



Desenvolvimento de Misturas Poliméricas a Base de Poli(Tereftalato de Etileno) e Policarbonato

Ana Luiza da Fonseca Carvalho

Projeto Final em Engenharia Química

Orientadores

Professora Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, DSc

Professor Luis Cláudio Mendes, DSc

Junho/2011

DESENVOLVIMENTO DE MISTURAS POLIMÉRICAS A BASE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E POLICARBONATO

Ana Luiza da Fonseca Carvalho

Projeto Final de Curso em Engenharia Química submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheira Química

Aprovado por:

Ana Lúcia Nazareth da Silva, D.Sc.

Carla Reis de Araújo, D.Sc.

Maria Elizabeth F. Garcia, D.Sc.

Orientado por:

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.
EQ/UFRJ

Luis Claudio Mendes, D.Sc.
IMA/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ- Brasil

Junho/2011

FICHA CATALOGRÁFICA

Carvalho, Ana Luiza da Fonseca.

Desenvolvimento de blendas poliméricas a base de PET e PC / Ana Luiza da Fonseca
Carvalho – Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.

xiii, 71.; il.

(Projeto Final) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: Prof.^a Maria José de Oliveira Guimarães e Prof. Luis Cláudio Mendes

1. Poli(tereftalato de etileno). 2. Policarbonato. 3. Transesterificação. 4. Projeto Final.
(Graduação – UFRJ/EQ). 5. Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães e Luis Claudio
Mendes. I. Título

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, que me dá forças e me sustenta na busca de todos os meus objetivos.

À minha família, por todo o apoio e força nos momentos decisivos desta caminhada..

Ao professor Luis Claudio Mendes, pela dedicação, paciência e orientação durante a elaboração deste trabalho.

À professora Maria José O. C. Guimarães, pelo apoio e orientação neste trabalho.

Aos meus amigos da Escola de Química, por todo o apoio.

Aos amigos do Laboratório J-113, LAMPOLS, por toda ajuda e apoio, direto ou indireto, para realização deste trabalho.

“Deus nos fez perfeitos e não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos.”

Albert Einstein

Resumo de Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

DESENVOLVIMENTO DE MISTURAS POLIMÉRICAS A BASE DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E POLICARBONATO

Ana Luiza da Fonseca Carvalho
Junho, 2011

Orientadores: Professora Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.

Professor Luis Claudio Mendes, D.Sc.

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático da mistura reativa de poli(tereftalato de etileno)/policarbonato (PET/PC), na proporção 50/50 (m/m%), processada em misturador com câmara fechada, a 270°C, 60rpm, com tempo de residência de 10 minutos. O efeito da adição de diferentes tipos de catalisadores - acetato de chumbo (concentração de 500 e 1000ppm), acetilacetato de cobalto II e acetato de zinco (500ppm) - sobre a reação de transesterificação foi avaliado. A fim de verificar um possível efeito de degradação decorrente do cisalhamento durante o processamento, foi feita a mistura manual em tubos de ensaio, que foram imersos em banho termostático, a 270°C, no intervalo de tempo entre 10 minutos e 1 hora. A ação de fatores referentes aos polímeros precursores e de processamento foram relacionadas à miscibilidade e às propriedades a partir de técnicas de calorimetria de varredura diferencial (DSC) e termogravimetria (TG/DTG), indicando a formação de copolímeros em bloco até aleatórios, que podem atuar como agentes compatibilizantes. Em geral, por microscopia óptica (MO), foi verificado que as misturas no estado fundido apresentaram duas fases distintas – uma fase rica em PET e outra rica em PC. A presença de segmentos de PC ligados à cadeia do PET como copolímero influenciou a velocidade de cristalização, o grau de cristalinidade e induziu a redução na cristalinidade do PET. Em alguma extensão, os catalisadores tiveram êxito como indutor da reação de transesterificação entre o PET e PC.

Índice

Capítulo I- Introdução e Objetivos	1
<i>I. 1. Introdução</i>	<i>1</i>
<i>I. 2. Objetivos</i>	<i>2</i>
<i>I. 3. Organização do Trabalho</i>	<i>3</i>
Capítulo II - Fundamentação Teórica	4
<i>II.1. Polímeros: conceitos e classificação</i>	<i>4</i>
<i>II.2. Propriedades de Polímeros</i>	<i>5</i>
<i>II.2.1. Propriedades Térmicas: Temperatura de Transição Vítreia (T_g) e Temperatura de fusão cristalina (T_m)</i>	<i>5</i>
<i>II.2.2. Propriedades Morfológicas</i>	<i>6</i>
<i>II.2.3. Propriedades Reológicas</i>	<i>7</i>
<i>II.2.4. Propriedades Mecânicas</i>	<i>8</i>
<i>II.3. Poli(tereftalato de etileno) (PET): Características, histórico, aspectos econômicos e mercadológicos</i>	<i>8</i>
<i>II.4. Policarbonato (PC): Características, histórico, aspectos econômicos e mercadológicos</i>	<i>13</i>
<i>II.5. Mistura Polimérica</i>	<i>16</i>
<i>II.6. Mistura PET/PC</i>	<i>18</i>
<i>II.7 Efeito dos Parâmetros da Mistura reativa</i>	<i>20</i>
<i>II.7.1. Temperatura reacional</i>	<i>20</i>
<i>II.7.2. Tempo reacional</i>	<i>20</i>
<i>II.7.3. Catalisador</i>	<i>22</i>
<i>II.7.3.1. Mistura não-catalisada</i>	<i>21</i>
<i>II.7.3.2. Mistura catalisada</i>	<i>21</i>
<i>II.7.4. Método de preparação</i>	<i>22</i>
<i>II.7.4.1. Câmara de Mistura</i>	<i>22</i>
<i>II.7.4.2. Extrusão</i>	<i>22</i>
<i>II.8. Mecanismo das reações entre os Homopolímeros</i>	<i>22</i>
<i>II.9. Comparilização Via Transesterificação</i>	<i>26</i>

