografias de MEV para o sistema PET/PS (30/70), após (a) 2 e (b) 10 ciclos de reciclagem	53
Figura 40 – Micrografias de MEV para o sistema PET/PS/SMA (30/60/10), após (a) 2 e (b) 10 ciclos de reciclagem	53
Figura 41 – Gráfico de $\ln[(-dW/dt)/W]$ versus $[-1/RT]$, para o (a) PET, (b) PS e (c) SMA	56

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Métodos de preparação de blendas poliméricas	7
Tabela 2 – Densidades dos polímeros utilizados	16
Tabela 3 – Bandas características de FTIR, segundo Figura 7	19
Tabela 4 – Temperaturas de transição de fase para os polímeros puros, na forma de grânulos.....	20
Tabela 5 – Bandas de FTIR dos polímeros puros e da blenda 70/30	41
Tabela 6 – Densidades obtidas para PET, PS, PS/SMA e blendas	42
Tabela 7 - Temperaturas de fusão de equilíbrio para os sistemas PET/PS	45
Tabela 8 – Energias de ativação para os polímeros puros.....	56

Siglas e abreviaturas

ρ	densidade
ϕ	fração em volume
χ_{12}	parâmetro de Flory-Huggins
ΔG_m	variação da energia livre da mistura
ΔH_m	variação da entalpia da mistura
ΔS_m	variação da entropia da mistura
BSE	elétrons retroespalhados
DrTGA	primeira derivada da curva de análise termogravimétrica
DSC	calorimetria diferencial de varredura
EDX	análise de energia dispersiva
FTIR	espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GPC	cromatografia de permeação a gel
HDPE	polietileno de alta densidade
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MO	microscopia óptica
PA6	poliamida 6
PBT	poli(tereftalato de butileno)
PC	policarbonato
PET	poli(tereftalato de etileno) ou poli(oxi-etileno-oxi-tereftaloil)
PS	poli(estireno)
SE	elétrons secundários
SMA	poli[(estireno)-co-(anidrido maleico)]
T_c	temperatura de cristalização
T_g	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termogravimétrica
THF	tetraidrofurano
T_m	temperatura de fusão
$T_{m\acute{a}x}$	temperatura de degradação máxima
w	massa ou fração em massa

RESUMO

Neste trabalho foram estudados os efeitos da adição de agente compatibilizante, poli[(estireno)-co-(anidrido maleico)] [SMA] e dos ciclos de reciclagem à blenda PET/PS. Inicialmente foi avaliada a miscibilidade da blenda de poli(tereftalato de etileno) [PET] com poliestireno [PS]. Sendo esta blenda imiscível em toda a faixa de composição, foi estudada a influência da adição de SMA nas propriedades térmicas e na morfologia da blenda PET/PS/SMA. O parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{12}), cujo valor está relacionado com as interações específicas entre os componentes, foi calculado a partir das temperaturas de fusão de equilíbrio do componente semicristalino puro e na blenda, como igual a +0,024. O valor positivo sugere interações desfavoráveis entre os componentes, em concordância com os outros métodos. A viabilidade de reutilização do PET em mistura com outro polímero, foi analisada através de sucessivos processos de extrusão, de maneira que as propriedades microscópicas dos componentes puros e das blendas foram estudadas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou um aumento no tamanho dos domínios do componente em menor proporção na matriz, provavelmente devido ao fenômeno de coalescência. Para a blenda PET/PS com SMA o diâmetro médio dos domínios reduziu, possivelmente devido ao maior contato entre os grupos reacionais dos polímeros constituintes das fases com o aumento do tempo de processamento. A pequena redução da massa molar média do PET, não deve prejudicar o reaproveitamento do PET pós-consumo. Para as blendas PET/PS/SMA, o aumento da adesão interfacial, de certo modo, minimiza o efeito causado pela redução de massa molar durante o processo de reciclagem.

ABSTRACT

In this work we have studied the effects of compatibilizing agent addition, poly[(styrene)-co-(maleic anhydride)] [SMA] and the recycling process to the PET/PS blend. At first, we evaluated the miscibility of poly(ethylene terephthalate) [PET] with poly(styrene) [PS]. This blend being immiscible in all composition range. We studied the influence of SMA addition in the thermal properties and in the morphology of PET/PS/SMA blend. The Flory-Huggins parameter (χ_{12}), whose value is related with the specific interactions between the components, was calculated from the equilibrium melting temperature of pure semicrystalline component and in the blend, as equal to +0.024. The positive value suggests unfavorable interactions between the blend components, in agreement with other methods results. The viability of PET re-utilization in mixture with other polymer, was analyzed through successive extrusion process, in order to study the microscopic properties of the pure components and in the blends. The scattering electronic microscopy (SEM) showed an increase in the domain size of the component in minor proportion, probably due to the coalescence phenomenon. For the PET/PS blend with SMA the mean diameter of the domains decreased, possibly due to greater contact between the reacting groups of the polymer constituent phase with increase of time processing. The small reduction of mean molar mass of PET should not damage the re-utilization of post-consuming PET. For the PET/PS/SMA blends, the increase of interfacial adhesion, in certain way, minimizes the effect caused by the reduction of molar mass during the recycling process.

1 Introdução

Os polímeros têm merecido um lugar de destaque no dia-a-dia da sociedade contemporânea. Na década de 80 o consumo mundial de polímeros superou o consumo do ferro e do aço, devido principalmente a fatores econômicos.¹ Eles estão presentes nas mais diversas formas, sejam como um simples saco de lixo ou como um colete à prova de balas. As aplicações são tantas que gastaria-se páginas e páginas só para citá-las. Mas muitas delas têm apenas uma aplicação descartável, como as embalagens.

O termo polímero, utilizado pela primeira vez pelo químico sueco Berzelius em 1833, é derivado do grego *poli* (“muitas”) e *meros* (“partes”). Polímeros são macromoléculas com massa molar elevada, obtidos a partir de moléculas pequenas (monômeros) através do processo de polimerização.¹

Os polímeros podem se apresentar em diferentes arranjos macromoleculares, dependentes do tipo do monômero utilizado e das variações térmicas sofridas por estes materiais.¹⁻⁴ Os polímeros cristalinos (Figura 1a) apresentam um alto ordenamento das cadeias macromoleculares. Polímeros com grau de cristalinidade de 100%, ou total ordenamento das macromoléculas, é de difícil obtenção. Os parâmetros físico-químicos correspondentes a esta condição de ordenamento completo são obtidos por extrapolação, obtidos de polímeros a diferentes graus de cristalinidade. Polímeros amorfos (Figura 1c) não apresentam ordenamento das cadeias macromoleculares, estando estas cadeias dispostas aleatoriamente. Quando as macromoléculas encontram-se parcialmente ordenadas, tem-se uma estrutura semicristalina (Figura 1b).

O arranjo cristalino em polímeros leva a obtenção de temperaturas de transição de fase de primeira ordem, correspondentes a formação dos cristais (temperatura de cristalização - T_c) e da passagem do estado sólido para o estado líquido (temperatura de fusão - T_m). A temperatura de transição de segunda ordem, caracterizada pela alteração da mobilidade das cadeias macromoleculares, denota a temperatura de transição vítrea (T_g), relacionada com a fase amorfa. Os

polímeros semicristalinos, devido a coexistência das fases amorfa e cristalina, apresentam temperaturas de fusão, de cristalização e de transição vítrea.

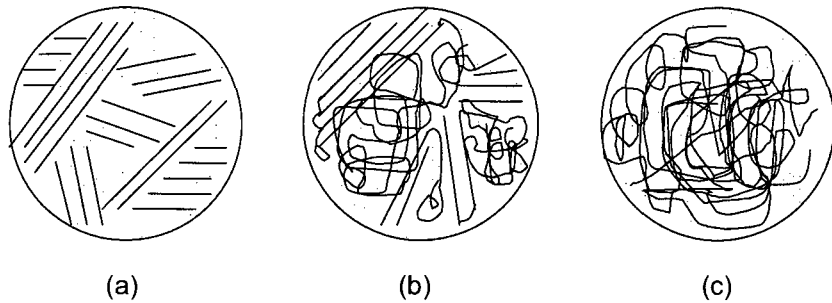


Figura 1– Esquema ilustrativos dos arranjos das cadeias macromoleculares (a) cristalino, (b) semicristalino e (c) amorfo

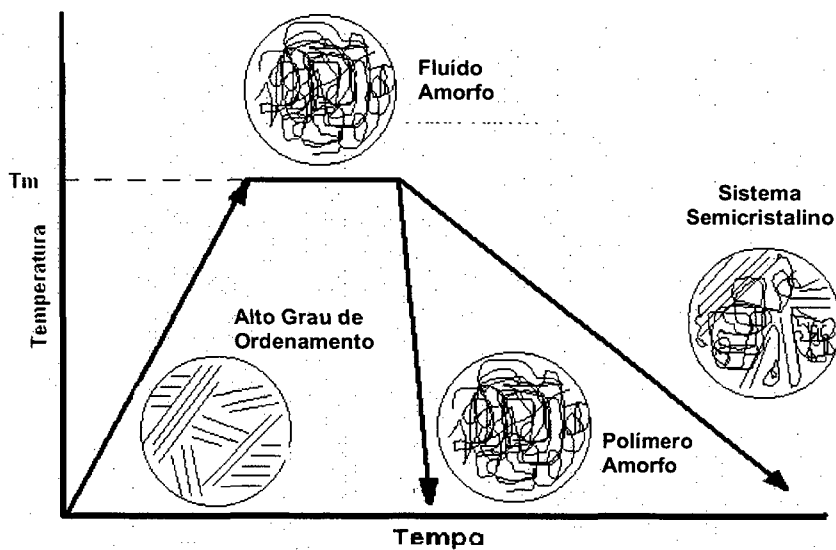


Figura 2 – Esquemas de tratamentos térmicos para obtenção de polímeros com diferentes graus de ordenamento

Aquecendo-se um polímero semicristalino à temperaturas superiores a temperatura de fusão e submetendo-o a um rápido resfriamento (choque térmico), favorece-se a predominância de um arranjo aleatório das macromoléculas (fase amorfa) devido a mudanças das condições propícias à cristalização. Um

resfriamento lento, ou mantendo-se o polímero fluido a uma temperatura constante da ordem da temperatura de cristalização, permitirá a obtenção de polímeros semicristalinos. Portanto, o grau de ordenamento das cadeias poliméricas pode ser modificado levando-se em conta o tratamento térmico (Figura 2) e a cinética de cristalização.

Devido a grande utilização de polímeros, vem surgindo a cada ano uma maior preocupação com o descarte destes materiais no meio ambiente, pois sua degradação pelas intempéries é lenta e o volume ocupado, devido a baixa densidade, é maior em relação a outros materiais.

Diversos estudos tem sido direcionados sobre este tema, tais como, a despolimerização para recuperação dos monômeros, o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis, a incineração para recuperação de energia e a reciclagem para reutilização. A reciclagem tem sido a forma de reutilização de materiais que vem despertando maior interesse, principalmente do ponto de vista econômico.⁵

Além destes problemas ambientais do descarte de polímeros, buscam-se métodos (ou processos) de reciclagem que possam servir também como fonte de novos materiais. Este é o caso das blendas poliméricas (do inglês blend: "mistura"), que são misturas físicas de dois ou mais polímeros diferentes (ou copolímeros), favorecidas apenas pela existência de interações fracas como forças de Van der Waals, dipólo-dipólo, ligações de hidrogênio, etc.^{1,2}

A utilização de materiais pós-consumo na obtenção de novos materiais, através da misturas física destes, é bastante interessante econômica e ambientalmente.

Para que o processo de mistura de diferentes polímeros seja termodinamicamente favorecido, deve ser obedecido o requisito de que a variação de energia livre de Gibbs de mistura seja negativa. A entalpia e a entropia de mistura são relacionadas com a energia livre de Gibbs através da equação 1. Como termo entrópico para polímeros com massa molar elevada é muito pequeno, a variação da entalpia de mistura (ΔH_m) tem influência predominante no valor de ΔG_m .

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

A miscibilidade ocorre quando diferentes macromoléculas ou segmentos de macromoléculas se misturam intimamente sem separação de fase, em determinada temperatura e composição. Por outro lado, se o valor da energia livre de Gibbs de mistura for positivo, a separação de fase é favorecida e a mistura dos componentes apresenta domínios bem definidos, ou seja, a blenda é imiscível.

Conforme comentado anteriormente, para polímeros o fator entrópico é muito pequeno devido ao reduzido grau de liberdade das unidades monoméricas na cadeia macromolecular. Em 1942 Flory⁴ e Huggins⁶ descreveram um modelo simplificado para explicar a baixa entropia combinatória das mistura de dois polímeros. Seja uma rede de 100 posições possíveis para serem ocupadas por dois monômeros diferentes, conforme ilustrado na Figura 3, representados por círculos brancos e pretos.

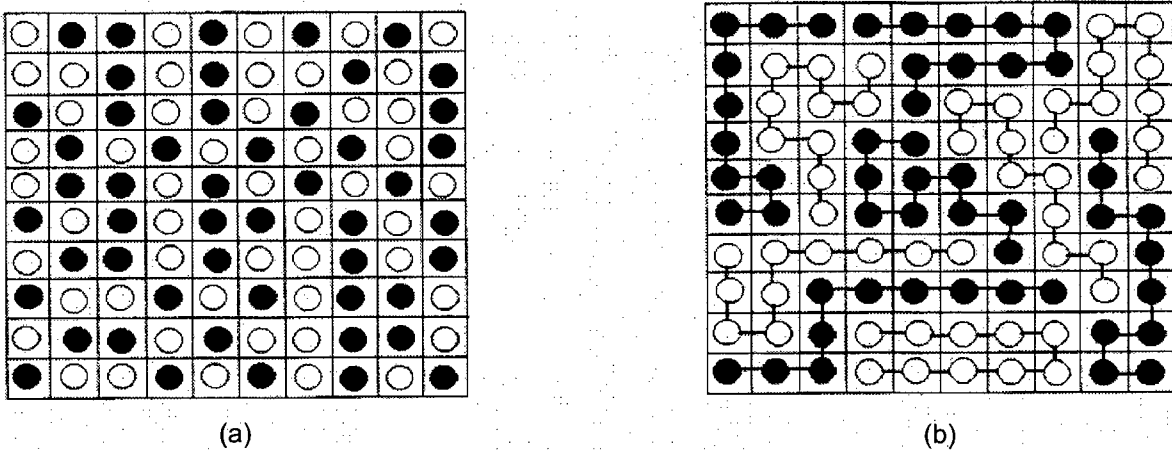


Figura 3 – Esquema simplificado para uma mistura de (a) monômeros e de (b) polímeros, segundo P. J. Flory.⁴

Distribuindo-se 50 monômeros de cada tipo na rede (Figura 3a), será possível obter aproximadamente 10^{30} diferentes tipos de arranjos. Quando 10 monômeros iguais estão ligados, de maneira a formarem 5 cadeias lineares de cada tipo de polímero (Figura 3b), este número é reduzido para aproximadamente 10^3 tipos de arranjos. Este esquema simples ilustra, de certa forma, a baixa

variação de entropia na mistura de materiais poliméricos, uma vez que as unidades monoméricas constituintes da cadeia polimérica têm uma maior restrição das possíveis posições que as mesmas podem ocupar na rede, levando a espontaneidade do processo de mistura ser predominantemente favorecido pelo fator entálpico (ΔH_m).

As propriedades físicas e mecânicas de blendas miscíveis refletem, até certo ponto, a média das propriedades de cada componente da blenda, de acordo com as respectivas proporções.¹

Para uma blenda binária miscível uma propriedade pode ser quantificada usando-se a seguinte relação semi-empírica:

$$P = P_1\phi_1 + P_2\phi_2 + I\phi_1\phi_2 \quad (2)$$

Onde ϕ é a fração em peso (ou volumétrica) de cada componente na mistura e I um fator de interação entre os polímeros desta blenda. Diferentes comportamentos da propriedade P podem ser observados, dependendo do valor do parâmetro I (Figura 4).

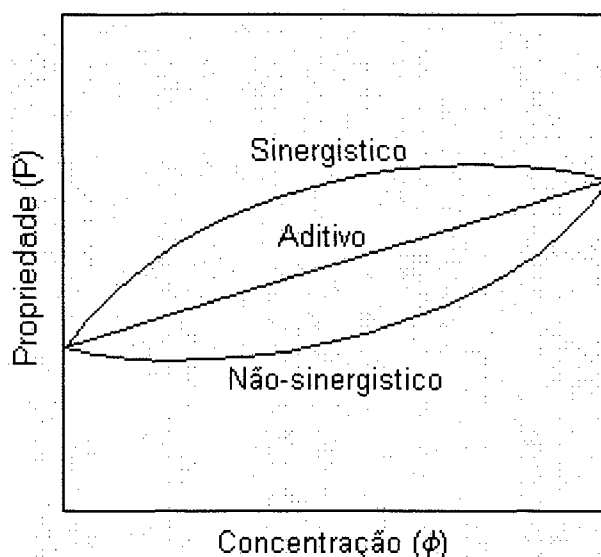


Figura 4 – Relação hipotética entre uma propriedade P com a fração em volume de um polímero, em uma blenda polimérica miscível (segundo M. P. Stevens¹)

Se as propriedades possuem um comportamento estritamente aditivo o valor de $I=0$. Se I é positivo a propriedade em questão é melhor que a média (em

peso ou em volume) das propriedades dos polímeros puros. Este comportamento é chamado de sinérgico. Se I é negativo a propriedade é inferior à média desta propriedade com relação a dos polímeros puros (não-sinérgico).¹

Avramova⁷ mostrou que o sistema PET/PBT é miscível em toda faixa de concentração, com comportamento sinérgico das propriedades mecânicas deste sistema.

Por outro lado, se uma blenda polimérica é imiscível a formação de fases pode modificar drasticamente as propriedades mecânicas. Um esquema ilustrativo de um sistema polimérico bifásico é mostrado na Figura 5. A região constituída pelo material em maior quantidade é chamada de matriz e a fase dispersa de domínios.