Capítulo III – Materiais e Métodos	27
<i>III.1. Materiais</i>	27
<i>III.2. Equipamentos Utilizados</i>	27
<i>III.3. Seleção dos Catalisadores</i>	28
<i>III.4. Preparação da Mistura Polimérica com diferentes catalisadores</i>	29
<i>III.5. Processamento</i>	29
<i>III.5.1. Processamento em Câmara de Mistura</i>	29
<i>III.5.2. Mistura manual em tubo de ensaio</i>	29
<i>III.6. Caracterização dos Homopolímeros e Misturas</i>	30
<i>III.6.1. Calorimetria de varredura Diferencial (DSC)</i>	30
<i>III.6.2. Termogravimetria (TGA)</i>	30
<i>III.6.3. Espectrometria de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</i>	31
<i>III.6.4. Microscopia ótica (MO)</i>	31
<i>III.6.5. Difratometria de raios-X a alto ângulo (WAXD)</i>	31
<i>III.6.6. Índice de Fluides (MFI)</i>	32
Capítulo IV – Resultados e Discussão	33
<i>IV.1. Seleção do catalisador</i>	33
<i>IV.2. Avaliação dos produtos da blenda reativa de PET/PC catalisada por acetato de chumbo</i>	33
<i>IV.2.1. Seleção do tipo de processamento</i>	33
<i>IV.2.2. Análise Térmica</i>	34
<i>IV.2.2.1. Calorimetria de varredura Diferencial (DSC)</i>	34
<i>IV.2.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	36
<i>IV.2.3. Análise por Espectrometria na região do Infravermelho (FTIR)</i>	39
<i>IV.2.4. Análise por Microscopia ótica (MO)</i>	46
<i>IV.2.5. Análise por Difratometria de raios-X a alto ângulo (WAXD)</i>	47
<i>IV.2.6. Análise de Índice de Fluides (MFI)</i>	48
<i>IV.3. Avaliação dos produtos da blenda reativa de PET/PC catalisada por acetilacetato de cobalto II e acetato de zinco</i>	49
<i>IV.3.1. Análise espectroscópica no infravermelho (FTIR)</i>	49

IV.3.2. Análise por Microscopia ótica (MO) 53

IV.3.3. Análise do Índice de Fluidéz (MFI). 56

Capítulo V – Conclusões 58

Capítulo VI – Sugestões para trabalhos futuros 60

Capítulo VII – Referências Bibliográficas 61

Índice de Figuras

Figura II.1. Esquema representativo de região cristalina e amorfa	7
Figura II.2. Representação do Mero do Poli(tereftalato de etileno)	9
Figura II.3. Representação do Mero do Policarbonato	14
Figura II.4. Representação esquemática das reações ocorridas durante a fusão da mistura PET/PC	24
Figura IV.1. Estruturas de degradação hidrolítica e de degradação térmica do PET no processamento	34
Figura IV.2. Curvas de DSC (2° aquecimento) para o PET, PC e misturas PET/PC	35
Figura IV.3. Curvas de TG de PET, PC e misturas PET/PC	38
Figura IV.4 - Curvas de DTG do o PET, PC e misturas PET/PC	38
Figura IV.5. Espectro de FTIR do PET	40
Figura IV.6.: Espectro no FTIR do PC	41
Figura IV.7. Espectro no FTIR da mistura PET/PC sem catalisador	42
Figura IV.8. Espectro no FTIR da mistura PET/PC catalisada por 500ppm AcPb	42
Figura IV.9. Espectro no FT IR da mistura PET/PC catalisada por 1000ppm AcPb	43
Figura IV.10. Espectro no FTIR das misturas PET/PC com e sem catalisador (10 minutos e 1 hora)	45
Figura IV.11. Fotomicrografia da mistura PET/PC não catalisada	46
Figura IV.12. Fotomicrografia da mistura PET/PC catalisada a 500 ppm de AcPb	46
Figura IV.13. Difratoogramas de WAXD de PET , PC e das misturas	48
Figura IV.14. Espectro no FTIR do PET catalisado por sal de Zn e CoII	50
Figura IV.15. Espectro no FTIR do PC catalisado por sal de Zn e CoII	51

Figura IV.16. Espectro no FTIR da mistura PET/PC catalisada por Zn, CoII e utilizando Zn e CoII concomitantemente	52
Figura IV.17. Fotomicrografia ótica do PET sem catalisador	53
Figura IV.18. Fotomicrografia ótica do PET catalisado por sal de Zinco	53
Figura IV.19. Fotomicrografia ótica do PET catalisado por sal de Co	54
Figura IV.20. Fotomicrografia ótica do PC no estado fundido	54
Figura IV.21. Fotomicrografia ótica do PC catalisado por sal de Zinco	54
Figura IV.22. Fotomicrografia ótica do PC catalisado por sal de Co II	55
Figura IV.23. Fotomicrografia ótica do PET/PC catalisado por sal de Zinco	55
Figura IV.24. Fotomicrografia ótica da mistura PET/PC catalisado por sal de Co II	56
Figura IV.25. Fotomicrografia ótica da mistura PET/PC catalisado por sal de Zinco e CoII	56

Índice de Tabelas

Tabela II.1. Principais propriedades físico-químicos e mecânicos do PET	10
Tabela II.2. Principais propriedades físico-químicos e mecânicas do PC	15
Tabela III.1. Características dos polímeros	27
Tabela IV.1. Parâmetros Térmicos	35
Tabela IV.2. Temperatura de início de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f) e resíduo das amostras	39
Tabela IV.3. Tabela com as principais absorções de PET, PC e da mistura	41
Tabela IV.4. Tabela de Ângulo de difração 2θ e distância interplanar dos materiais	48
Tabela IV.5. Medidas de MFR e IV para PET, PC e misturas	48
Tabela IV.6. Medidas de MFR e IV para PET, PC e misturas	57

Capítulo I. Introdução e Objetivos

I.1. Introdução

A mistura reativa é uma tecnologia aplicada para a obtenção de novos materiais poliméricos, partindo de polímeros contendo grupamentos reativos. É difundida tanto no meio acadêmico quanto no industrial, pois possui uma série de características vantajosas como versatilidade, baixo investimento de capital além de baixo impacto ao meio ambiente (MANO e MENDES , 1999 ; FIORINI *et al.*, 1997 ; LICCIARDELLO *et al.*, 2003). A pesquisa científica sobre a tecnologia de misturas poliméricas vem ganhando importância devido à sua grande aceitação comercial e inúmeras vantagens como propriedades combinadas dos materiais poliméricos formadores, versatilidade, baixo custo e sucesso em se produzir materiais com propriedades diferenciadas. Levando em consideração que a maior parte das misturas é feita através do simples processamento de polímeros no estado fundido, podem ser desenvolvidos uma série de materiais comercialmente úteis. Dentre os diversos materiais poliméricos estudados, destacam-se o poli(tereftalato de etileno) (PET), com alta resistência a solventes porém baixa resistência ao impacto, e o policarbonato (PC), que possui grande valor no mercado e apresenta excepcional resistência ao impacto e baixa resistência a solventes, ambos termoplásticos comerciais com propriedades que os classificam como materiais de engenharia. Individualmente, o PET é principalmente utilizado na produção de garrafas para bebida carbonatada, além de filmes e fibras têxteis. O PC é largamente aplicado na produção de disco compacto, na indústria óptica, na indústria eletroeletrônica e aeroespacial, na fabricação de instrumentos de aplicação nas áreas de saúde, comunicação e transporte (LICCIARDELLO *et al.*, 2003 ; NAGAI *et al.*,1992 ; SOUAD *et al.*, 2006). A mistura reativa PET/PC é, portanto, de grande interesse industrial e visa à obtenção de materiais com propriedades combinadas, por isso ganha cada vez mais importância na crescente otimização das propriedades dos polímeros, além de ter um grande apelo ecológico.

A mistura comercial de PET/PC, em geral com matriz de PC e compatibilizada, apresenta propriedades combinadas de alta resistência ao impacto, boa estabilidade dimensional relacionada ao PC e alta resistência a solventes relativa ao PET (FIORINI *et al.*, 1997 ; ALLEN *et al.* , 1984). A indústria automotiva encontra aplicação na fabricação de

exteriores e cobertura de para-choques. Também pode ser utilizada na produção de garrafa transparente para bebida carbonatada devido a elevada resistência a compressão, propriedade de barreira ao dióxido de carbono e boa estabilidade dimensional. Estudos mostraram que o filme da mistura PET/PC pode substituir a película de alumínio na aplicação de filme para embalagem de alimento, visando reduzir custo além de resistir a temperaturas na faixa de -18°C a 230°C (ALLEN *et al.* ,1984 ; FROUNCHI *et al.*, 2002). Outra grande alternativa de aplicação é a produção de mistura a partir de material reciclado (WU, 2000; ZHANG *et al.*, 2001; SAMIOS *et al.*, 2000).

Embora já seja comercializada, a mistura de PET/PC vem sendo objeto de pesquisa científica por mais de duas décadas (GARCIA *et al.*, 2001; KONG,2002). No entanto, os estudos mostraram que essa mistura apresenta desempenho mecânico insuficiente devido á incompatibilidade físico-química do PC e do PET (PIPA *et al.*,1995). Para melhorar a interação entre os polímeros no estado fundido são usados os mais diversos catalisadores, para acelerar a reação de transesterificação entre grupamento éster do PET e o grupamento carbonato do PC. Em geral, a reação acontece na interface dos homopolímeros fundidos, formando desde copolímeros em bloco até aleatórios que atuam como agentes compatibilizantes. A extensão da reação de troca pode conduzir desde a imiscibilidade até a parcial miscibilidade da mistura, podendo alterar o comportamento das fases, e consequentemente as propriedades finais. Como a mistura é preparada no estado fundido, reações indesejáveis, como degradação por calor e/ou por hidrólise, competem com as reações de troca, gerando a quebra da cadeia dos polímeros e a liberação de, por exemplo, acetaldeído e dióxido de carbono, sendo assim responsáveis pelo baixo desempenho mecânico do produto de mistura (MANO e MENDES , 1999 ; GARCIA *et al.*,2001 ; KONG *et al.*, 2002 ; MA *et al.*, 1999). A controvérsia quanto ao nível de miscibilidade da mistura encontrado na literatura deve-se provavelmente a diferentes níveis de extensão das reações de troca durante o processamento (MANO *et al.*, 1999; GARCIA *et al.*,2001 ; KONG *et al.*, 2002 ; MA *et al.*, 1999 ; MARCHESE *et al.*,2002).

I.2. Objetivos

Neste trabalho a mistura reativa de poli(tereftalato de etileno) (PET) e policarbonato (PC) (PET/PC), na proporção 50/50 (m/m%), foi preparada visando investigar o efeito de

catalisadores de sais metálicos, tais como acetato de chumbo (PbAc), acetato de zinco (AcZn) e acetil acetato de cobalto II nos produtos de reação. A avaliação das propriedades térmicas e cristalográficas da mistura relacionada à extensão das reações de transesterificação e esterificação foi conduzida.

I.3. Organização do trabalho

O presente trabalho foi estruturado em sete capítulos, de forma a apresentar os temas referentes a este projeto final.

Capítulo 1 : Introdução e Objetivo – apresentado anteriormente.