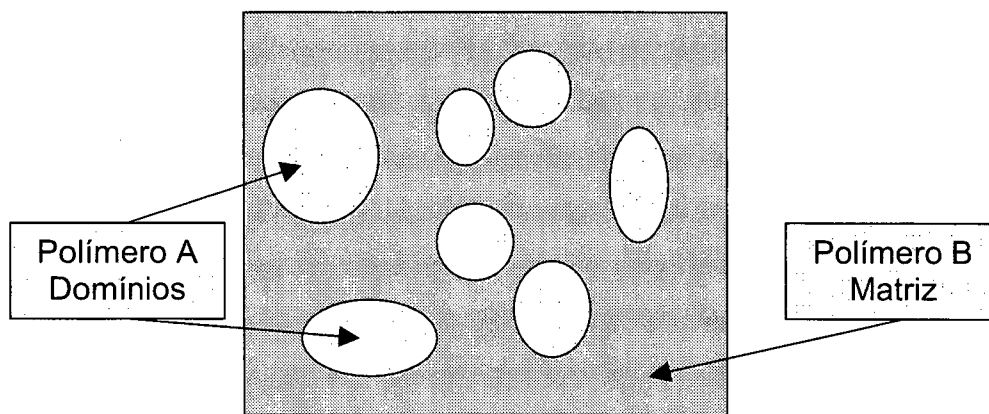


Figura 5 – Esquema ilustrativo de uma mistura polimérica heterogênea, com fases distintas

Esta mudança das propriedades mecânicas se deve à concentração de tensões na região da interface matriz–domínio, quando a blenda é submetida a um esforço mecânico.¹ A fraca adesão pode ocasionar um processo de falha na blenda, sendo geralmente caracterizado pelo rompimento do artefato produzido com este material.

Abis e colaboradores⁸ estudaram o sistema PC/PET, mostrando que a mistura dos dois componentes é parcialmente miscível. O sistema é constituído por três fases distintas, duas das quais formadas pelos polímeros puros separadas por outra fase interfacial constituída pela mistura dos mesmos. Esta parcial

miscibilidade também pode provocar uma melhora nas propriedades mecânicas da blenda devido a existência de uma adesão entre as diferentes fases.

Considerando a importância das propriedades mecânicas de um determinado material, seja pela possibilidade ou restrição de aplicação, tem sido estudados procedimentos de aumentar a adesão interfacial ou diminuir o diâmetro médio dos domínios de um determinado componente na matriz.

Samios e Kalfoglou⁹ mostraram que o sistema PET/PA6 requer a adição de um componente que aumente a interação interfacial para que as propriedades mecânicas não sejam afetadas pelo envelhecimento da blenda. A melhora das propriedades foi conseguida através da forte associação entre os polímeros e um ionômero poliolefínico de ácido acrílico modificado (ion Zn^{2+}), que foi utilizado para melhorar esta adesão entre as fases.

Entre os parâmetros que influenciam na miscibilidade, na quantidade e tamanho dos domínios pode-se citar o método de preparação das blends (sintetizados na tabela 1) e a adição de agentes compatibilizantes, além de vários outros fatores, como por exemplo as interações ou diferença de viscosidade dos componentes nas misturas.

Tabela 1 – Métodos de preparação de blends poliméricas¹

Métodos	Descrição
Solvente comum	Os polímeros são inicialmente dissolvidos em um solvente comum, com posterior eliminação do solvente.
Mistura mecânica	Os polímeros são misturados sob agitação mecânica em a temperaturas acima da Tg ou Tm.
Mecanoquímico	Os polímeros são misturados à altas taxas de cisalhamento, suficientes para causar degradação. Os radicais livres resultantes se combinam para formar misturas complexas, incluindo copolímeros em bloco ou enxertados
Látex	Finas dispersões dos polímeros em solvente (látexes) são misturados com posterior coagulação.
Químico	Diferentes monômeros são misturados e então homopolimerizados com formação de ligações cruzadas simultâneas, mas por mecanismos não interativos (chamadas de SIN)

2 Objetivos

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral o estudo do efeito do compatibilizante SMA e dos ciclos de reciclagem no comportamento térmico e morfológico das blendas mecânicas de PET e PS.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a miscibilidade das blendas PET/PS a diferentes composições
- Determinar o parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{12}) para o sistema binário PET/PS
- Estudar o efeito da adição de SMA, como agente compatibilizante, às blendas poliméricas
- Estudar o comportamento do polímeros puros e das blendas (binárias e ternárias) quando os mesmos são submetidas a vários ciclos de reciclagem consecutivos
- Determinar parâmetros cinéticos da degradação térmica dos sistemas em estudo

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Poli(oxi-etileno-oxi-tereftaloil) [PET]

O Poli(oxi-etileno-oxi-tereftaloil) ou poli(tereftalato de etileno) [PET] é utilizado na fabricação de garrafas descartáveis, especialmente desenvolvidas para bebidas carbonatadas, como refrigerante, água mineral com gás e em alguns países, para cerveja.

O PET é um poliéster obtido a partir de reações de polimerização bem conhecidas. A mais utilizada é a esterificação, entre o etileno glicol e o ácido terftálico, que envolve uma adição nucleofílica no carbono carbonílico, facilitada pela natureza polar da ligação C=O e da habilidade do oxigênio carbonílico assumir uma carga negativa formal. A configuração planar (sp^2) do carbono carbonílico minimiza interferências estéricas.

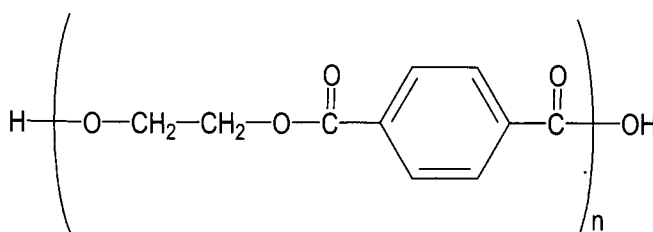


Figura 7 – Fórmula estrutural do PET

O poliéster utilizado neste trabalho foi um PET homopolímero semicristalino (cod. Rhopet- S80) com temperatura de transição vítrea (T_g) na faixa de 75 a 82°C e temperatura de fusão (T_m) na faixa de 250 a 260 °C, gentilmente cedido pela companhia Rhodia do Brasil S.A.

3.1.2 Poli(estireno) [PS]

Do ponto de comercial, o poli(estireno) [PS] é um dos polímeros com maior importância. Ele está presente nas mais diversas formas, como: embalagens, brinquedos, utilidades domésticas, canetas, isopor, etc. O PS é obtido à partir da polimerização de radicais livres do estireno.

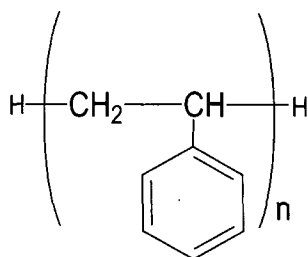


Figura 8 – Fórmula estrutural do PS

O poliestireno utilizado neste trabalho foi um PS homopolímero industrial amorfo, com Tg na faixa de 89 a 102°C, obtido da Companhia Estireno do Nordeste (EDN).

3.1.3 Poli[(estireno)-co-(anidrido maleico)] [SMA]

O copolímero em bloco SMA (Aldrich Chemical Company, Inc., n. 9011-13-6, cód. 42,694-6), com 7% em massa de anidrido maleico (segundo o fabricante) e Tg na faixa de 118 a 123 °C, foi utilizado como agente compatibilizante. Sua fórmula estrutural é apresentada a seguir (Figura 9)

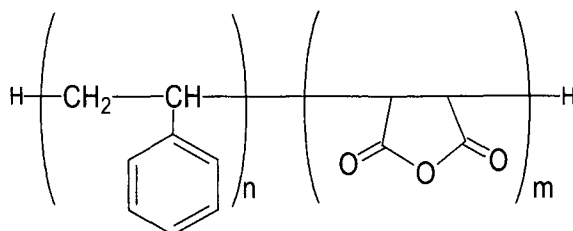


Figura 9 – Fórmula estrutural do SMA

Os polímeros empregados neste trabalho foram mantidos em estufa a vácuo a 50 °C por 12 horas e então utilizados, sem purificação prévia.

3.2 Método de preparação das blendas

As blendas poliméricas foram preparadas a partir da mistura física dos polímeros puros (blenda mecânica), em uma extrusora monorosca Max Struder CS 194 AV, com relação do comprimento/diâmetro (L/D) da rosca de 5. Os polímeros e blendas (20 g) foram processados à temperatura de 265 °C, com rotação da rosca variando de 90 a 120 RPM. Após o primeiro ciclo de extrusão, os polímeros puros e blendas foram moídos criogenicamente em um moinho de facas, secos em estufa a vácuo (50 °C – 8 a 16 horas) e novamente submetidos à mistura na extrusora. Esta metodologia de mistura simula o processo de reciclagem dos polímeros e blendas, além de, provavelmente, promover uma melhor dispersão dos constituintes nas misturas. Para o estudo do comportamento dos sistemas após vários ciclos de reciclagem, esta metodologia foi repetida um total de 10 vezes, onde foram retiradas amostras para análise após cada ciclo de reciclagem.



3.3 Técnicas de análise

3.3.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier [FTIR]

Para a obtenção dos espectros dos polímeros puros e blendas, as amostras foram analisadas formando-se filmes sobre placas de silício. Utilizou-se um espectrofotômetro Bomem, onde os espectros foram obtidos através de 10 corridas para coletas de dados, à temperatura ambiente, com resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura [MEV]

A utilização desta técnica permitiu a análise da superfície de fratura dos polímeros puros e blendas. As amostras foram fraturadas criogenicamente em nitrogênio líquido e as superfícies de fratura foram recobertas com ouro em um metalizador Diode Sputtering – D2. Utilizou-se um microscópio Phillips modelo XL 30 com fonte de elétrons de filamento de tungstênio e microsonda com análise de energia dispersiva acoplada (EDX).

3.3.3 Microscopia óptica [MO]

Os polímeros e blendas foram fundidos entre lamínulas de vidro em um forno com aquecimento controlado da Microquímica (modelo MQSDCT-31), obtendo-se filmes finos. Estes filmes foram analisados em um microscópio óptico Carl Zeiss (modelo Jenaval), e registrados com uma máquina fotográfica Miranda modelo Sensorex acoplada, com aumento de 125 e 250 vezes. Os negativos e fotografias foram revelados no próprio laboratório, com o intuito de se obter contraste e resolução desejadas.

3.3.4 Calorimetria diferencial de varredura [DSC]

Através da técnica de calorimetria de varredura diferencial [DSC] pode ser avaliada quantitativamente as transições térmicas de primeira ordem (cristalização e fusão) e segunda ordem (transição vítrea) dos componentes puros e nas blendas poliméricas.

Para se eliminar a história térmica das amostras, foram efetuados choques térmicos. Para tanto as amostras foram aquecidas acima da T_m (265°C), mantidas nessa temperatura por 10 minutos e imediatamente resfriadas em nitrogênio

líquido. As análises foram realizadas em um equipamento Shimadzu DSC 50, com corridas a partir da temperatura ambiente até 300°C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹. As massas de amostra analisadas, adequadamente acondicionadas em cadinhos de alumínio, foram de 3,5 a 12 mg.

3.3.5 Análise termogravimétrica [TGA]

Esta técnica permite o estudo da degradação térmica de materiais poliméricos, através de contínua medida da massa da amostra em uma sensível termobalança durante aquecimento controlado, em atmosfera inerte (N_{2(g)}). Os parâmetros de análise foram: massa da amostra entre 5 e 20 mg, taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL min⁻¹ e corridas a partir da temperatura ambiente até 500°C. Utilizou-se um equipamento Shimadzu TGA-50.

3.3.6 Densidade

A densidade é uma propriedade intensiva de fácil determinação que permite avaliar pureza, grau de cristalinidade, entre outras características das substâncias.

Para a determinação da densidade dos polímeros puros e das blendas utilizou-se picnômetros, com volumes (5 a 10 mL) previamente calibrados com água destilada, deionizada e desgaseificada. A amostra de polímero ou da blenda foi colocada no picnômetro e a massa (~ 2 g) determinada diretamente numa balança. Para determinação do volume da amostra, o sistema picnômetro/amostra teve seu volume completado com água e sua massa novamente medida. A diferença entre o volume do picnômetro e volume de água fornece o volume da

amostra. A razão entre a massa e volume da amostra corresponde à densidade da mesma.

3.3.7 Cromatografia de permeação a gel [GPC]

Esta técnica foi utilizada na determinação da massa molar e polidispersidade do PS e SMA. O princípio do método consiste na separação de macromoléculas com tamanhos diferentes devido à interações, e conseqüentemente diferentes tempos de retenção das mesmas na coluna cromatográfica. O eluente utilizado foi o THF com 20 ppm de tolueno (como padrão interno), como calibração foi utilizado um PS com uma heterogeneidade menor que 0,06. A concentração da amostra foi de 2 mg mL^{-1} , com um volume injetado de 50 mL e fluxo de 1 mL min^{-1} , sob pressão de 60 bar.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização

4.1.1 Densidade

A caracterização de polímeros através desta propriedade é uma técnica muito utilizada industrialmente devido, principalmente, a sua rapidez e praticidade.

A tabela 2 mostra as os valores das densidades médias (ρ) obtidas para os polímeros utilizados neste trabalho, bem como as faixas de densidade para estes polímeros de acordo com a literatura.^{1-3,20}

Tabela 2 – Densidades dos polímeros utilizados

Polímero	ρ (experimental) [g cm ⁻³]	ρ (literatura) [g cm ⁻³]
PET	1,37	1,335 – 1,490
PS	1,03	1,030 – 1,120
SMA	1,08	1,080 ^(a)

(a) segundo o fabricante (Aldrich Chemical Company, Inc.)

A porcentagem de cristalinidade de polímeros semicristalinos pode ser determinada através da densidade. O grau de cristalinidade dos polímeros é acompanhada por uma variação de densidade, ou variação no volume específico, da ordem de 10%.²¹ O grau de cristalinidade (X_c) obtido para o PET (polímero semicristalino) foi de 0,23 (ou 23 %). Este valor foi determinado a partir dos valores da densidade da amostra com cristalinidade desconhecida ($\rho_s = 1,37$ g cm⁻³), da densidade do polímero totalmente amorfo ($\rho_a = 1,335$ g cm⁻³) e do valor teórico para a densidade correspondente ao polímero no estado totalmente cristalino ($\rho_c = 1,501$ g cm⁻³), segundo a equação 3.

$$x_c = \frac{\rho_c}{\rho_s} \left(\frac{\rho_s - \rho_c}{\rho_c - \rho_a} \right) \quad (3)$$

A equação 3 foi obtida através da relação das quantidades de macromoléculas que se encontram ordenadas e desordenadas.²¹ A fração de macromoléculas arranjadas de forma ordenada (cristalina) em um polímero pode ser quantificada de duas maneiras: a primeira leva em conta as massas desta porção cristalina (w_c) e da porção amorfa (w_a) do polímero semicristalino em estudo, e a segunda relaciona os volumes das porções amorfa (v_a) e cristalina (v_c). Deste modo, a fração de cristalinidade (x_c) pode ser expressa em função da massa ($x_{c,w}$) ou em função do volume ($x_{c,v}$) da parte cristalina, conforme as equações 4 e 5 respectivamente.

$$x_{c,w} = \frac{w_c}{w_s} = \frac{\rho_c v_c}{\rho_s v_s} \quad (4)$$

$$x_{c,v} = \frac{v_c}{v_s} = 1 - \frac{v_a}{v_s} \quad (5)$$

Onde:

$$v_s = v_c + v_a = \text{volume total da amostra} \quad (6)$$

$$w_s = w_c + w_a = \text{massa total da amostra} \quad (7)$$

Desde que $\rho_s v_s = \rho_c v_c + \rho_a v_a$, a equação 4 pode também ser definida como:

$$\frac{v_a}{v_s} = \frac{1}{\rho_a} \left(\rho_s - \rho_c \left(\frac{v_c}{v_s} \right) \right) \quad (8)$$

Combinando as equações 5 e 8, e isolando o termo v_c/v_s , temos:

$$\frac{v_c}{v_s} = \frac{\rho_s - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \quad (9)$$

Substituindo-se o termo V_c/V da equação 4 pelo termo equivalente da equação 9, obteremos a equação 3. Mas muitos autores não consideram o termo ρ_c/ρ_s na equação 3, obtendo desta forma a fração de cristalinidade (ou %cristalinidade) em volume, como ilustra a equação 10.

$$X_{c,w} = \frac{\rho_c}{\rho_s} X_{c,v} \quad (10)$$

4.1.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A caracterização dos materiais foi efetivada através da análise dos espectros vibracionais dos mesmos, com base na literatura.^{22,23} Os espectros são apresentados na Figura 10 e as bandas características listadas na tabela 3.