Capítulo 2 : Fundamentação teórica – apresenta fundamentos relevantes ao entendimento do sistema - blenda reativa PET/ PC

Capítulo 3 : Materiais e Métodos – descrição dos materiais e métodos utilizados no andamento deste projeto final.

Capítulo 4 : Resultados e Discussão – apresentação de todos os resultados obtidos no estudo e discussão dos mesmos.

Capítulo 5 : Conclusões – considerações finais a partir do estudo completo.

Capítulo 6 : Sugestões para Trabalhos Futuros – apresenta uma série de sugestões hábeis à continuação do estudo enunciado.

Por fim, Capítulo 7 : Referências Bibliográficas - enumera as principais fontes de consulta utilizadas na elaboração deste trabalho.

Capítulo II. Fundamentação Teórica

Neste capítulo são abordados aspectos gerais relativos à classe dos materiais poliméricos e em particular descrever a obtenção e características de PET, PC e da mistura desses homopolímeros.

II.1. Polímeros: Conceitos e Classificação

As moléculas muito grandes, que se apresentam como um encadeamento de um grande número de átomos, podendo atingir um valor ilimitado, com alta massa molecular, fator do qual decorre sua complexidade química, são denominadas macromoléculas. Detêm características bastante específicas, que resultam da natureza química dos átomos e dos grupamentos funcionais componentes da cadeia. Suas propriedades decorrem do tipo de interação envolvendo segmentos intramoleculares ou intermoleculares. São produtos de origem natural ou de síntese (MANO e MENDES, 1999). Além disso, a forma e o comprimento das ramificações da cadeia macromolecular também desempenham papel importante e definem propriedades igualmente relevantes. Em relação às micromoléculas, a grande dimensão relativa destas acarretam aspectos conformacionais que precisam ser considerados, como o número de átomos encadeados na cadeia principal, a forma e a disposição das ramificações, o impedimento estérico envolvido etc.

À primeira vista, macromoléculas e polímeros são conceitos muito próximos. As macromoléculas, em toda sua complexidade estrutural, podem ou não conter unidades químicas repetidas ou segmentos. No caso de uma macromolécula com unidades repetidas emprega-se o termo Polímero (MANO e MENDES,1999).

Polímeros são macromoléculas de alta massa molecular caracterizadas por seu tamanho, estrutura química e interação intra e intermoleculares. São definidos por unidades químicas que se repetem regularmente ao longo da cadeia, denominadas ‘meros’. Os monômeros, por sua vez, são unidades estruturais capazes de reagir e formar polímeros a partir dos quais é possível prever o desempenho do material polimérico dele resultante. Segundo suas características térmicas, os polímeros podem ser classificados como termoplásticos ou termorrígidos. Os polímeros termoplásticos são caracterizados por possuírem em sua estrutura ligações químicas fracas (ligações de van der Waals) entre as

cadeias que poderão ser facilmente rompidas pela absorção de energia. Dessa forma, o aquecimento acarretaria aumento da mobilidade e flexibilidade das cadeias poliméricas uma em relação às outras, característica que justifica a nomenclatura aplicada (MANO e MENDES, 1999). Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento assumem estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos.

II.2. Propriedades dos Polímeros

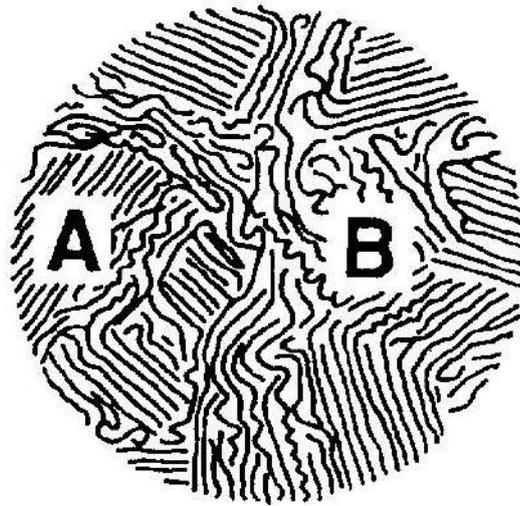
II.2.1. Propriedades Térmicas: Temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão cristalina (T_m)

A diferença entre as transições térmicas de um polímero semicristalino está associada a restrições nos graus de liberdade translacional, rotacional e vibracional (WELLEN *et al.*, 2007). À medida que a temperatura diminui restringe-se o conteúdo energético e assim os movimentos moleculares. A cristalização acontecerá a partir de um valor mínimo de energia conformacional, caso exista a simetria necessária para ordenamento espacial. Se a região de fase não cumpre os requerimentos de simetria, não ocorre cristalização. A diminuição mais acentuada da temperatura restringe ao máximo o movimento conformacional impedindo deste modo o movimento dos segmentos de cadeia, (as conformações estão separadas por barreiras de energia rotacional). Assim, ao diminuir a energia, as mudanças se tornam mais lentas e as cadeias perdem sua flexibilidade até atingir um estado de “congelamento”, estado vítreo, das mudanças conformacionais. Esta fronteira é caracterizada pela temperatura de transição vítrea (T_g) (KONG *et al.*, 2002; ABRIGO, 2007). Em temperaturas inferiores à transição vítrea, não se apreciam variações na fração de espaços disponíveis e conseqüentemente a fração de volume livre permanece constante. A natureza da cristalinidade em polímeros está relacionada à configuração e à conformação das cadeias poliméricas. A configuração de uma cadeia polimérica descreve os arranjos moleculares espaciais fixados por ligações químicas intramoleculares fortes (ABRIGO, 2007). Portanto, para que haja mudança na configuração é necessário quebrar ligações químicas primárias normalmente degradando o polímero. Assim, a configuração de um dado polímero é definida durante a sua polimerização, não podendo ser alterada posteriormente. Por outro lado, a conformação descreve os arranjos

geométricos espaciais que a cadeia polimérica adquire e que podem ser mudados através de rotações das ligações simples C-C, portanto, sendo reversíveis. Esta rotação deve somente respeitar a geometria tetraédrica do carbono (mantendo-se o ângulo de ligação entre os carbonos igual a $109^{\circ}28'$), assim como a distância de ligação entre os átomos. Associada à fase cristalina existem dois parâmetros térmicos denominados - temperatura de cristalização (T_c) e temperatura de fusão cristalina (T_m). Em particular, a T_m é a temperatura na qual as cadeias poliméricas saem de sua estrutura cristalina se tornando um líquido sem ordem estabelecida (WELLEN *et al.*, 2007).