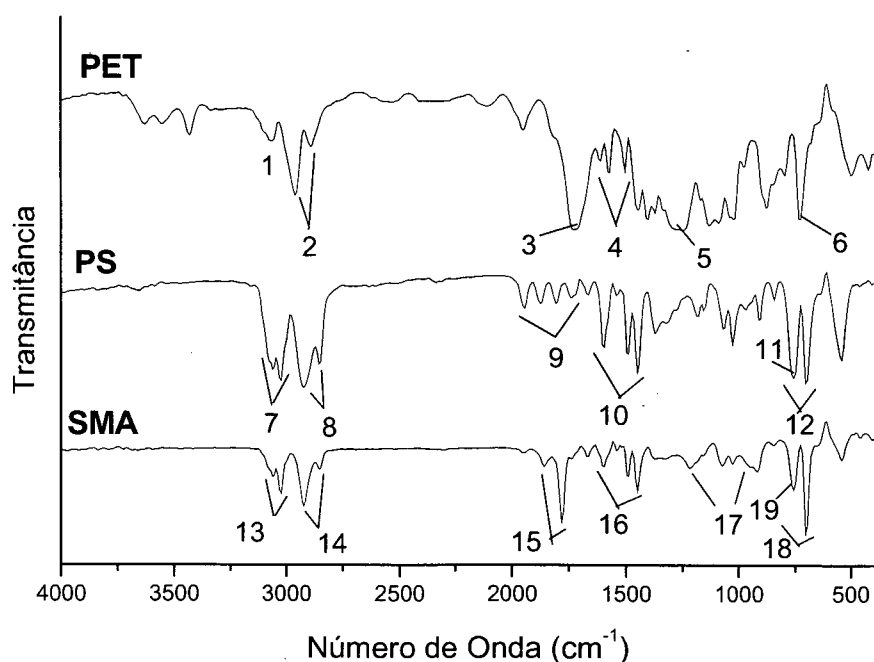


Figura 10 – Espectros de FTIR para os polímeros puros

Tabela 3 – Bandas características de FTIR, segundo Figura 7

Bandas	Número de Onda (cm ⁻¹)
PET	
1 estiramento C–H aromático	3030 – 3100
2 estiramento C–H alifático	ass. – 2960, sim. – 2892
3 estiramento C=O éster	1725
4 estiramento C=C anel aromático	1575, 1504 e 1446
5 estiramento C(C=O)–O éster	1260
6 deformação (C=C)–H fora do plano	728
PS	
7 estiramento C–H aromático	3020 – 3080
8 estiramento C–H alifático	ass. – 2922, sim. – 2850
9 sobretons – padrão monossustituído	2000 – 1650
10 estiramento C=C anel aromático	1600, 1494 e 1448
11 deformação (C=C)–H fora do plano	752
12 padrão aromático monossustituído	800 - 600
SMA	
13 estiramento C–H aromático	3020 – 3080
14 estiramento C–H alifático	ass. – 2922, sim. – 2852
15 estiramento C=O anidrido cíclico 5 mem.	1854, 1782
16 estiramento C=C anel aromático	1598, 1493 e 1450
17 estiramento C–CO–O–CO–C anidrido	1215, 948
18 deformação (C=C)–H fora do plano	752
19 padrão aromático monossustituído	800 - 600

4.1.3 Calorimetria diferencial de varredura

Através dos termogramas (Figura 11) verificou-se que as transições de fase obtidas para os polímeros em estudo, listados na tabela 4, corresponderam aos citados na literatura.

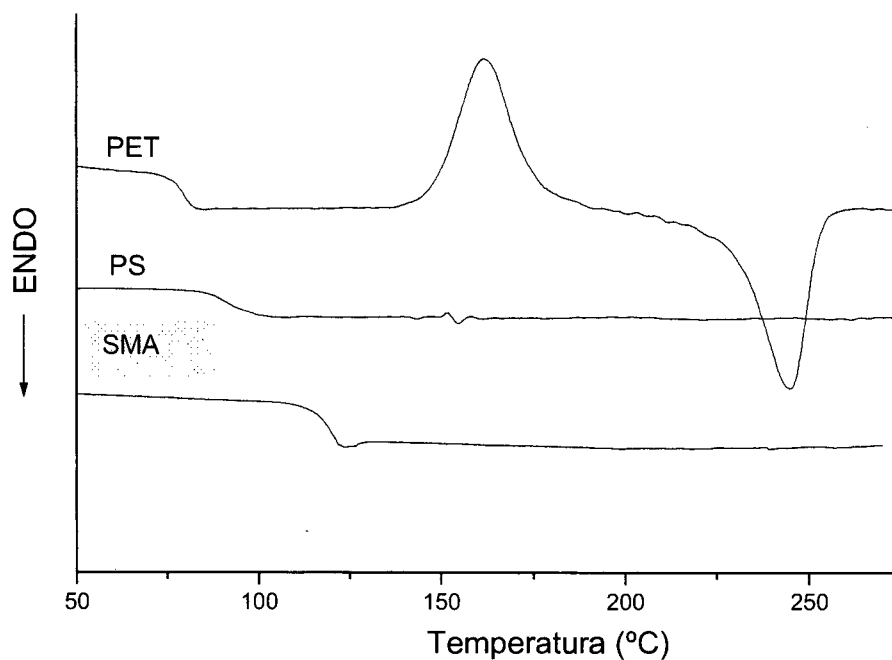


Figura 11 – Termogramas de DSC para os polímeros puros

Tabela 4 – Temperaturas de transição de fase para os polímeros puros, na forma de grânulos

	Experimental (°C)	Literatura (°C)
PET		
T _g	78,0 ± 0,4	67 – 125
T _m	249,2 ± 0,2	250 – 265
PS		
T _g	93,0 ± 0,5	80 – 100
SMA		
T _g	119,0 ± 0,3	118 – 123

4.1.4 Cromatografia de permeação a gel

A importância da determinação da massa molar de um polímero é incontestável porque a maioria de suas propriedades está relacionada com o “tamanho” da cadeia macromolecular.

As massas molares obtidas, em g mol^{-1} , foram de $M_w = 198.000$ e $M_n = 82.400$ para o PS e de $M_w = 216.000$ e $M_n = 105.000$ para o SMA, de acordo com as Figuras 12 (a) e (b).

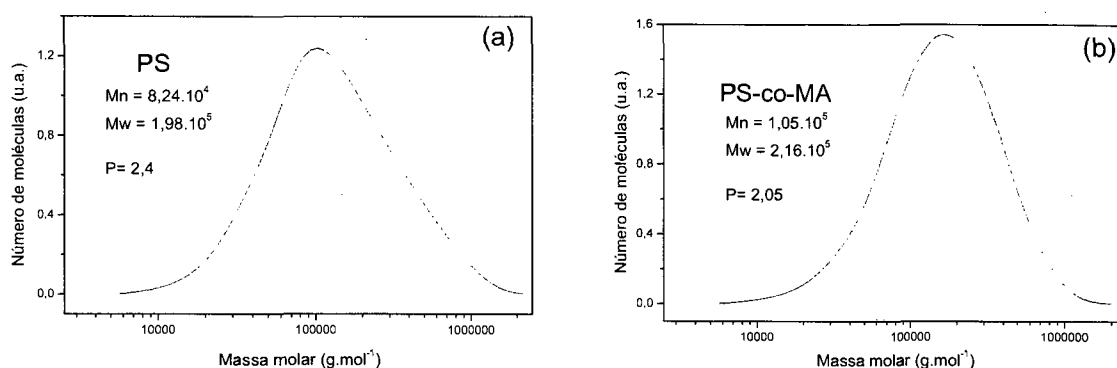


Figura 12 – Cromatogramas de GPC, (a) PS e (b) SMA

Na Figura 12 (a) e (b), os cromatogramas de GPC indicaram uma maior polidispersidade ($P = M_w/M_n$) para o PS (2,4) pois se trata de um material para uso industrial. Para o SMA a polidispersidade obtida foi de 2,05. A polidispersidade dos polímeros é uma característica importante devido as propriedades, como térmicas, mecânicas e reológicas, são afetadas pela variação desta grandeza.

4.2 Miscibilidade

A miscibilidade das blendas poliméricas pode ser avaliada através de várias técnicas de análise. Dentre elas, utilizou-se análises térmicas (DSC e TGA), microestruturais (MO e MEV), espectrofotométricas (FTIR) e avaliação da mudança de densidade.

4.2.1 Calorimetria Diferencial de Varredura

A análise de DSC permite a determinação das temperaturas de transição de fase, sejam de primeira ordem (T_m e T_c) ou de segunda ordem (T_g). Através desta técnica obteve-se estas temperaturas de transição de fase para os polímeros puros e para os sistemas PET/PS e PET/PS/SMA.

Os termogramas (Figuras 13 a e b) mostram as transições térmicas obtidas para os polímeros puros e para o sistema PET/PS. Para as blendas binárias observou-se que as temperaturas de transição correspondem a conjunção das transições dos polímeros puros, ou seja, uma relativa a fração PET ($T_g - \text{PET}$) e outra a fração PS ($T_g - \text{PS}$) além da temperatura de fusão relativa ao PET na blenda ($T_m - \text{PET}$).

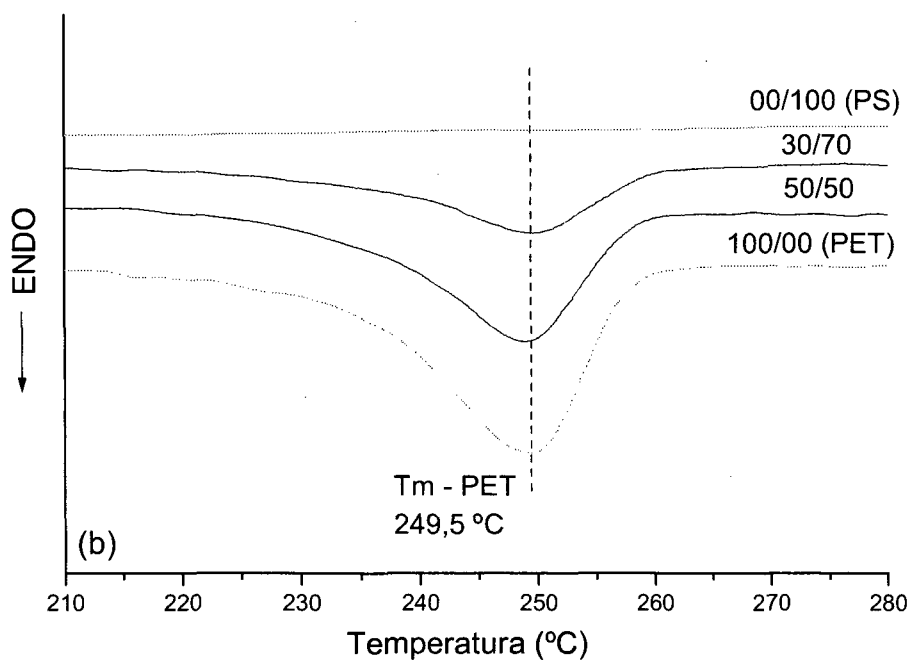
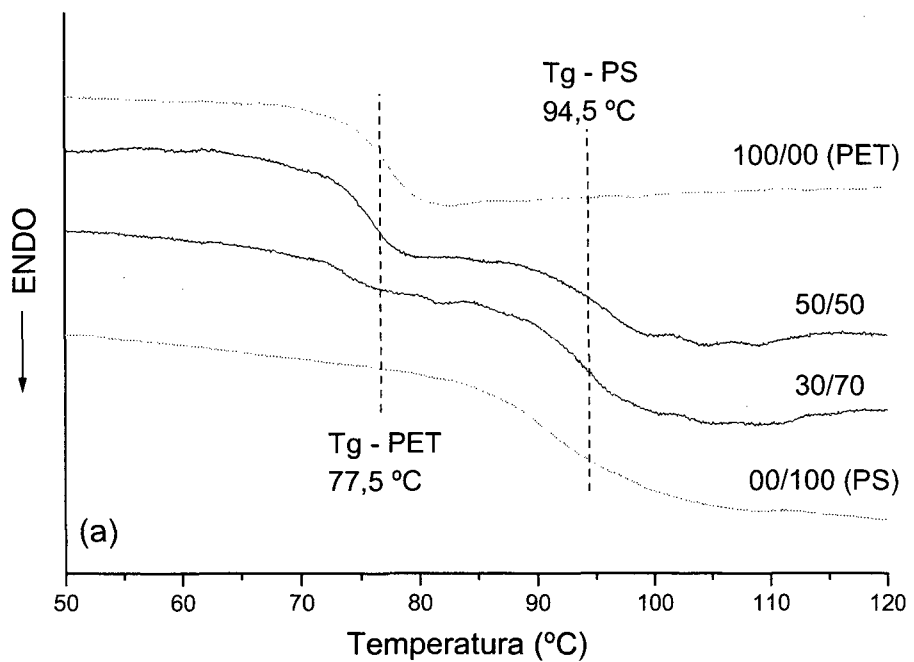


Figura 13 – Termogramas de DSC para os polímeros puros e suas blends,

(a) 50 – 120°C e (b) 210 – 280°C

Como a energia envolvida na fusão da blenda (ΔH_f) só é relativa a fração cristalina do PET, obteve-se a porcentagem de cristalinidade para o PET contido na blenda. Este cálculo foi executado através da equação 11, utilizando-se as entalpias obtidas pela análise de DSC para estas transições, o valor teórico para a fusão do PET 100% cristalino ($\Delta H_f^0 = 122 \text{ J g}^{-1}$, ref. 24) e a fração em massa do PET na mistura (w_1).

$$\% \text{Cristalinidade} = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 w_1} 100 \quad (11)$$

Na Figura 14, pode-se observar que o valor das temperaturas de transição térmica (T_m e T_g), obtidas dos termogramas de DSC para toda a faixa de composição da blenda não sofreram alterações significativas quando a concentração do PS foi variada.

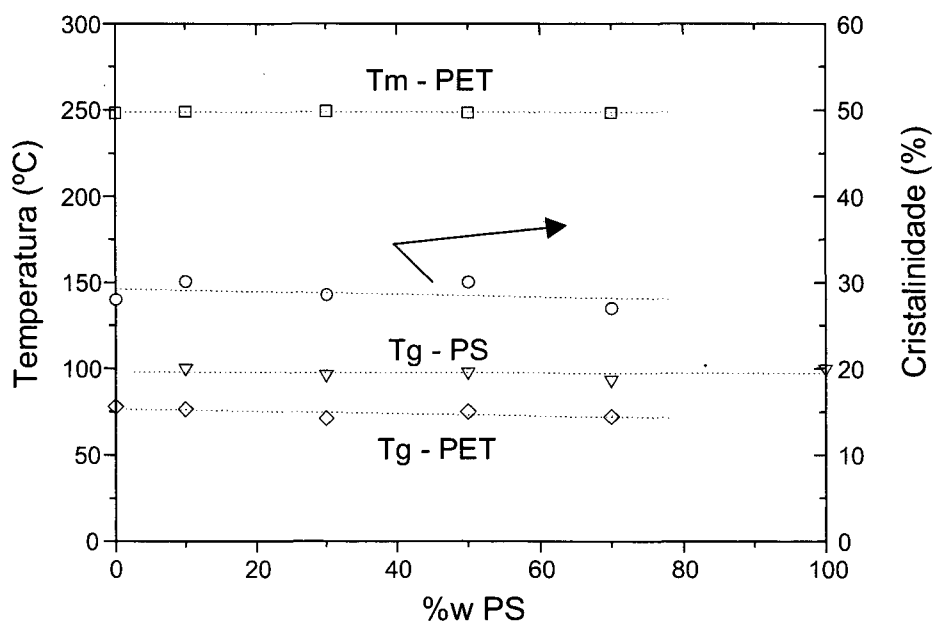


Figura 14 – Temperaturas de transição vítrea, temperatura de fusão e grau de cristalinidade das blends PET/PS, em função da %w PS

Este comportamento mostrado no gráfico da Figura 14 indica que a mistura mecânica destes polímeros não causa alterações nas temperaturas de transição de fase dos mesmos. O grau de cristalinidade do PET também não foi afetado, indicando que o PS não interfere nas cadeias macromoleculares do PET quando da formação do retículo cristalino. Este comportamento deve-se provavelmente a fraca interação entre o PET e o PS, sugerindo que este sistema forma uma mistura heterogênea, ou seja, uma blenda imiscível.

Os termogramas da mistura PET/PS/SMA (Figura 15) mostram as temperaturas de transição vítrea para este sistema ternário.

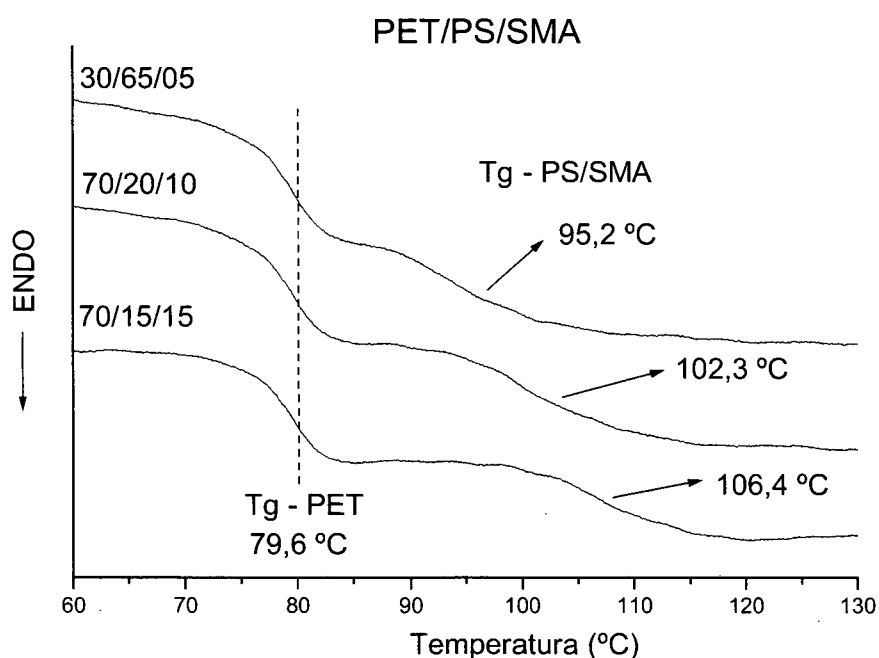


Figura 15 – Termogramas de DSC para as blends PET/PS/SMA, na faixa de temperatura de 60 a 130°C

A adição de SMA produz uma variação na Tg do PS (Figura 15), indicando a existência de interações entre o SMA e o PS, favorecendo a miscibilidade entre eles.

Em blends poliméricas miscíveis a temperatura de transição vítrea deve obedecer a equação de aditividade da temperatura de transição vítrea dos

componentes puros, equação de Fox representada a seguir pela equação 12.²⁵ Os subíndices 1 e 2 denotam os diferentes componentes.

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_1}{Tg_1} + \frac{w_2}{Tg_2} \quad (12)$$

As temperaturas de transição vítrea obtidas experimentalmente para a fase PS/SMA são indicadas na Figura 16 como quadrados cheios, em função da fração em massa de SMA (w_{SMA}). A linha tracejada foi calculada a partir da equação de Fox. A concordância dos valores experimentais com a curva calculada é um indicativo da miscibilidade da mistura. Esta miscibilidade é limitada a fase PS/SMA, já que a Tg e a Tm do PET (Figura 17) não sofreram alteração com a adição do agente compatibilizante SMA.

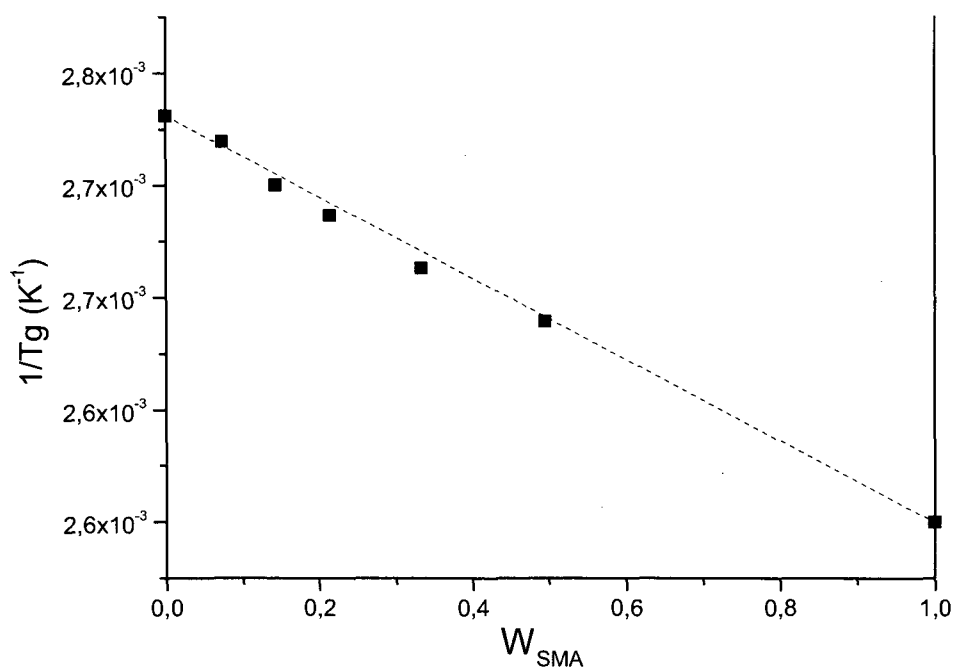


Figura 16 – Gráfico do inverso de Tg em função da fração em massa de SMA (w_{SMA}), (■) valores experimentais e (--) valores calculados através da equação de Fox (equação 12)

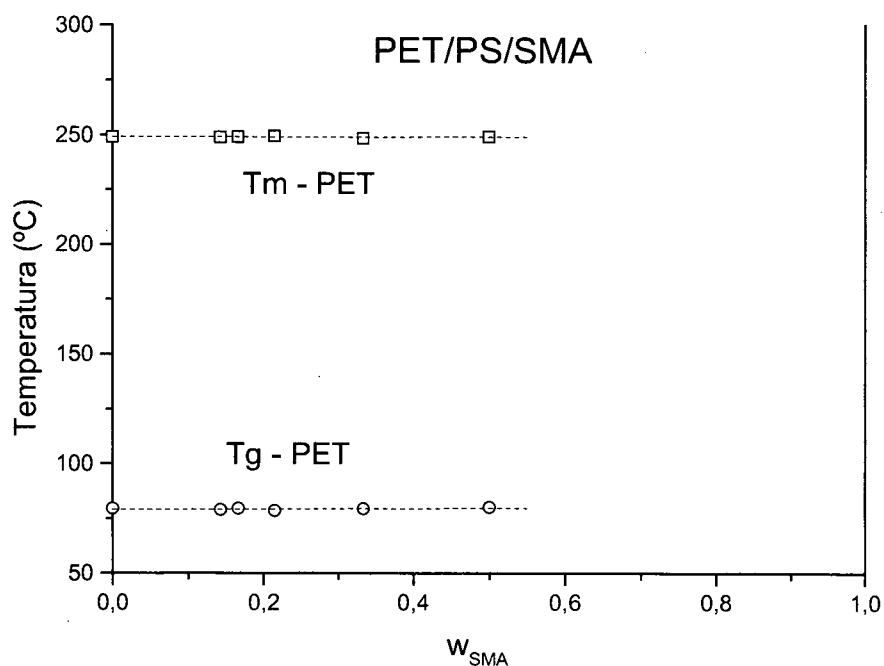


Figura 17 – Temperaturas de fusão e transição vítrea para o PET nas blendas PET/PS/SMA, em função da fração em massa de SMA (W_{SMA})

As análises de DSC sugerem a imiscibilidade da mistura de PET e PS, miscibilidade entre o PS e o SMA, para o sistema PET/PS/SMA, mantendo domínios da fase PS/SMA na matriz de PET.

4.2.2 Análise Termogravimétrica

Na análise termogravimétrica (TGA) possíveis interações entre os polímeros constituintes de uma blenda se podem influenciar nas temperaturas do processo de degradação térmico. Os termogramas de TGA, e as derivadas primeiras da perda de massa em função do tempo (DrTGA) (Figuras 18 e 19) sugerem dois estágios de degradação, formados por uma sobreposição dos processos degradativos dos polímeros puros, de acordo com as respectivas quantidades.

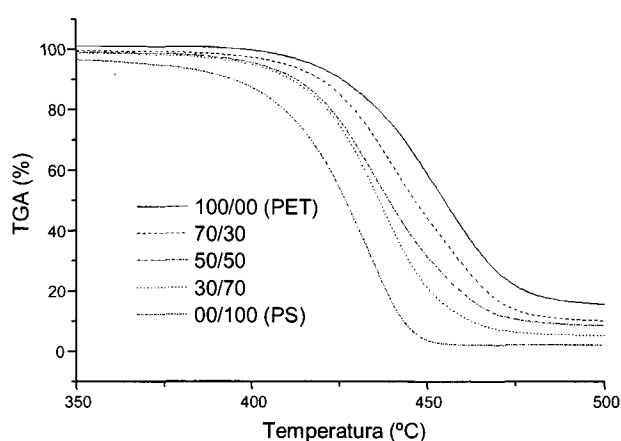


Figura 18 – Termogramas de TGA para os polímeros puros e blendas binárias

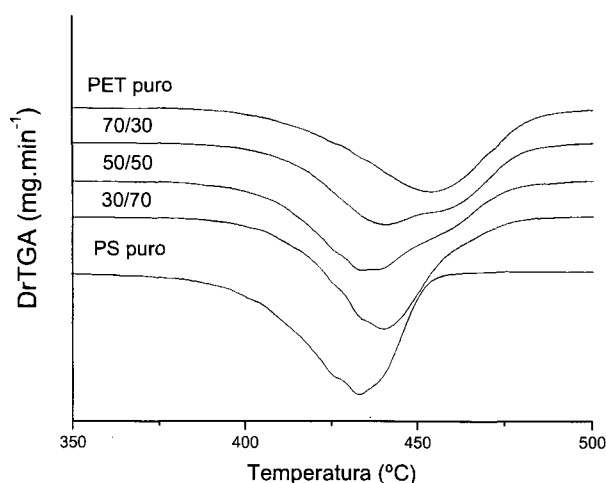


Figura 19 – Derivadas primeiras da perda de massa em função do tempo para os polímeros puros e blendas binárias.

Esta sobreposição de processos degradativos sugere que não ocorrem interações entre o PET e o PS nas blendas binárias, pois não há interferências entre as cinéticas de decomposição.

Como o sistema binário apresentou mecanismos de degradação térmica característicos para o PET e para o PS, foi avaliado a proporção dos polímeros nas blendas binárias, através da análise da quantidade de resíduos sólidos, obtidos nos termogramas de TGA. As porcentagens de resíduos sólidos são função da massa dos polímeros na blenda (w_{PS} e w_{PET}) e das porcentagens de resíduos obtidos por TGA para o PS e PET puros (2,13% e 15,16%, respectivamente). Na Figura 20, a linha tracejada indica a proporção linear entre a porcentagem de resíduos sólidos e a composição das blendas, obtida pela equação 13, onde os quadrados cheios indicam as porcentagens de resíduos das blendas, determinados experimentalmente através das análises de TGA.

$$\%Resíduos = \frac{RPS \cdot w_{PS} + RPET \cdot w_{PET}}{w_s} \quad (13)$$

onde:

RPS = porcentagem de resíduos do PS puro

RPET = porcentagem de resíduos do PET puro

w_{PS} = massa de PS na blenda

w_{PET} = massa de PET na blenda

w_s = massa total da blenda

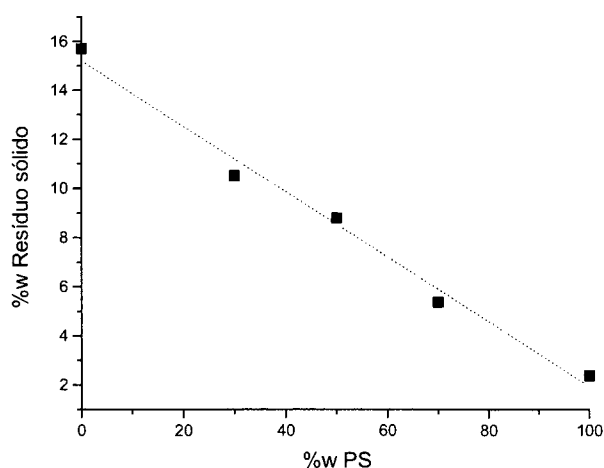


Figura 20 – Porcentagem de resíduos sólidos nas blendas PET/PS, em função da porcentagem em massa de PS (%w PS)

A comparação entre os valores experimentais e os calculados através da equação 13 sugere que a proporção experimental entre os componentes das blendas PET/PS está muito próxima ao desejado, pois a quantidade de resíduos sólidos para as misturas experimentais se aproximam das proporções obtidas pela equação 13. Este comportamento sugere que o método de preparação das blendas utilizado, ou seja a extrusão, foi efetivo na mistura dos componentes.

O termograma de TGA do sistema PET/PS/SMA 30/60/10 (Figura 21), mostra um aumento na estabilidade térmica deste sistema quando comparado ao sistema sem compatibilizante. Isto pode indicar a presença de interações que não foram observadas para os sistemas binários.

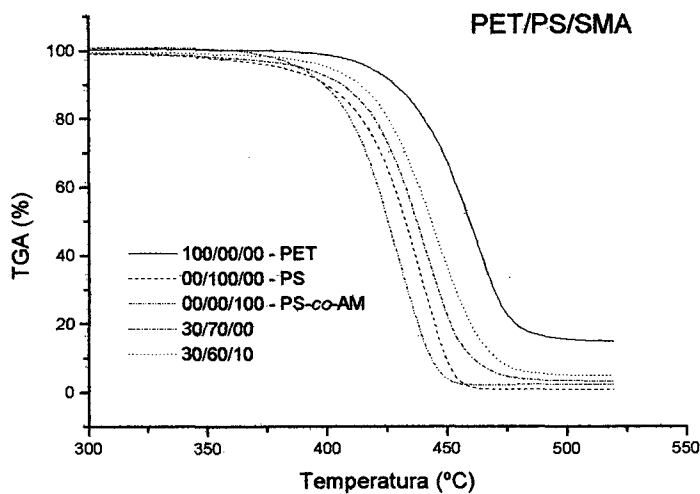


Figura 21 - Termogramas de TGA para os polímeros puros e para os sistemas binários e ternários

Este aumento na estabilidade térmica é melhor observado na Figura 22 onde a temperatura de máxima taxa de degradação é representada pelos picos das curvas de DrTGA.

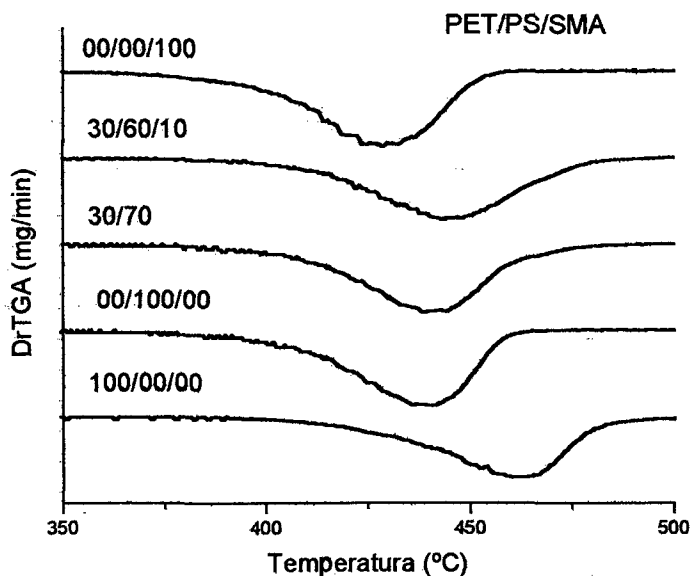


Figura 22 – Derivadas primeiras da perda de massa em função do tempo para os polímeros puros e para as blends dos sistemas binário (30/70) e ternário (30/60/10)

Apesar da imiscibilidade das fases PET e PS/SMA, a presença do SMA promove um aumento na estabilidade térmica das blendas, sugerindo que o SMA atua como compatibilizante, além de induzir uma degradação térmica em um único estágio. Este aumento da estabilidade pode ser devido à formação de ligações covalentes entre o PET e o SMA, através da reação dos grupos carboxílicos terminais do PET com os grupamentos anidrido maleico do SMA.

4.2.3 Microscopia Óptica

Na microscopia óptica a formação da imagem é resultado da diferença de reflectividade da luz nas diversas regiões da amostra, uma vez que o aparelho é constituído basicamente de uma fonte de luz e lentes. No caso de blendas poliméricas a aplicação desta técnica é possível devido à irregularidade na composição (para sistemas imiscíveis) ou de cristalinidade para blendas onde um ou mais componentes são cristalinos. Esta irregularidade produz uma reflectividade heterogênea em toda a amostra. O sistema binário em estudo, a blenda é imiscível, ou seja, deve apresentar domínios e matriz, sendo um dos componentes (PET) semicristalino.

Nas micrografias das blendas binárias com proporção 70/30 e 30/70 (Figuras 23 a e c), observou-se a formação de domínios, sugerindo a imiscibilidade do sistema PET/PS. Na blenda com proporção 50/50 (Figura 23 b) ocorreu uma separação de fases diferente da separação observada para outras composições. Esta separação de fase é caracterizada pela impossibilidade de se identificar domínios e matrizes, sendo conhecidas como fases co-contínuas.³ Neste tipo de separação de fase uma pequena variação de composição pode levar

a formação de domínios e matrizes. Neste caso, os domínios serão constituídos pelo polímero que tem concentração abaixo dessa concentração “crítica”.

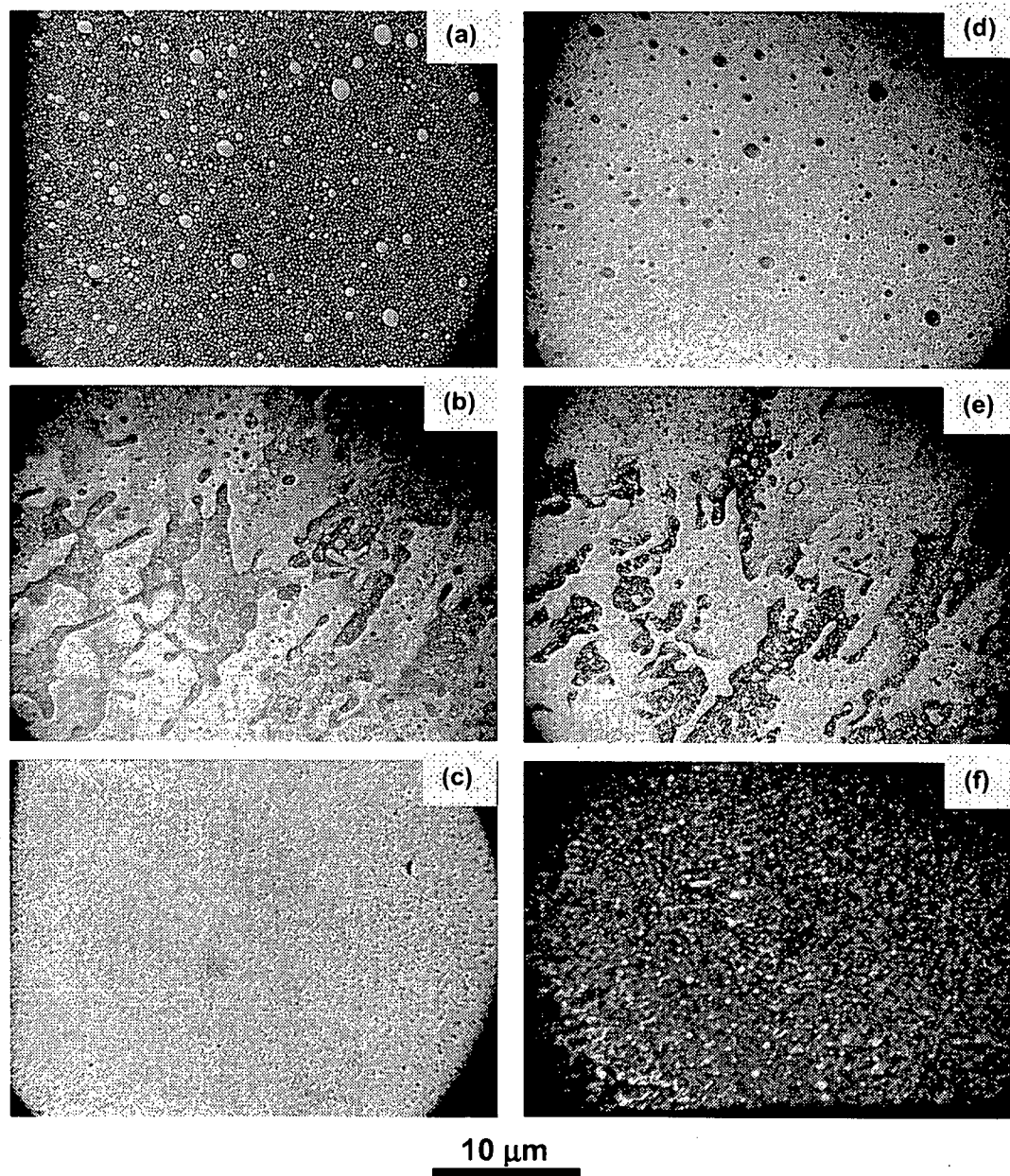


Figura 23 – Micrografias de MO para os sistemas PET/PS (a) 70/30, (b) 50/50, (c) 30/70 e mesmas composições com polarizadores cruzados, (d), (e) e (f) respectivamente

Nas microfotografias de MO obtidas com polarizadores cruzados (Figuras 23 d, e, f), observou-se as regiões claras do material que possui cristalinidade e as regiões escuras do material amorfo, sendo desta maneira, possível a identificação das fases da amostra. A região clara corresponde a fase semicristalina (PET) e a região escura a fase amorfa (PS).