II.2.2. Avaliação morfológica

A morfologia dos polímeros envolve o arranjo, o formato, o tamanho e o efeito do cristal no polímero sólido. Esta morfologia é importante pelo seu efeito nas propriedades finais do polímero sólido. Os polímeros podem ser amorfos - não possuem capacidade de cristalizar, sendo amorfos em qualquer condição ou história térmica, ou semicristalinos - formados por regiões amorfas e cristalinas. A região amorfa é aquela caracterizada por completa desordem das moléculas, ao contrário das regiões cristalinas, em que segmentos de cadeias moleculares estão estendidas, arranjadas de uma maneira ordenada, formando um empacotamento regular chamado cristalito (ABRIGO, 2007). Normalmente, os polímeros nunca são 100% cristalinos. O PET enquadra-se na categoria de polímero semicristalino, como esquematizado na Figura II.1. Um dos modelos usados para visualizar a morfologia e explicar as propriedades dos polímeros semicristalinos é o da micela franjada. Em determinados trechos, os segmentos de cadeias moleculares estão perfeitamente ordenados, formando as regiões cristalinas e em outros segmentos dessas mesmas moléculas estão desordenados, correspondendo às regiões amorfas. A molécula é, portanto, muito maior do que o comprimento do cristalito (ABRIGO,2007; PEREIRA, 2006).



Cristalinidade: A, região cristalina e B, região amorfa

FiguraII.1. Representação esquemática da região cristalina (A) e amorfa (B) em um polímero

(Fonte: profemanoel.googlepages.com/POLMEROS.doc)

. A cristalização térmica é realizada por resfriamento lento do material fundido ou por aquecimento formando cristais de estrutura esferulítica. A cristalização esferulítica resulta em um sólido branco, opaco, frágil, com maior resistência térmica e mecânica do que o material amorfo. Devido ao maior empacotamento das moléculas, a cristalização aumenta a densidade e reduz o volume do sólido obtido (GIORNES, 2007).

Em uma mistura, a compatibilidade do ponto de vista morfológico pode ser entendida como o grau de heterogeneidade ou quanto finamente disperso está um polímero em outro. Este critério, no entanto, é falho, pois dependendo das condições de mistura, polímeros termodinamicamente miscíveis podem formar sistemas heterogêneos (GIORNES,2007).

II.2.3. Propriedades reológicas

A reologia, sendo a ciência que estuda o escoamento e a deformação da matéria, torna-se uma poderosa e útil ferramenta no estudo da transformação de materiais poliméricos em geral. É importante analisar as propriedades reológicas de polímeros e misturas poliméricas visando entender como estas propriedades estão relacionadas com o processamento a que os

materiais são submetidos, bem como os parâmetros reacionais envolvidos na transformação desses polímeros. Portanto, o conhecimento das propriedades reológicas de polímeros é de grande interesse no aprimoramento e desenvolvimento de processos de transformação de materiais poliméricos (ABRIGO, 2007; PEREIRA, 2006).

II.2.4. Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas representam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, manifestadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura (PEREIRA, 2006). Essas características são geralmente avaliadas por meio de ensaios de tensão-deformação, que são insuficientes para descrever os materiais poliméricos, a nível molecular. Assim, as características dos polímeros, que se refletem nas suas propriedades mecânicas, podem ser quantificadas através de métodos cujo empirismo é contrabalançado pelo rigor das condições estabelecidas nas normas técnicas (ABRIGO, 2007). As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares, como relaxação sob tensão, escoamento sob tensão constante e histerese. Essas relaxações dependem muito da temperatura, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas, que são maiores em elastômeros, bem como da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos, os quais se influenciam mutuamente de modo substancial.

II.3. Poli(Tereftalato de Etileno) (PET): Características, Histórico, Aspectos Econômicos e Mercadológicos

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um polímero de engenharia que, devido ao contínuo aperfeiçoamento do processo de fabricação e à enorme aceitação na fabricação de garrafas de bebidas carbonatadas, acabou mudando de categoria: passou de plástico de engenharia para plástico de uso geral - *commodity*.

Plástico da família do poliéster, as macromoléculas de PET puro (homopolímero) constituem-se de repetições da unidades mais simples (mero) de tereftalato de etileno. Nos polímeros comerciais, *130 a 155 repetições* desse mero constituem a macromolécula típica de PET (Figura II.3).

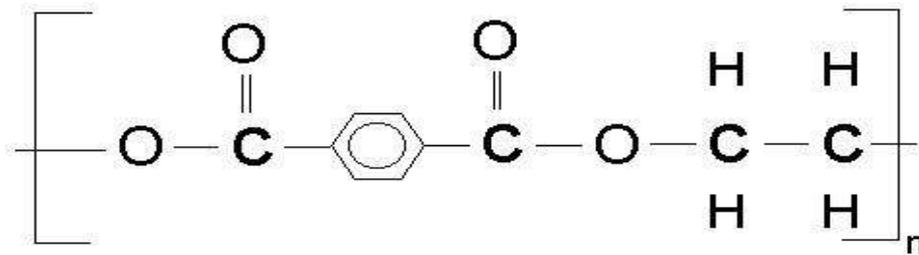


Figura II.2. Representação do mero do Poli(tereftalato de etileno)

(Fonte: Sánchez Mora, 2003)

O PET homopolímero cristaliza-se com facilidade, prejudicando a transparência do polímero. Para se evitar esse problema, as condições de processamento devem de ser muito específicas. Por isso, o PET homopolímero não é muito usado, preferindo-se os copolímeros de PET, os quais se cristalizam mais lentamente, facilitando as condições de transformação para se obter um produto com boa transparência. Neste trabalho, foi estudada as potencialidades do copolímero de PET em mistura com PC. A Tabela II.1 apresenta algumas das principais propriedades do PET.