Para o sistema ternário não foi possível a observação da presença de domínios, devido a limitações de aumento máximo do microscópio. Portanto, não pode ser afirmado a homogeneidade do sistema. O cruzamento de dados obtidos por MO e por outras técnicas indicaram que o sistema PET/PS é imiscível e o sistema PET/PS/SMA possui, provavelmente, domínios menores que no sistema binário

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura

A MEV é amplamente aplicada à ciência dos polímeros, tanto para se verificar a dispersão de reforços em matrizes poliméricas, como para se determinar a miscibilidade de um sistema através da presença ou não de domínios. Nesta técnica, a formação da imagem se dá pela irradiação da amostra por um fino feixe eletrônico. Como resultado da interação deste feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas, tais como: elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BSE), raios-X característicos (utilizados na microanálise), elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações irão fornecer informações sobre a amostra como topografia, composição, cristalografia, etc.

As micrografias das superfícies de fratura do sistema PET/PS (Figuras 24 a, b, c) indicam claramente a formação de fases e, portanto, a imiscibilidade do sistema.

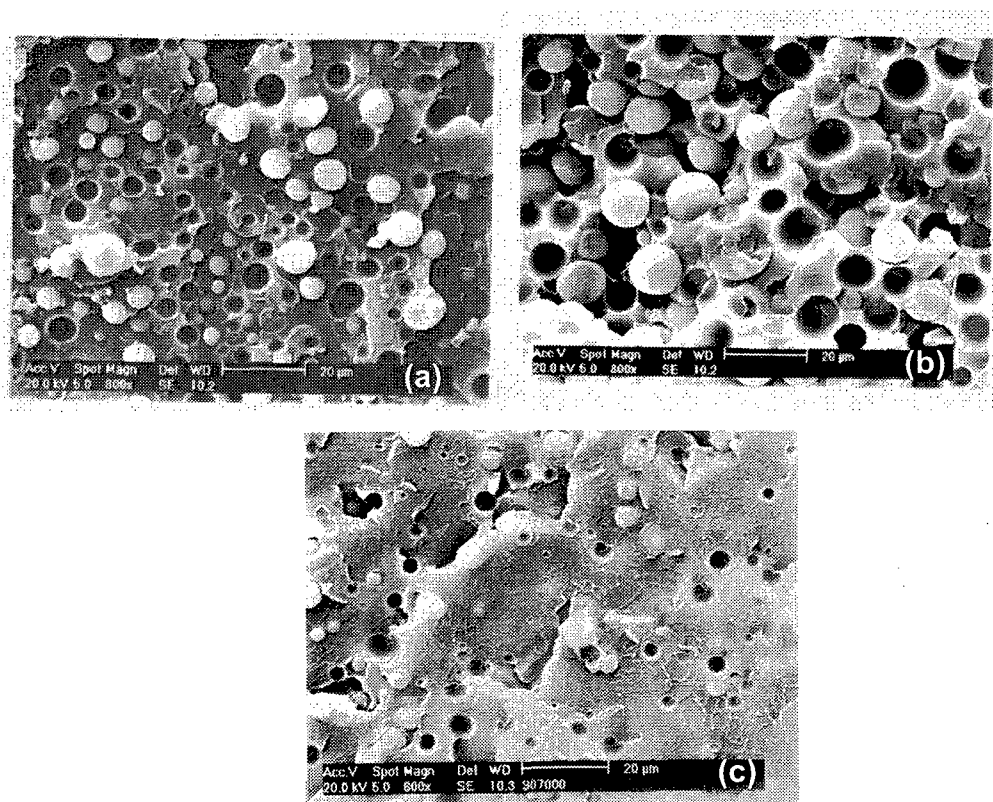


Figura 24 – Micrografias de MEV para os sistemas PET/PS nas proporções em massa de:

(a) 70/30, (b) 50/50 e (c) 30/70

A formação de domínios, provavelmente se deve a minimização da superfície de contato entre as duas fases, sugerindo uma interação desfavorável entre os polímeros presentes na blenda. A área dos domínios nas micrografias estão em concordância com a proporção dos componentes das blendas, quando comparados às áreas totais das micrografias.

Utilizando-se o detector de BSE para a formação da imagem (Figura 25) notou-se uma maior diferença de coloração entre as fases, indicando uma diferença na composição, pois somente o PET possui oxigênio em sua estrutura macromolecular. As microanálises dos domínios e matrizes indicaram esta diferença.

Na microanálise da matriz (regiões B, Figura 25) da blenda 30/70 (PET/PS) observou-se somente a presença de carbono e ouro (utilizado na metalização da amostra), sugerindo que esta região é formada por PS, o que era esperado, devido a composição da blenda dos resultados das análises de MO.

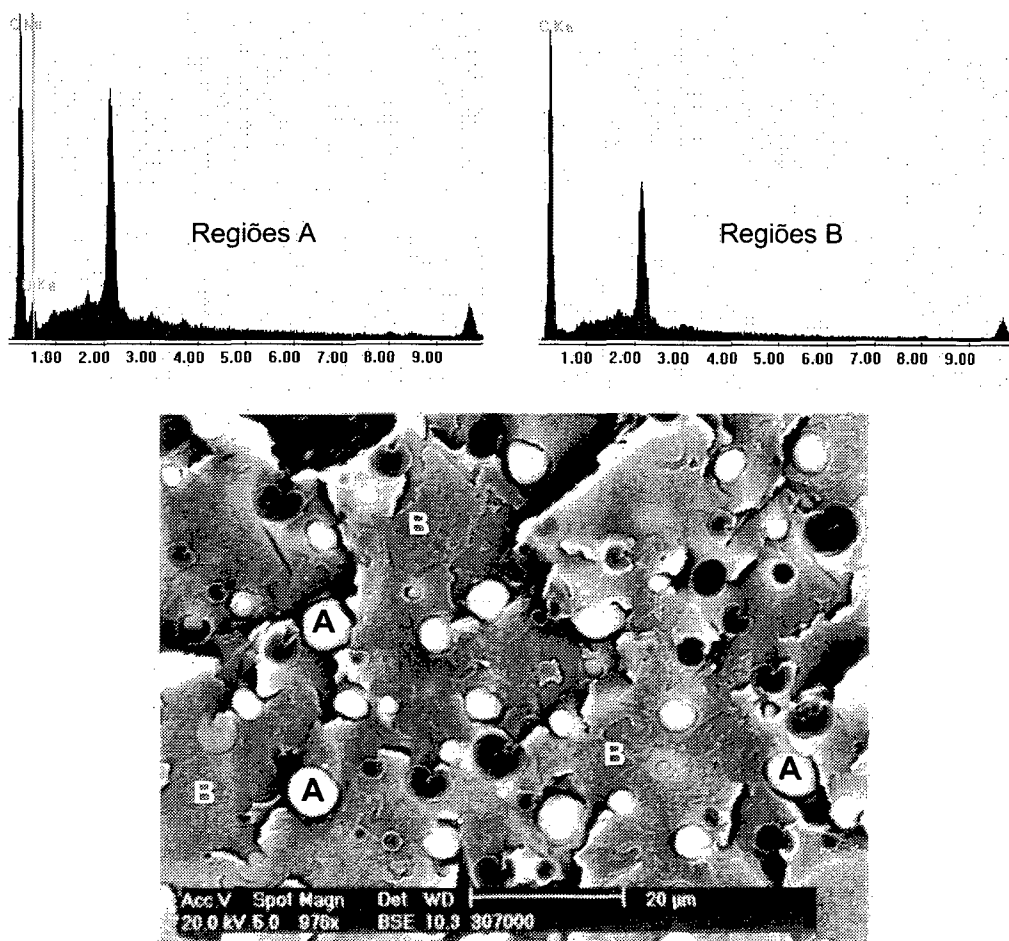


Figura 25 – Micrografia de MEV da blenda 30/70 (BSE), e a microanálises dos domínios (região A) e matriz (região B)

A microanálise dos domínios (regiões A, Figura 25) indicou, além da presença de carbono e ouro, a presença de oxigênio, possibilitando, deste modo, a caracterização destas regiões como sendo formadas por PET. Relacionando-se a proporção de carbono e oxigênio obtidos com a fórmula estrutural dos polímeros, poderia ser realizada uma estimativa da composição real da blenda. No entanto estes resultados poderiam ser contestados uma vez que tratam-se de

elementos relativamente “lêves” (baixa massa atômica) e sua detecção pela microsonda de EDX não é confiável.

A adição do agente compatibilizante (SMA) às blendas promoveu a redução dos diâmetro médios dos domínios, conforme as micrografias do sistemas 70/25/05 e 70/20/10 (Figuras 26 a, b). As micrografias sugerem que o SMA promoveu um aumento na adesão interfacial, pois nota-se que os domínios estão mais aderidos à matriz (Figuras 26 a, b). Comportamento análogo foi observado para os sistemas 30/65/05 e 30/60/10 (Figuras 26 c, d).

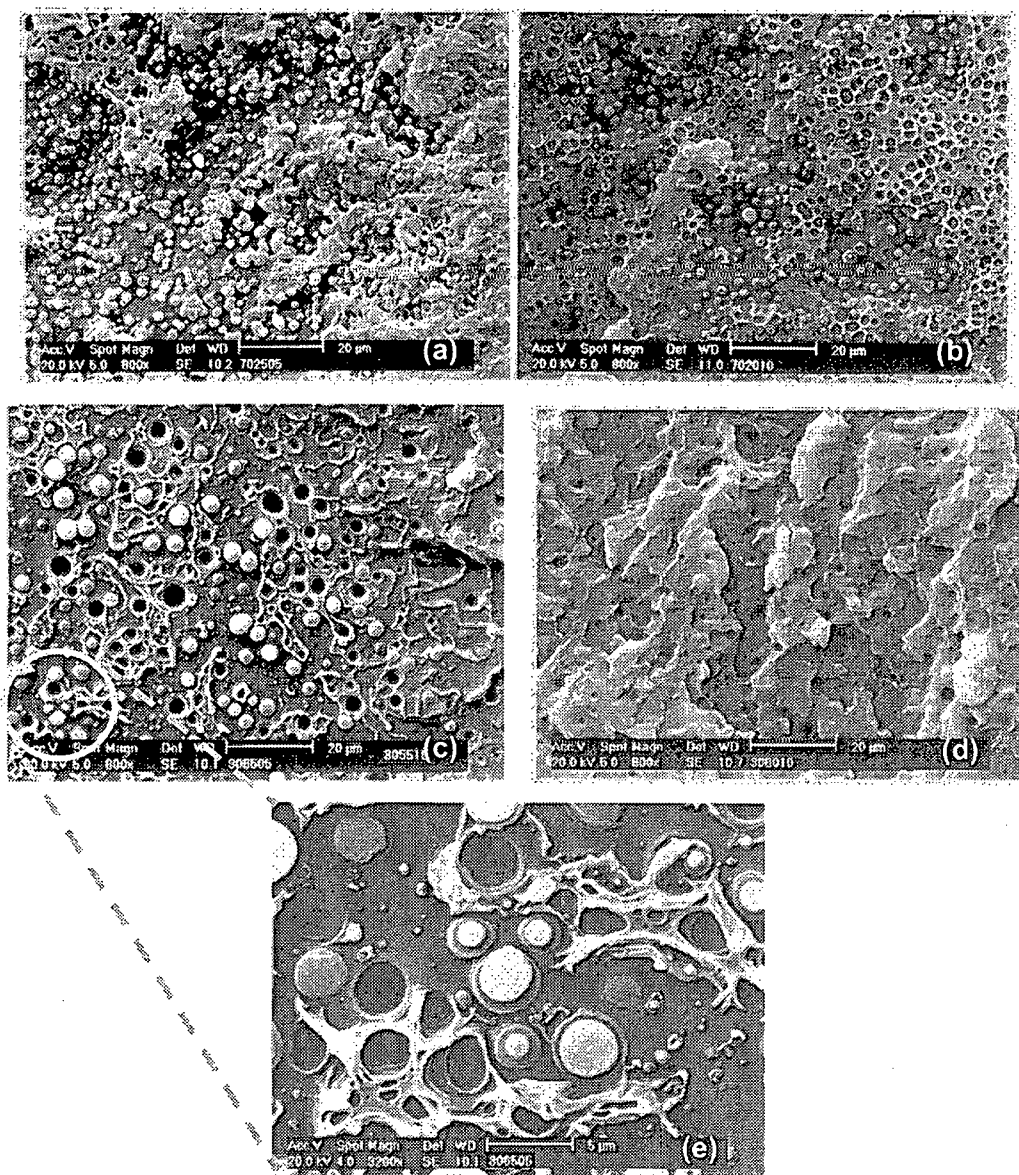


Figura 26 – Micrografias de MEV das blendas PET/PS/SMA: (a) 70/25/05, (b) 70/20/10, (c) 30/65/05, (d) 30/60/10 e (e) 30/65/05 (aumento de 3200 vezes)

A adição de 5% de agente compatibilizante proporciona uma adesão interfacial, conforme a micrografia do sistema ternário 30/65/05 com 3200x de magnificação (Figura 26 e).

Este efeito de adesão entre as fases foi também evidenciado através da análise microscópica de superfícies de fratura mantidas ou não em solvente do PS (domínios). Um filme de PET/PS (70/30) foi criogenicamente fraturado, sendo uma das partes mantida em clorofórmio durante 2 horas e em seguida em estufa a vácuo à 50°C. As micrografias das superfícies de fratura, uma sem tratamento (Figura 27 a) e a outra com tratamento com solvente (Figura 27 b) mostram a solubilização do PS (domínios) ocorreu sem muita resistência, conferindo a matriz de PET uma morfologia “esponjosa”, devido provavelmente a inexistência de interações efetivas entre as fases.

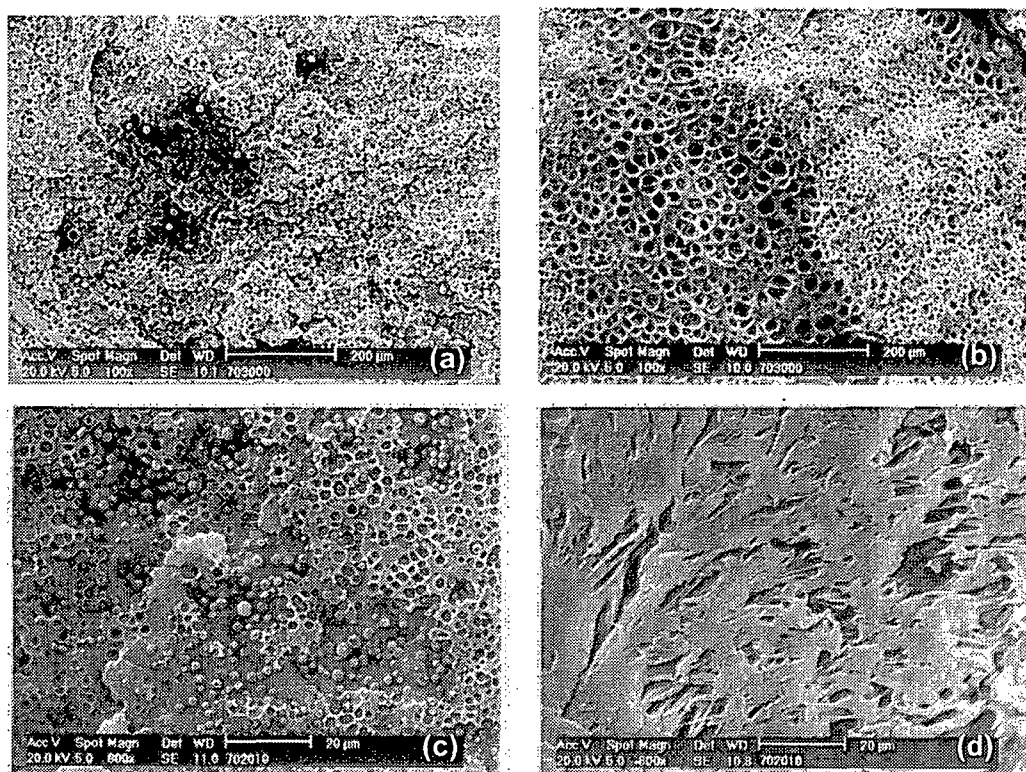


Figura 27 – Micrografias de MEV das sistemas PET/PS e PET/PS/SMA: 70/30 (aumento de 100x) (a) antes e (b) após tratamento com CHCl₃, e 70/20/10 (aumento de 800 vezes) (c) antes e (d) após tratamento com CHCl₃.

A adição de SMA à mistura PET/PS, devido a adesão interfacial, dificultou consideravelmente a retirada dos domínios de PS/SMA da matriz de PET, pela solubilização em clorofórmio (Figuras 27 c, d).

4.2.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Na Figura 28 são apresentados os espectros de FTIR dos componentes puros (PET e PS) e da blenda (70/30). O espectro esperado para esta composição, foi obtido através da soma dos espectros (em absorvância) dos polímeros puros, nas respectivas proporções da blenda. Este cálculo foi processado após uma normalização das bandas referentes ao estiramento C=C do anel aromático dos espectros dos polímeros puros, para absorvância igual à 0,5.

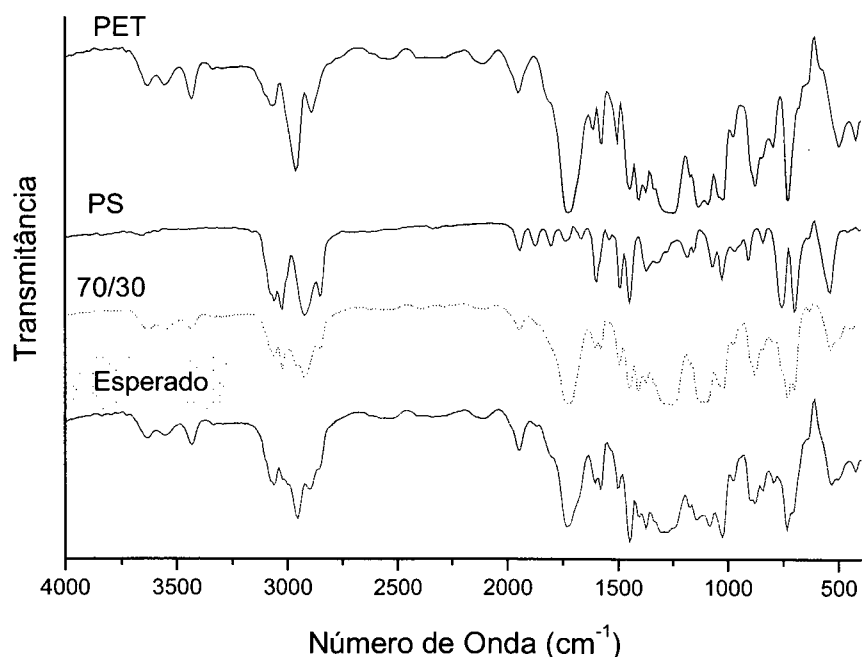


Figura 28 – Espectros de FTIR para os polímeros puros PET e PS, e blenda 70/30 (experimental e esperado)

A semelhança entre o espectro da blenda experimental e o espectro esperado para a blenda hipotética sugere que o sistema PET/PS é imiscível, pois não há interações suficientemente fortes, entre os grupos específicos da cadeia polimérica que venha a causar alterações espectrais.²⁶ Este comportamento foi observado para blends de PET/PS a diferentes composições dos componentes.

Para o sistema PET/PS/SMA (70/20/10), o comportamento espectral é análogo ao sistema binário (Figura 29), ou seja, também não foram detectadas variações nas bandas características dos polímeros puros, quando os mesmos foram misturados. Os espectros esperados foram calculados através dos espectros do PET, PS e SMA, levando-se em conta a proporção da blenda. Para outras proporções dos componentes na blenda ternária, o comportamento observado foi semelhante.

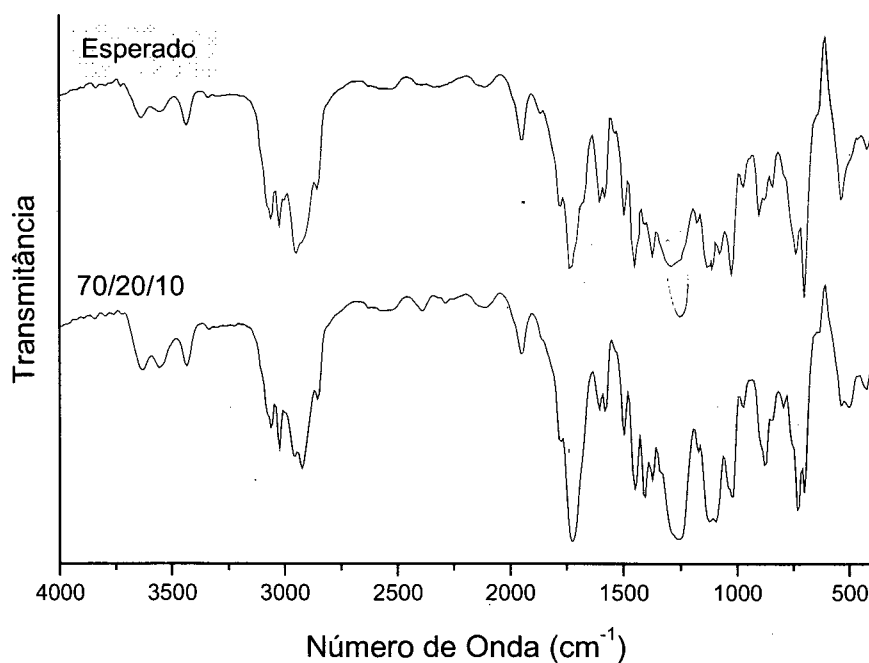


Figura 29 – Espectros de FTIR da blenda 70/20/10, experimental e esperado

As principais bandas dos polímeros puros e das blendas estão listadas na tabela 5, confirmando a baixa interação entre PET e PS, indicando uma provável imiscibilidade.

Tabela 5 – Bandas de FTIR (em cm^{-1}) dos componentes puros e na blenda com composição 70/30

	PET	PS	Blenda PET/PS
estiramento C=O (éster)	1725	-	1726
estiramento (C=O)-O (éster)	1260	-	1259
estiramento C=C (anel aromático)	1575	-	1575
estiramento C=C (anel aromático)	-	1600	1600

4.2.6 Densidade

A densidade foi utilizada na avaliação da miscibilidade dos sistemas poliméricos em estudo. Sendo a densidade é definida pela quantidade de massa por unidade de volume, qualquer interação que ocorra entre os polímeros pode afetar o arranjo macromolecular (ou empacotamento das macromoléculas) e, conseqüentemente, a densidade.^{4,21}

A partir da equação (14), que relaciona a aditividade da densidade dos componentes puros na determinação da densidade das blendas, permite estimar a densidade da blenda a composição definida dos componentes. Os subíndices indicam os diferentes componentes da blenda, ρ a densidade e w as frações em massa.

$$\frac{1}{\rho_b} = \frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2} \quad (14)$$

Os valores de densidade obtidos para os sistema poliméricos estudados a diferentes composições dos componentes, estão listados na tabela 6. A Figura 30 mostra os valores obtidos para o inverso da densidade em função da fração em massa de PET, para os sistemas binários (Δ) e ternários (o). As linhas tracejadas representam as curvas calculadas a partir da equação 14.

Tabela 6 – Densidades obtidas, em g cm^{-3} , para PET, PS, PS/SMA e blendas a diferentes composições dos componentes

W_{PET}	PET/PS	PET/PS/SMA ^(a)
0	$1,03 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,02$
0,3	$1,13 \pm 0,02$	$1,12 \pm 0,03$
0,5	$1,19 \pm 0,02$	$1,16 \pm 0,03$
0,7	$1,26 \pm 0,03$	$1,27 \pm 0,01$
1	$1,37 \pm 0,02$	$1,37 \pm 0,02$

(a) densidades obtidas para uma proporção fixa de PS/SMA de 1:1

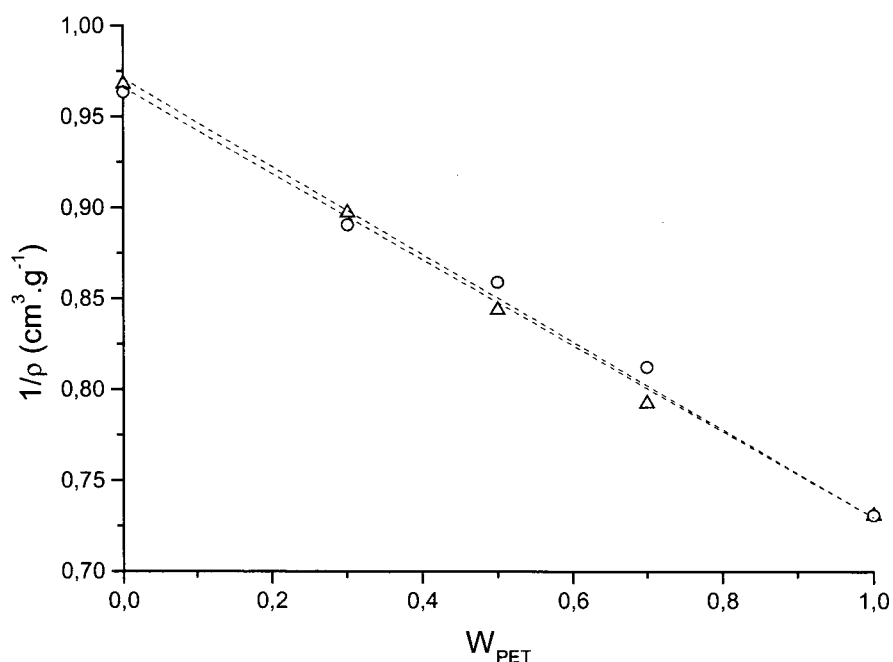


Figura 30 – Gráfico do inverso da densidade em função da fração em massa de PET, para os sistemas experimentais, PET/PS (Δ) e PET/PS/SMA (o), e obtidos pela equação 14 (--)

O comportamento observado sugere que o sistema PET/PS é imiscível, pois os valores experimentais concordam com os valores previstos pela equação

de aditividade da densidade, equação 14. Isto indica que as interações entre o PET e PS são desfavoráveis. Para o sistema ternário o comportamento foi semelhante sugerindo que as fases PET e PS/SMA provavelmente também são imiscíveis.

4.3 Parâmetro de interação de Flory-Huggins

A miscibilidade de dois ou mais materiais poliméricos é controlada por fatores termodinâmicos. Entretanto, fatores cinéticos induzidos pela elevada massa molar dos componentes podem evitar a separação de fase em blendas dinamicamente instáveis (meta estável).

O parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{12}) indica as Interações específicas entre os polímeros constituintes da blenda, que caracteriza microscopicamente o comportamento da energia livre da mistura e é tipicamente utilizada como a contribuição de entalpia e entropia de excesso para misturas potencialmente favoráveis, sendo independente da composição na primeira versão do tratamento termodinâmico de Flory-Huggins para misturas de polímeros. De acordo com a convenção de sinal, um valor positivo indica uma interação não favorável, enquanto o negativo indica uma interação favorável entre os componentes. Quanto mais negativo for o valor deste parâmetro mais forte será a interação entre os polímeros, indicando uma variação da distribuição randômica do número de contatos (ou contatos de superfície) entre as macromoléculas de um dos polímeros ou entre as macromoléculas dos polímeros constituintes da blenda.^{4,27}

Várias técnicas têm sido utilizadas na determinação do parâmetro de Flory-Huggins, entre elas: abaixamento do ponto de fusão, cromatografia líquida de fase reversa, espalhamento de nêutrons à baixos ângulos, espalhamento de raios-X a baixos ângulos e pressão de vapor de equilíbrio.²⁷

Neste trabalho utilizou-se a técnica de abaixamento de ponto de fusão para determinação do parâmetro de interação de Flory-Huggins, através das temperaturas de fusão de equilíbrio do PET puro (T_{m_p}) e nas blendas (T_{m_b}).

4.3.1 Determinação das temperaturas de fusão de equilíbrio

Para determinação da temperatura de fusão de equilíbrio do PET, puro (T_{m_p}) e nas blendas binárias (T_{m_b}), as amostras foram cristalizadas (após fusão) à 130, 160, 190 e 220°C em um forno (com variação de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$) por 48 horas. As temperaturas de fusão destas amostras, obtidas por experimentos de DSC, foram relacionadas, através do gráfico de Hoffman-Weeks (Figura 31), com as temperaturas de cristalização.

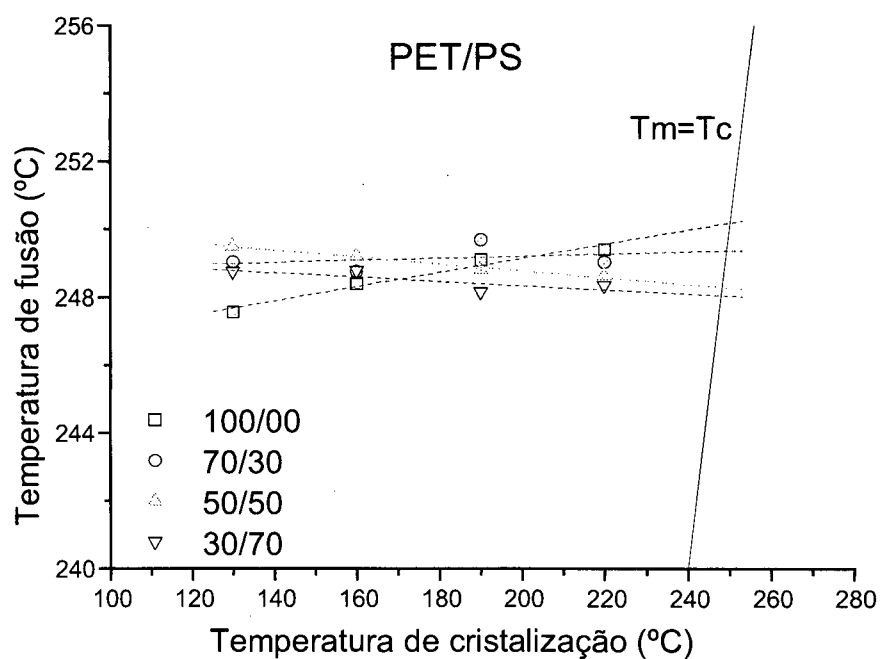


Figura 31 – Gráfico de Hoffman-Weeks para as blendas binárias de PET/PS a diferentes composições.

A tabela 7 lista as temperaturas de fusão de equilíbrio para os sistemas, obtidas através da extrapolação das temperaturas de fusão para $T_c=T_m$ (Figura 31), e as respectivas frações volumétricas de PET (ϕ_1).

Tabela 7 - Temperaturas de fusão de equilíbrio obtidas para os sistemas PET/PS

Blenda	T_m (°C)	ϕ_1
100/00/00	250,1	1,000
70/30/00	249,1	0,644
50/50/00	248,3	0,434
30/70/00	248,1	0,247

4.3.1 Cálculo do parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{12})

O parâmetro de Flory-Huggins foi determinado através da equação 15, considerando-se que a entropia conformacional é negligenciável para o processo de mistura e que grau de polimerização do PET é elevado.²⁷

$$\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_{m_b}} - \frac{1}{T_{m_p}} \right) = \frac{Rv_{2u}}{v_{1u} \Delta H_f^0 m_1} - \frac{Rv_{2u}}{v_{1u} \Delta H_f^0} \chi_{12} \phi_1 \quad (15)$$

Na equação R é a constante dos gases, T_{m_p} e T_{m_b} as temperaturas de fusão de equilíbrio do PET, puro e nas blendas, v_{1u} e v_{2u} os volumes molares das unidades monoméricas do PET e do PS respectivamente, ΔH_f^0 a entalpia de fusão do PET cristalino, m_1 o número de unidades monoméricas do PET e ϕ_1 a fração

em volume de PET nas blendas. Os valores de v_{1u} e v_{2u} foram determinados à partir dos volumes parciais específicos (inverso da densidade) do PET e do PS multiplicado pela massa molar da unidade monomérica.

Substituindo-se o valor da literatura de $\Delta H_f^0 = 643,5 \text{ cal mol}^{-1}$, $R = 1,98 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $v_{1u} = 140 \text{ mL}$ e $v_{2u} = 101 \text{ mL}$ na equação 15, e através do pares ordenados de $[\phi_1, T_m]$ listados na tabela 7, obteve-se o gráfico mostrado na Figura 32.

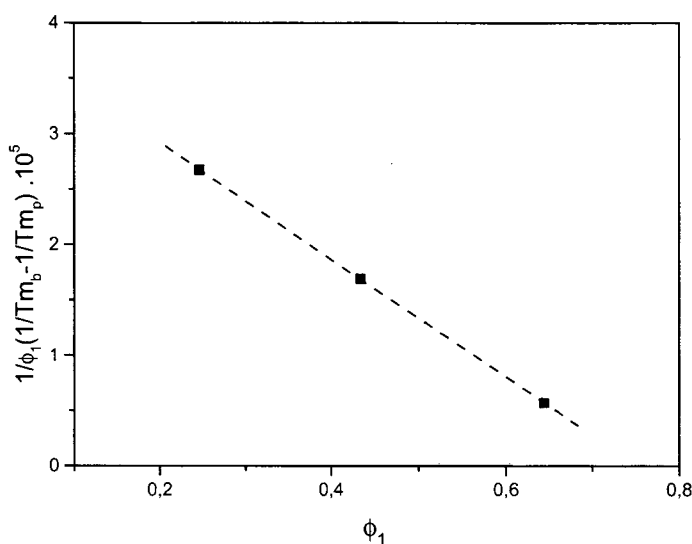


Figura 32 – Gráfico de $1/\phi_1(1/Tm_b-1/Tm_p)$ em função de ϕ_1 , para o sistema PET/PS

A partir do coeficiente angular determinou-se o valor de χ_{12} como sendo igual a +0,024 e do coeficiente linear foi determinado o valor de m_1 como igual 63. O valor positivo para o parâmetro de Flory-Huggins é consistente, quando comparado aos dados obtido por outras técnicas, indicando justamente interações desfavoráveis e, portanto, a imiscibilidade do sistema PET/PS. Através valor de m_1 , que está diretamente relacionado ao grau de repetição da unidade monomérica do PET, estimou-se o valor da massa molar do PET, utilizando-se a massa molar da unidade monomérica (192 g mol^{-1}). O valor obtido para a massa molar do PET foi de aproximadamente 12000 g mol^{-1} .

4.4 Ciclos de reciclagem

A análise do comportamento dos polímeros puros e das blendas durante os ciclos de processamento permitirá avaliar a viabilidade do processo de reciclagem.

4.4.1 Calorimetria diferencial de varredura

As análises dos termogramas de DSC indicaram que as temperaturas das transições de fase do PET não variaram a diferentes ciclos de reciclagem (Figura 33).