Tabela II.1 Principais propriedades físico-químicas e mecânicas do PET

Propriedades do PET	
Temperatura de transição vítrea (°C)	70-74
Temperatura de fusão cristalina (°C)	250-270
Cristalinidade (%)	até 40
Massa molecular (g/mol)	15.000-42.000
Densidade (g/cm ³)	1,33-1,45
Resistência à tração (Mpa)	58
Alongamento na ruptura (%)	50
Resistência a solventes	alta

(MARK *et al.*,1988; MANO., 1991)

As cadeias dos copolímeros de PET contém outros meros além do tereftalato de etileno. São formadas pela repetição de mais de um mero, como se fosse um trem constituído por mais de um tipo de vagão. Eles estão distribuídos aleatoriamente ao longo da macromolécula, dificultando a cristalização do polímero e favorecendo sua transparência. Este tipo de copolímero é especialmente adequado para moldagem por injeção sob curtos ciclos de tempo, como peças em geral, pré-formas, garrafas com paredes espessas (GORNI, 2000; ROMÃO *et al.*, 2009).

Algumas designações para o PET:

- **OPET:** *PET orientado*, ou seja, que foi estirado antes do sopro da garrafa. O estiramento promove maior grau de cristalização do polímero, aumentando sua resistência mecânica e propriedades de barreira.
- **APET:** *PET amorfo*, ou seja, sem orientação e de baixa cristalinidade. É menos resistente mecanicamente e apresenta propriedade de barreira um pouco inferior ao do OPET, muito embora sejam satisfatórias para muitas aplicações. Por sua vez, apresenta alto brilho e transparência. Uma vez que pode ser selado a quente, muitas vezes é processado por termoformação para a produção de bandejas para alimentos.
- **CPET:** *PET cristalino*, que contém agente de nucleação de cristais. Apresenta considerado grau de cristalinidade sendo, portanto, opaco.

A resistência mecânica, térmica e química, possibilidade de se apresentar no estado amorfo (transparente), parcialmente cristalino e orientado (translúcido) e altamente cristalino (opaco) figuram entre as principais características desse termoplástico versátil (GIORNES, 2006).

Como exemplos das inúmeras aplicações típicas do PET destacam-se: suporte de filme metálico para estampagem em plástico, fitas magnéticas para gravação; mantas para filtros industriais; embalagens de alimentos, cosméticos e produtos farmacêuticos; filmes e placas para radiografias, fotografia e reprografia, impermeabilização de superfícies; frascos para refrigerantes gaseificados; fibras têxteis; na indústria automobilística, em partes estruturais grandes, carcaças de bomba, carburadores, limpadores de pára-brisa; componentes elétricos; interior de fornos de micro-ondas; em compósitos com fibra de vidro, componentes de móveis de escritório (ROMÃO *et al.*, 2009; PEREIRA, 2006).

O PET é um material facilmente degradável quando processado. O processo degradativo mais importante no PET é a hidrólise, que ocorre quando o polímero é submetido a altas temperaturas, sendo indispensável uma etapa de secagem anterior a qualquer processamento. A hidrólise é uma reação química em que a água reage com o polímero, resultando em um material de menor massa molecular ou em monômeros. Essa redução de massa molecular causa decréscimo nas propriedades mecânicas tais como resistência a tração, alongamento e ductilidade, o que torna o material quebradiço. A hidrólise pode ser catalisada tanto por ácidos como por bases, o que torna este tipo de degradação nociva, pois um dos produtos de hidrólise do PET é um fragmento da molécula com um grupo carboxila terminal, capaz de catalisar uma próxima reação de hidrólise, conferindo assim um caráter autocatalítico para este processo. (ECHEVARRÍA *et al.*, 1999; NASCIMENTO, 1999). O PET é higroscópico, ou seja, absorve cerca de 0,03% de umidade. Normalmente a resina tem de ser seca antes de ser transformada, devendo conter não mais do que 0,01% de água. Logo, secadoras devem ser um equipamento de grande demanda para os transformadores de PET.

Embora a rota clássica para produção de garrafas, em específico, seja através do sopro de pré-formas injetadas, elas também podem ser produzidas a partir da extrusão de *parison*, seguido de sopro. Diversos tipos de autopeças são feitos através da moldagem por injeção de PET. Neste caso, é usado como plástico de engenharia, em função de suas propriedades mecânicas excepcionais, geralmente contendo agentes de reforço - por exemplo, fibra de vidro (LICCIARDELLO *et al.*, 2003; GIORNES, 2006). Filmes de PET também são

produzidos por extrusão, usando-se matriz com formato de fenda. Porém, o número de transformadores que fazem esses produtos é significativamente menor que os produtores de garrafas. As injetoras e extrusoras para PET devem ter sistemas de aquecimento suficientemente potentes para fundir a resina (250-260°C). O formato da rosca deve ser apropriado para a resina, em termos da evolução de seu diâmetro e do passo da rosca ao longo do seu comprimento (GORNI, 2000).

Os artefatos de PET para uso externo devem conter aditivo absorvedor de raios ultravioleta, por exemplo, o do tipo benzotriazol, que afetam muito pouco a cor do plástico, conferindo estabilidade. No caso do CPET, é adicionado agente nucleante para induzir a formação de cristalitos no polímero (GORNI, 2000; NASCIMENTO, 1999). O PET também pode ser usado na forma expandida, requerendo neste caso a adição de agentes de expansão. Corantes e pigmentos são utilizados para colorir as resinas. No caso de filmes, podem ser usados aditivos para controlar a rugosidade superficial e, conseqüentemente, o coeficiente de atrito da superfície do filme. Outros aditivos podem ser usados para controlar o grau de transparência e de reflexão superficial (ROMÃO *et al.*, 2009 ; GORNI, 2000).

No Brasil, a principal aplicação do PET é na indústria de embalagens (71%). O segmento do mercado nacional da indústria alimentícia e de embalagens corresponde a 32% do mercado brasileiro de polímeros envolvendo diretamente o uso do PET para embalagens de bebidas carbonatadas (LICCIARDELLO *et al.*, 2003). Essa é a explicação sobre a diferença observada entre o cenário mundial e o nacional em relação à produção e reciclagem de PET.

Devido à grande quantidade e variedade das aplicações dos polímeros e o seu tempo de degradação relativamente longo, eles são considerados os grandes vilões ambientais por ocuparem uma boa parte do volume dos aterros (WU e XU, 2000). No entanto, os problemas ambientais não são causados pelos polímeros e sim pelo seu descarte de forma inadequada. A reciclagem sistemática dos polímeros é a solução para minimizar esse impacto ambiental, questão extremamente relevante (ROMÃO *et al.*, 2009). O maior problema do PET está na coleta seletiva. Isso se reflete nas reclamações geradas pelo PET reciclado: 62% das empresas que utilizam esse PET desaprovam o produto por falta de disponibilidade no mercado e elevado preço de compra, obedecendo às leis de oferta e procura, quanto maior a demanda pelo PET e menor sua disponibilidade no mercado, maior é o seu preço. Outra agravante é que o gargalo de toda a cadeia reversa do PET está também na coleta seletiva. Há um retardo

na estrutura da cadeia pelo desinteresse por parte dos sucateiros. Isto porque o PET compete financeiramente com o alumínio. O Brasil consumiu 253.000 toneladas de resina PET na fabricação de embalagens em 2008 (GORNI, 2000). O PET é um material de alta reciclabilidade, e sua reciclagem se faz cada vez mais necessária e emergente. Nos últimos, anos, o volume de PET descartado no meio ambiente, principalmente oriundo da indústria de bebidas carbonatadas, tem aumentado consideravelmente, gerando um sério problema ambiental. Isto vem implicando numa crescente preocupação com a sua reciclagem, bem como um progressivo interesse pelo estudo de mistura entre o PET e outros polímeros. A fibra têxtil feita de garrafa PET reciclada é o mesmo que poliéster reciclado (WU e XU, 2000; ROMÃO *et al.*, 2009). Na produção (transformação) do poliéster reciclado utiliza-se 30% da energia utilizada na produção da fibra virgem, ou seja, além da própria reciclagem que contribui para reduzir o lixo no meio-ambiente, a economia no uso de energia também é um ativo ambiental desse produto.

II.4. Policarbonato (PC): Características, Histórico e Aspectos Econômicos e Mercadológicos

O policarbonato (PC) é um dos polímeros termoplásticos de maior valor no mercado (Figura II.3). É um plástico de alta resistência, inovador e muito utilizado na produção industrial, construção civil, iluminação, decoração, segurança e eletrodomésticos. Apresenta excepcional resistência ao impacto e sua resistência a solventes pode ser melhorada na mistura com o PET. Apresenta também excelentes resistências térmica, química e mecânica, porém quando sujeito à reação de hidrólise sofre deterioração das propriedades em função da diminuição do massa molecular. São utilizados em partes interiores de aeronaves, aplicações médicas, dialisadores renais e atualmente é largamente empregado na produção de disco compacto (CD) e disco de vídeo digital (DVD) (CHEAH *et al.*, 2003; PORTER *et al.*, 1992).

O PC é produzido em escala industrial pelo processo de fosfogenação interfacial, empregando solução de bisfenol-A em hidróxido de sódio aquoso disperso em um solvente orgânico, como cloreto de metileno. Uma pequena quantidade de amina terciária ou sal de amônio quaternário é adicionado ao sistema como catalisador (NASCIMENTO, 1997). Entretanto, é possível apontar uma desvantagem do material. O policarbonato tem um custo de produção mais alto que seus equivalentes, pois é produzido a partir de um gás chamado

fosgênio, que é altamente tóxico. Isto torna o processo um pouco perigoso, elevando os cuidados a serem tomados no processo de polimerização. Mesmo assim, a opção pelo policarbonato vai de acordo com as necessidades do mercado e seu custo acaba sendo embutido nos produtos, que ganham em qualidade e segurança. O surgimento do PC é uma experiência contemporânea. O material foi descoberto em 1898 e começou a ser comercializado pela Bayer na Alemanha em 1958. Nesta época, o policarbonato começou a substituir o vidro, quando era necessário um material mais resistente e que ao mesmo tempo mantivesse o nível de transparência. Além desta vantagem, o material traz outros benefícios como a grande resistência a impacto e é cerca de 80% mais leve que o vidro (ZHANG, 1961).