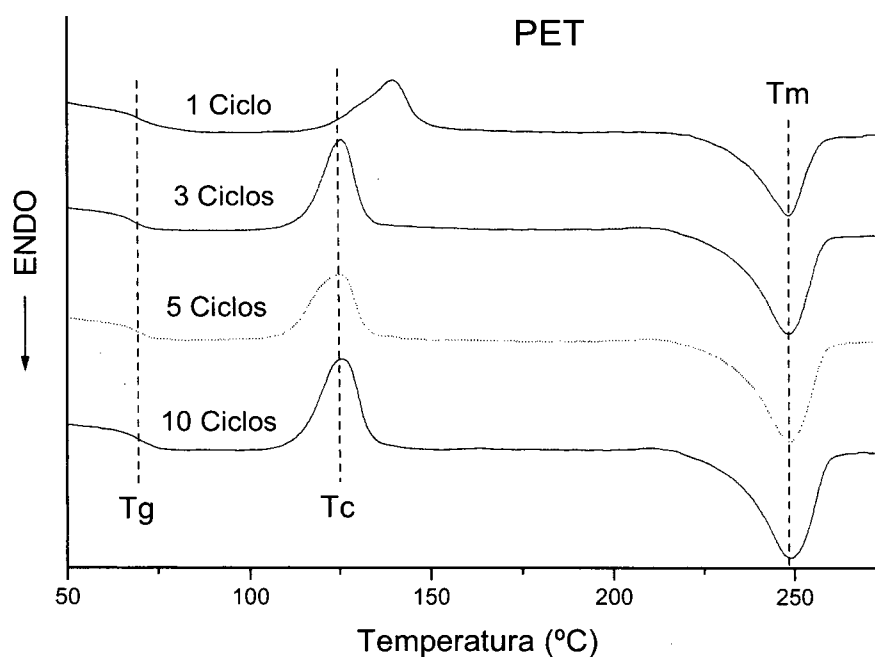


Figura 33 – Termogramas de DSC do PET a diferentes ciclos de reciclagem

O fato dos pico correspondentes à fusão do PET puro (Figura 33) apresentarem a mesma distribuição sugere que não ocorreram variações significativas na massa molar ou modificações químicas na estrutura polimérica.

Os termogramas de DSC para as amostras de PS, para os diversos ciclos de processamento, conforme esperado, não mostraram variações significativas do para o valor de T_g e da forma desta transição (Figura 34).

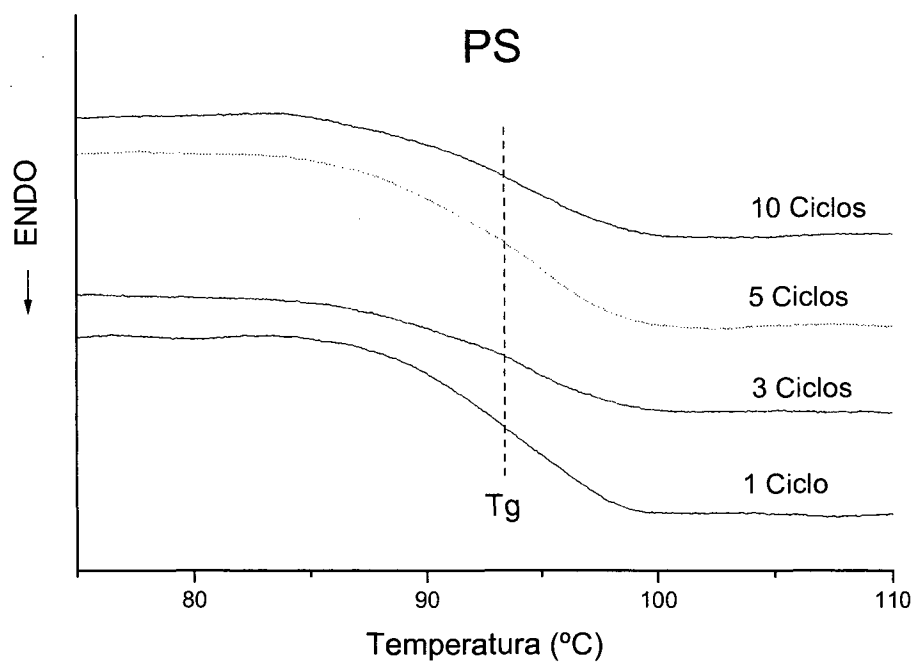


Figura 34 - Termogramas de DSC do PS a diferentes ciclos de reciclagem

As temperaturas de fusão e transição vítrea são funções da massa molar dos polímeros. Entretanto, se ocorreu alguma degradação com redução de massa molar dos polímeros, durante processo de reciclagem, foi inferior à variação detectada pelo método de DSC.

4.4.2 Análise termogravimétrica

A análise da derivada primeira dos termogramas de TGA dos polímeros puros, a diferentes ciclos de processamento, mostrou que não ocorreram variações significativas da temperatura de degradação máxima (T_{max}). Esta temperatura é definida como a temperatura onde a taxa de perda de massa é máxima, ou seja corresponde ao pico da curva de DrTGA. A Figura 35 mostra o gráfico de DrTGA em função da temperatura para o PET e PS, após 2 e 10 ciclos de reciclagem.

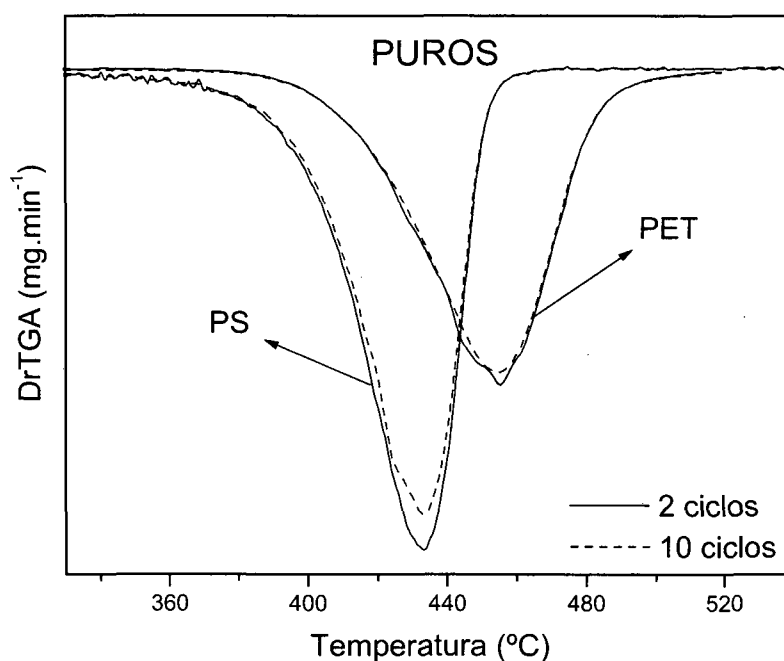


Figura 35 – Derivadas primeiras das curvas de TGA do PET e PS, após 2 e 10 ciclos de reciclagem

Comportamento análogo foi observado para as blendas, compatibilizadas ou não. A Figura 36 mostra este comportamento para as proporções 30/70/00 e 30/60/10.

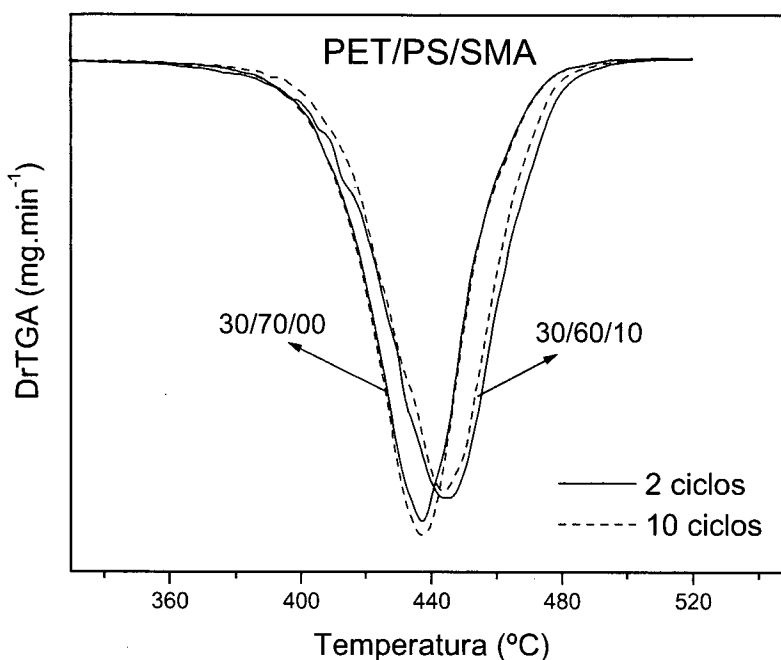


Figura 36 – Derivadas primeiras das curvas de TGA das blendas binárias e ternárias, após 2 e 10 ciclos de reciclagem

4.4.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Nos espectros de FTIR, as bandas características do PS não sofreram deslocamento ou alargamento, quando este polímero foi submetido ao processo de reciclagem. As intensidades relativas entre as bandas do estiramento C=C do anel aromático ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) e da deformação angular no plano ("rocking") do grupos metilênicos ($\sim 754\text{ cm}^{-1}$) do PS, a 2 e 10 ciclos, não apresentaram mudanças (Figura 37).

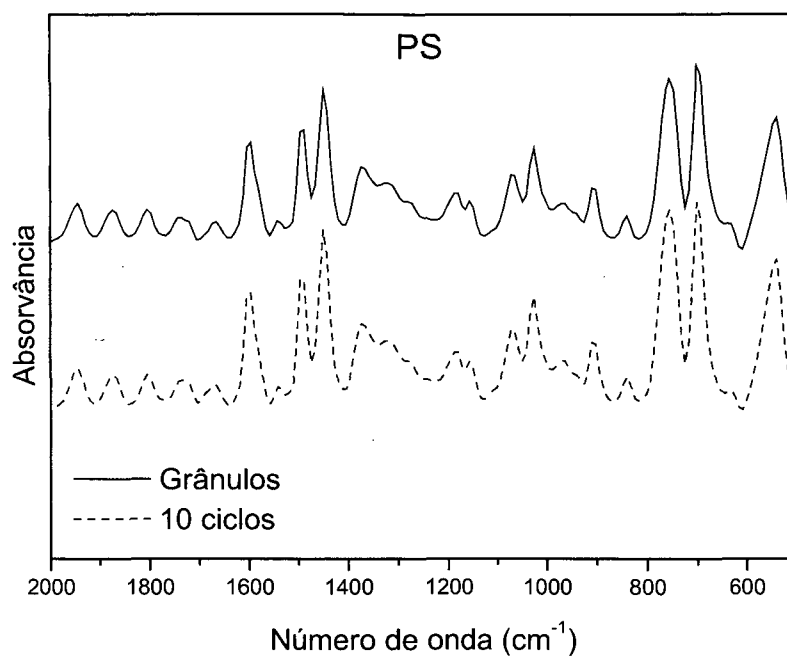


Figura 37 – Espectros de FTIR para o PS, em grânulos (–) e após 10 ciclos de reciclagem (––).

Observou-se uma modificação no espectro de FTIR do PET, após os ciclos de reciclagem, quando comparado ao espectro do PET em grânulos (Figura 38).

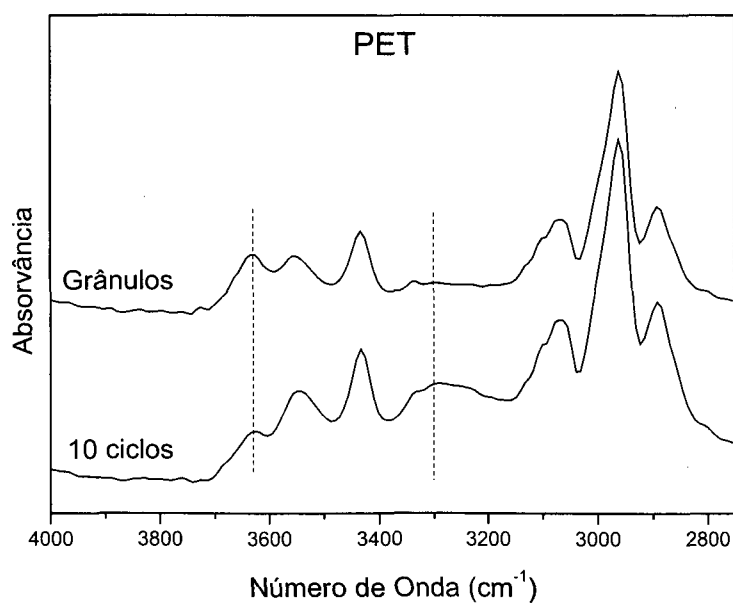


Figura 38 – Espectros de FTIR para o PET, em grânulos e após 10 ciclos de reciclagem.

O aparecimento de uma banda em aproximadamente 3300 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação O–H (com Ligações de Hidrogênio) dos grupos terminais OH do PET, sugere quebra da cadeia macromolecular, através da hidrólise dos grupos éster do PET pela água residual presente no material. Este comportamento é concordante com a redução da intensidade relativa da banda em aproximadamente 3460 cm^{-1} correspondente ao estiramento dos OH, sem Ligação de Hidrogênio. Este comportamento foi possível já que havia uma restrição à formação das Ligações de Hidrogênio no PET em grânulos, onde a massa molar era mais elevada, pelo próprio tamanho da cadeia polimérica. Com a redução do tamanho da cadeia, durante os ciclos de reciclagem, os grupos terminais hidroxila adquiriram uma maior possibilidade de posicionamento a uma distância propícia à formação deste tipo de interação.

Esta degradação pode estar relacionada ao fato de que o PET possui uma baixa viscosidade no estado fundido, possibilitando um maior cisalhamento entre as suas macromoléculas.

Sendo as blendas imiscíveis, como discutido anteriormente, os espectros de FTIR dos sistemas binários e ternários apresentaram as mesmas bandas características dos componentes puros, após os diferentes ciclos de reciclagem.

4.4.4 Microscopia eletrônica de varredura

Conforme discutido anteriormente, os domínios do componente em menor quantidade na matriz do outro componente não apresentem adesão interfacial. Com a sucessiva repetição do processo de extrusão e a diferença de viscosidade entre os polímeros, acima da temperatura de fusão do PET, a coalescência²⁸ dos domínios induz um aumento das dimensões destes domínios. Este aumento dos domínios podem ser observado nas micrografias da Figura 39, para o sistema

PET/PS (30/70), para 2 e 5 ciclos de reciclagem, sendo com inexistência de adesão entre as fases.

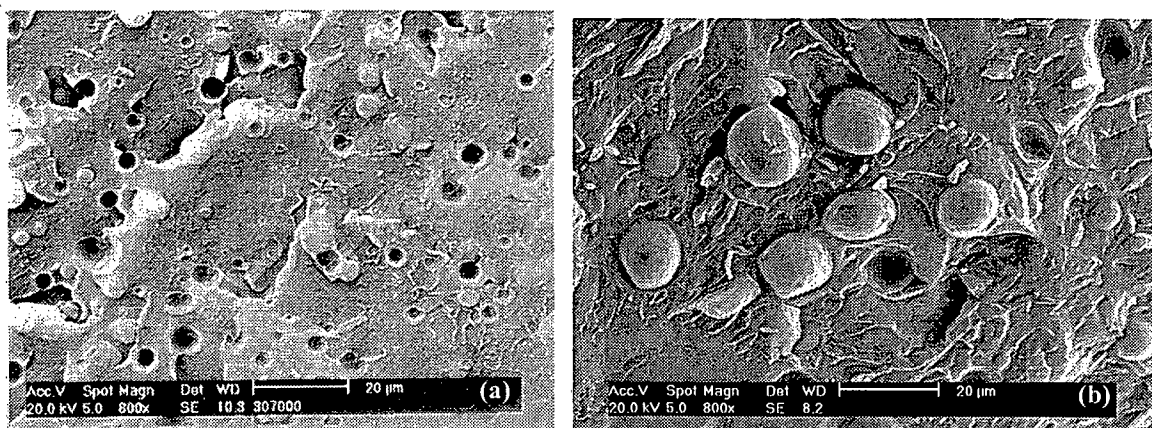


Figura 39 – Micrografias de MEV para o sistema PET/PS (30/70), após (a) 2 e (b) 10 ciclos de reciclagem

Para os sistemas compatibilizados, o aumento do tempo de residência em extrusora, permitiu uma maior dispersão dos domínios na matriz, facilitando a aproximação dos grupos reacionais dos componentes das fases. Este comportamento pode ser observado na Figura 40, para o sistema PET/PS/SMA (30/60/10), após 2 e 10 ciclos de reciclagem.

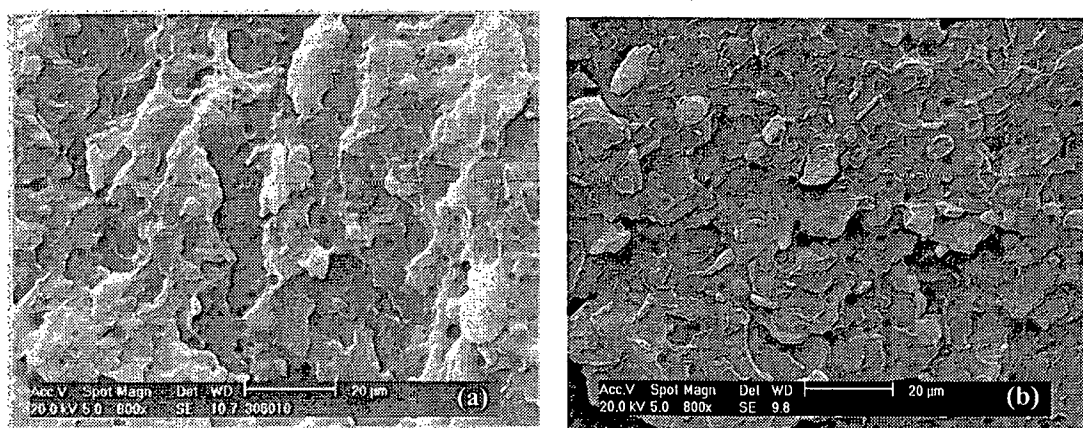


Figura 40 – Micrografias de MEV para o sistema PET/PS/SMA (30/60/10), após (a) 2 e (b) 10 ciclos de reciclagem

4.5 Degradação térmica

A degradação térmica de polímeros tem sido muito estudada devido a sua importância, tanto do ponto de vista do controle de resíduos no meio ambiente, como para a avaliação do número de ciclos possíveis de reciclagem.²⁸⁻³¹

Para determinação de parâmetros cinéticos de degradação térmica a técnica utilizada foi a termogravimetria (TGA).

4.5.1 Determinação de parâmetros cinéticos de degradação térmica

Parâmetros cinéticos têm sido determinados através das análises de TGA.^{17,32,33}

Para muitos processos, a velocidade de reação (r) pode ser expressa como um produto de uma função dependente da temperatura, $k(T)$, e outra dependente da composição, $f(X)$, conforme a equação 16

$$r = \frac{dX}{dt} = k(T)f(X) \quad (16)$$

onde r é a composição por unidade de tempo (t), T a temperatura absoluta e X a conversão. Para a cinética de degradação térmica de polímeros, X pode ser definido como a razão entre a massa volatilizada e a massa inicial do polímero. O termo dependente da temperatura na equação é a constante de velocidade para a reação, sendo então definido pela equação de Arrhenius (equação 17)

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (17)$$

onde Ea é a energia de ativação para o processo cinético, A o fator pré-exponencial e R a constante universal dos gases. O termo dependente da conversão (ou composição) é geralmente muito complicado. Se assumirmos que

uma relação cinética (simplificada) de enésima ordem corresponde ao termo dependente da conversão teremos

$$f(X) = (1 - X)^n \quad (18)$$

e a quantidade $(1-X)$ pode ser substituída pela fração em massa remanescente na corrida de TGA (W), logo

$$r = \frac{dW}{dt} = AW^n \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (19)$$

ou

$$\ln r = \ln\left(-\frac{dW}{dt}\right) = \ln A + n \ln W - \frac{Ea}{RT} \quad (20)$$

Considerando-se que a cinética de decomposição térmica é de primeira ordem ($n=1$), e que ocorre segundo uma taxa de aquecimento constante, então a equação 20 torna-se

$$\ln\left[\frac{(-dW/dt)}{W}\right] = Ea\left(\frac{-1}{RT}\right) + \ln A \quad (21)$$

onde os pares ordenados $[W, (-dW/dt)]$ são tomados diretamente das curvas de TGA e DrTGA para uma determinada temperatura.

Se assumirmos que a energia de ativação para o processo é constante na faixa de temperatura utilizada, do gráfico de $\ln[(-dW/dt)/W]$ versus $[-1/RT]$, os coeficientes angular e linear da reta fornecem a energia de ativação (Ea) e o $\ln A$, respectivamente.

Os valores das energias de ativação para os polímeros puros, obtidos a partir do gráfico $\ln[(-dW/dt)/W]$ versus $[-1/RT]$ (Figuras 41 a, b, c), estão listados na tabela 8.

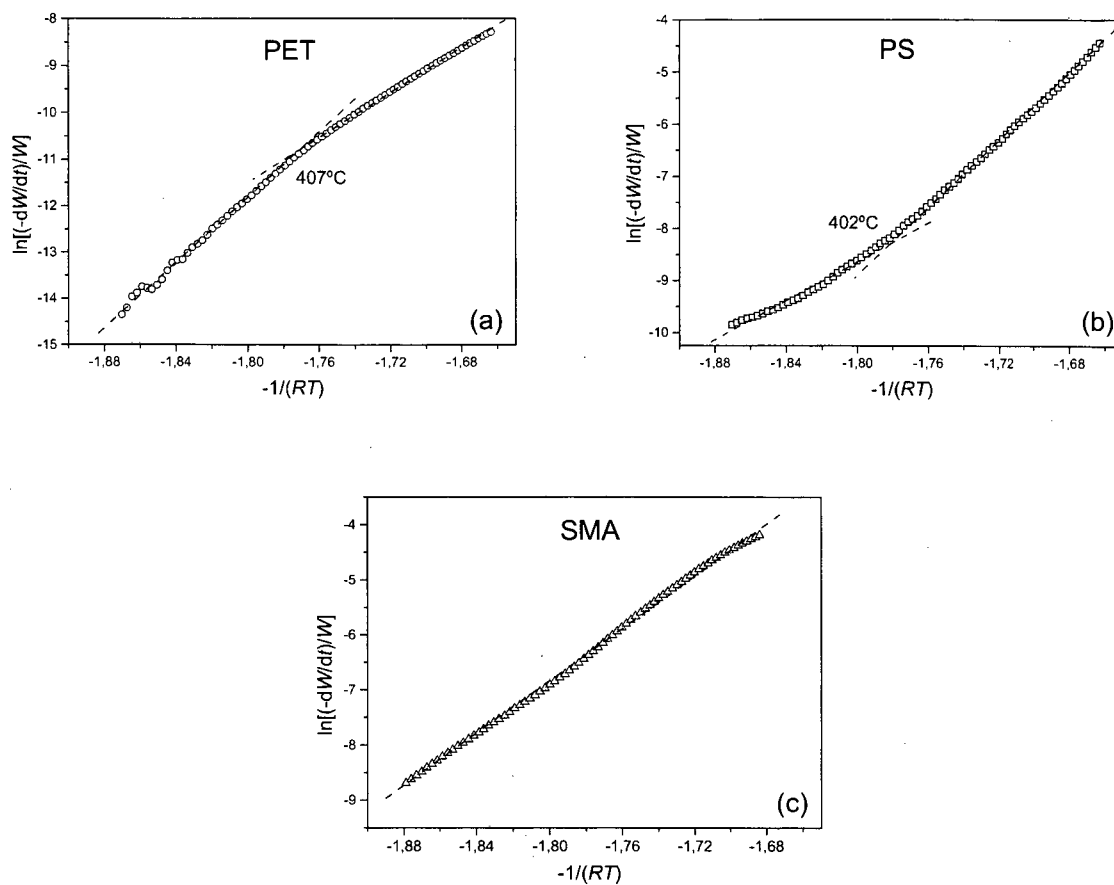


Figura 41 – Gráfico de $\ln[-dW/dt/W]$ versus $[-1/RT]$, para o (a) PET, (b) PS e (c) SMA

Tabela 8 – Energias de ativação para os polímeros puros

	E_a (kJ mol ⁻¹)
PET	340,8 237,1
PS	208,0 315,6
SMA	239,9

As mudança de inclinação das curvas de degradação do PET e do PS sugerem que pode haver mudanças de mecanismo (ou etapa de reação que é predominante) para as degradações térmicas destes materiais, ou a hipótese de que a reação de degradação é de primeira ordem não é verdadeira para estes casos. Apenas para a cinética de degradação do SMA (Figura 41c) observou-se um comportamento único, ou seja, uma reação de degradação de primeira ordem, com uma energia de ativação de aproximadamente 240 kJ mol^{-1} . Em todos os processos de degradação a energia de ativação relativamente elevada sugere que houve uma quebra aleatória das ligações das estruturas macromoleculares dos polímeros, não havendo quebras preferenciais em determinadas regiões das cadeias poliméricas.³²

Devido a complexidade de reações envolvidas na degradação térmica das blendas não foi possível a determinação da energia de ativação para estes processos degradativos através deste método.

5 Conclusões

A análise das misturas binárias de PET e PS, utilizando as técnicas de análise térmica, espectroscopia de infravermelho e microscopia, mostraram imiscibilidade entre estes componentes, ou seja, domínios bem definidos e ausência de adesão entre as fases, para toda a faixa de composição dos polímeros. Para esta blenda, foi determinado o parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ_{12}), cujo valor está relacionado com as interações específicas entre os componentes, como igual a +0,024. O valor positivo indica interações desfavoráveis entre os componentes, em concordância com os demais métodos estudados.

A adição de SMA à blenda de PET/PS, conforme esperado, propiciou mudanças na interface entre domínio e matriz através de ligações químicas entre os grupos anidrido maleico do SMA com os grupos carboxílicos do PET. Este efeito induziu a adesão entre as fases e uma redução do diâmetro dos domínios, conforme pode ser observado nas micrografias de MEV. Nas blendas sem o compatibilizante (SMA) os domínios foram facilmente solubilizados em presença de solvente. Por outro lado, a solubilização dos domínios foi reduzida pela adição de SMA às blendas.

A viabilidade de reutilização do PET em mistura com outro polímero foi analisada através de sucessivos processos de extrusão. Foram estudadas as propriedades microscópicas dos componentes puros e das blendas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou um aumento no tamanho dos domínios do componente em menor proporção na matriz, provavelmente devido ao fenômeno de coalescência. Para a blenda PET/PS com SMA o diâmetro médio dos domínios reduziu, possivelmente devido ao maior contato entre os grupos reacionais dos polímeros constituintes das fases, com o aumento do tempo de processamento. Para as blendas PET/PS/SMA, o aumento da adesão interfacial, de certo modo, minimiza o efeito causado pela redução de massa molar durante o processo de reciclagem. A ocorrência de uma pequena redução da massa molar média do

PET, identificada espectroscopicamente através de um aumento dos grupos OH terminais, não deve prejudicar o reaproveitamento do PET pós-consumo.

Os componentes puros ou misturados (blendas) não se degradam ou decompõem durante, pelo menos, até dez vezes de sucessivo processamento em extrusora. A temperaturas superiores à 350°C, inicia-se o processo de decomposição das cadeias macromoleculares, seguindo um mecanismo de primeira ordem conforme foi observado através do tratamento dos dados de análise termogravimétrica.

Concluindo, o PET pós-consumo pode ser efetivamente reciclado sem prejuízo das propriedades microscópicas, tanto puro como em misturas com PS, de maneira que continue tendo aplicações nobres. A adição do compatibilizante influi na adesão interfacial, mantendo as características micro e possivelmente levando à variação nas propriedades macroscópicas. A análise destas propriedades macroscópicas será escopo da continuidade deste trabalho.

6 Referências

- 1 - STEVENS, M. P. – **Polymer Chemistry, an introduction**, Oxford: Oxford University Press, 1999.
- 2 - CALLISTER JR., W. D. – **Material Science and Engineering, an introduction**, 4 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- 3 - PAUL, D. R.; NEWMAN, S. – **Polymer Blends**, v.1, New York: Academic Press, 1978.
- 4 - FLORY, P. J. – **Principles of Polymer Chemistry**, 11 ed., London: Cornell University Press, 1981.
5. TSIOURVAS, D.; TSARTOLIA, E.; STASSINOPOULOS, A.; BARRELL, M.; BONTEMPS, J. – *A new approach to reclaimed PET utilization – blends of recycled PET suitable for extrusion blow-molding technology*, **Adv. Polym. Tech.**, v.14, n.3, 227-236, 1995.
- 5 - HUGGINS, M. L. – **Thermodynamics Properties of Solutions of Long-Chain Compounds**, New York: Academic Press, v.43, 1942.
- 6 - AVRAMOVA, N. – *Amorphous poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) blends: miscibility and properties*, **Polymer**, v. 36, n. 4, 801-808, 1995.
- 7 - ABIS, L.; BRAGLIA, R.; CAMURATI, I.; MERLO, E.; NATARAJAN, K. M.; ELWOOD, D.; MYLONAKIS, S. G. – *Investigation of the miscibility of polycarbonate-poly(ethyleneterephthalate) blends: Solid-state ¹H-NMR T₁ relaxation time measurements, transmission electron microscopy, and structure-properties relationship*, **J. Appl. Polym. Sci.**, v.52, 1431-1445, 1994.
- 8 - SAMIOS, C. K.; KALFOGLOU, N. K. – *Compatibilization of poly(ethylene terephthalate)/polyamide-6 alloys: Mechanical, thermal and morphological characterization*, **Polymer**, v.40, 4811-4819, 1999.
- 9 - ZAKRZEWSKI, G. A. – *Investigation of the compatibility of butadiene-acrylonitrile copolymers with poly(vinyl chloride)*, **Polymer**, v.14, 347-351, 1973.

- 10 - AHN, T. O.; LEE, S. W.; JEONG, H. M. – *Compatibilizing effect of poly(butylene terephthalate)-g-polystyrene synthesized from macromonomer*, **J. Macromol. Sci. – Phys.**, v.B34, n.3, 215-229, 1995.
- 11 - OU, C.; LIN, C. – *Blends of poly(ethylene terephthalate) with co[poly(ethylene terephthalate-p-oxybenzoate)] II. Composition effect on the rate of crystallization*, **J. Appl. Polym. Sci.**, v.56, 1107-1112, 1995.
- 12 - PENCO, M.; PASTORINO, M. A.; OCCHIELLO, E.; GARBASSI, F.; BRAGLIA, R.; GIANNOTTA, G. – *High-impact poly(ethylene terephthalate) blends*, **J. Appl. Polym. Sci.**, v.57, 329-334, 1995.
- 13 - THOMAS, S.; GROENINCKX, G. – *Reactive Compatibilization of heterogeneous ethylene propylene rubber (EPM)/nylon 6 blends by addition of compatibiliser precursor EPM-g-MA*, **Polymer**, v.40, 5799-5819, 1999.
- 14 - KALFOGLOU, N. K.; SKAFIDAS, D. S.; KALLITSIS, J. K. – *Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends*, **Polymer**, v.23, 4453-4462, 1995.
- 15 - VILLAIN, F.; COUDANE, J.; VERT, M. – *Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) and the estimation of volatile degradation products*, **Polymer Degradation and Stability**, v.43, 431-440, 1994.
- 16 - CHAN, J. H.; BALKE, S. T. – *The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses*, **Polymer Degradation and Stability**, v.57, 135-139, 1997.
- 17 - POHL H. A. – *Determination of carboxyl end groups in a polyester, polyethylene terephthalate*, **Anal. Chem.**, v.26, n.10, 1614-1616, 1954.
- 18 - LA MANTIA, F. P.; VINCI, M. – *Recycling poly(ethyleneterephthalate)*, **Polymer Degradation and Stability**, v.45, 121-125, 1994.
- 19 - BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. – **Polymer Handbook**, 3 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- 20 - ALEXANDER, L. E. – **X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science**, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1969. p. 189-192

- 21 - SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. – **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 3 ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1974. p. 73-157
- 22 - GALACTIC industries corporation, **Spectral Database**, Capturado em 14 jan. Online. Disponível na Internet <http://spectra.galactic.com/spconline/>
- 23 - OKAMOTO, M.; SHINODA, Y.; KINAMI, N.; OKUYAMA, T. – *Nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) and its blends in the injection-molding process*, **J. Appl. Polym. Sci.**, v.57, 1055-1061, 1995.
- 24 - AUBIN, M.; PRUD'HOMME, R. E. – *Analysis of the glass transition temperature of miscible polymer blends*, **Macromolecules**, v.21, 2945-2949, 1988.
- 25 - KANIS, L.; VIEL, F. C.; CRESPO, J. S.; BERTOLINO, J. R.; PIRES, A. T. N.; SOLDI, V. – *Study of poly(ethylene oxide)/Carbopol blends through thermal analysis and infrared spectroscopy*, **Polymer**, v.41, 3303-3309, 2000.
- 26 - SOTELE, J. J.; SOLDI, V. PIRES, A. T. N. – *Characterization and morphology of Novolak or poly(vinyl phenol)/poly(ethylene oxide) blends*, **Polymer**, v.38, 1179-1185, 1997.
- 27 - THOMAS, S.; GROENINCKX, G. – *Nylon 6/Ethylene propylene rubber (EPM) Blends: Phase morphology Development during Processing and Comparison with Literature Data*, **J. Appl. Polym. Sci.**, v.71, 1405-1429, 1999.
- 28 - ALLEN, N. S.; EDGE, M.; MOHAMMADIAN, M. – *Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly(ethylene terephthalate)*, **Polymer Degradation and Stability**, v.43, 229-237, 1994.
- 29 - EDGE, M.; HAYES, M.; MOHAMMADIAN, M.; ALLEN, N. S.; JEWITT, T. S.; BREMS, K.; JONES, K. – *Aspects of poly(ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation*, **Polymer Degradation and Stability**, v.32, 151-153, 1991.

- 30 - FANN, D.; HUANG, S. K.; LEE, J. – *Kinetics and thermal crystallinity of recycled PET. II. Topographic study on thermal crystallinity of the injection-molded recycled PET*, **J. Appl. Polym. Sci.**, v.61, 261-271, 1996.
- 31 - FRIEDMAN, H. L.; **J. Polym. Sci.**, v.50, 183, 1965. *in*: CHAN, J. H.; BALKE, S. T. – *The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses*, **Polymer Degradation and Stability**, v.57, 135-139, 1997.
- 32 - OZAWA, T.; **J. Therm. Anal.**, v.31, 547, 1986. *in*: CHAN, J. H.; BALKE, S. T. – *The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses*, **Polymer Degradation and Stability**, v.57, 135-139 (1997).
- 33 - _____; **Thermochim. Acta.**, v.100, 109, 1986. *in*: CHAN, J. H.; BALKE, S. T. – *The thermal degradation kinetics of polypropylene: Part III. Thermogravimetric analyses*, **Polymer Degradation and Stability**, v.57, 135-139, 1997.
- 34 - LAZO, N. D. B.; SCOTT, C. E. – *Morphology development during phase inversion of a PS/PE blend in isothermal, steady shear flow*, **Polymer**, v.40, 5469-5478, 1999.
- 35 - MO, Z.; ZHANG, H. – *The degree of crystallinity in polymers by wide-angle X-ray diffraction (WAXD)*, **J. M. S. – Rev. Macromol. Chem. Phys.**, v.C35, n.4, 555-580, 1995.
- 36 - HOURSTON, D. J.; LANE, S.; ZHANG, H. X. – *Toughened thermoplastics: 3. Blends of poly(butylene terephthalate) with (butadiene-co- acrylonitrile) rubbers*, **Polymer**, v.36, 3051-3054, 1995.
- 37 - BRUGGEMAN, A.; TINNEMANS, A. H. A. – *Influence of the type of polyhydroxyether on mechanical properties of PET/TLCP/Polyhydroxyether blends*, **J. Appl. Polym. Sci.**, v.71, 1125-1131, 1999.
- 38 - CHEN, H. – *Miscibility and crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends*, **Macromolecules**, v.28, 2846-2851, 1995.