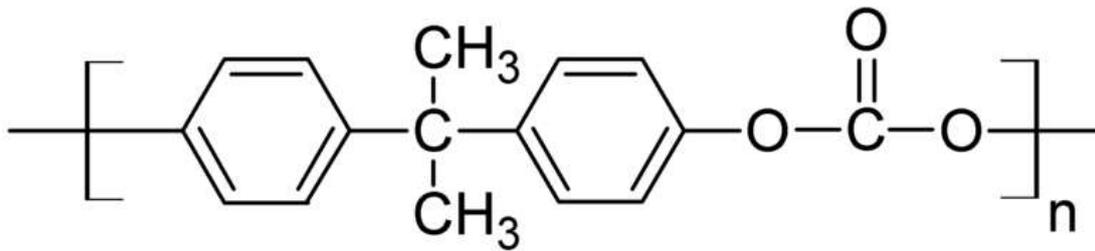


Figura II.3. Representação do mero de Policarbonato

(Fonte: SOUZA *et al.*, 2004)

O policarbonato tem excelente transparência, alta resistência térmica (suporta temperaturas de até 130° C) e mecânica - utilizado em janelas de aeronaves e escudo de proteção de forças policiais. O material também se destaca por sua grande flexibilidade (após ser dobrado, o material volta à sua forma original sem marcas ou ranhuras), que permite sua larga utilização na indústria automotiva e de eletroeletrônicos. Geralmente, não é sensível a ácidos orgânicos e inorgânicos em condições normais de temperatura e concentração, porém sua resistência a compostos orgânicos é baixa (ROMÃO *et al.*, 2009). Esta baixa resistência agrava-se mais ainda com o aparecimento do microfissuramento sob tensão, que provoca porosidades na superfície do material, facilitando o ataque químico.

O PC pode ser moldado por extrusão ou injeção em faixas de temperatura que variam de 240-300°C. A Tabela II.2 apresenta algumas das principais propriedades do PC.

Tabela II.2- Principais propriedades físico-químicos e mecânicas do PC

Propriedades do PC	
Temperatura de transição vítrea (°C)	150
Temperatura de fusão cristalina (°C)	-
Cristalinidade (%)	muito baixa
Massa molecular	10.000-30.000
Densidade (g/cm ³)	1,20
Resistência à tração (Mpa)	67
Alongamento na ruptura (%)	160
Resistência a solventes	moderada

(Fonte: JADHAV et al.,1988; MANO., 1991)

Na construção civil, o policarbonato também é amplamente utilizado e pode ser encontrado em forma de chapas ou telhas. A indicação de uma ou de outra vai depender das necessidades do projeto, como luminosidade, o raio de curvatura desejado e o conforto térmico, além da estética e do preço. No mercado atual podem ser encontrados três tipos de chapa: as compactas, as alveolares e as refletivas. Tanto as chapas como as telhas podem ser encontradas nas cores cristal, bronze e branco leitoso. E alguns tipos, verde, azul ou cinza. O policarbonato é indicado para coberturas e fechamentos que necessitem de uma iluminação artificial, levando em consideração que seu nível de transparência chega a 90%. Vale lembrar que as cores mais escuras, como a bronze, por exemplo, apresentam um índice de luminosidade menor e absorvem mais calor. Além disso, por ser altamente resistente, cerca de 200 vezes superior ao vidro e 30 vezes ao acrílico, o produto é indicado para cobrir áreas externas como jardins de inverno, garagens, piscinas, estufas entre outros (MANO, 1991).

Por ser atóxico, o policarbonato é muito utilizado na produção de equipamentos médicos, embalagens alimentícias e mamadeiras. Devido às características de transparência,

resistência à temperatura e resistência a impactos elevadíssimos, propriedades que não estão associadas em outro tipo de material, o policarbonato vem permitindo ao fabricante liberdade de design e facilidade de produção das peças finais, o que contribuiu para a sua maior disseminação no País (MANO e MENDES, 1999).

É inegável que o PC vem ganhando mercado no Brasil. A versatilidade, durabilidade, leveza e outras características do policarbonato estão fazendo com que o polímero conquiste cada vez mais novos adeptos na construção civil (ABPOL, 2006). As vantagens em se usar o policarbonato são inúmeras em relação aos seus similares como vidros, acrílicos e outros plásticos. A resistência a impactos do material, por exemplo, pode ser de 30 a 250 vezes maior que o vidro, dependendo do tipo de chapa. Além disso, fatores como a facilidade de manuseio, por ser um material auto-extinguível (não propaga chamas), a leveza, a possibilidade de curvatura e luminosidade do policarbonato estão ganhando cada vez mais espaço nas construções brasileiras. Além disso, o material vem se tornando mais conhecido, seu uso mais difundido, a um preço mais acessível (ABPOL, 2006 ; NASCIMENTO, 1997)

Por fim, pode-se afirmar que o policarbonato é inegavelmente um termoplástico com vasta aplicação e de alta resistência, motivo pelo qual, apesar de seu alto custo relativo, vem ganhando força e espaço no mercado nacional e internacional.

II.5. Mistura Polimérica

De maneira geral, mistura polimérica é definida como a combinação de duas fases distintas, ou seja, a combinação de dois ou mais polímeros sem, entretanto, haver ligação química entre as fases (UTRACKI ,1989 ; HOFFMAN e WEEKS, 1962 ; KEITH e PADDEN , 1964). A mistura pode ser classificada como miscível, parcialmente miscível e imiscível. O processo de mistura permite melhorar algumas propriedades dos polímeros, com o mínimo de ou nenhuma perda das demais. As principais propriedades que, geralmente, se desejam melhorar com o processo de mistura são: resistência ao impacto, resistência térmica, resistência química e resistência ao envelhecimento (UTRACKI ,1989).

Em misturas miscíveis a dispersão das fases ocorre em seu grau máximo, e a interação entre elas ocorre a nível molecular; por outro lado, em misturas imiscíveis, a dispersão é mais grosseira e a interação ocorre em nível de interface. Do ponto de vista microscópico, a

miscibilidade pode ser discutida pela morfologia apresentada pelas moléculas dos polímeros. A miscibilidade total ocorre quando há interação a nível molecular, apresentando uma fase única e uma única temperatura de transição vítrea (T_g). Esse tipo de miscibilidade dificilmente ocorre. As misturas parcialmente miscíveis apresentam T_g com valores intermediários aos dos componentes isolados. Uma mistura imiscível apresenta duas fases bem distintas, com T_g próximas às dos componentes isolados, e a interação é a nível interfacial.

A compatibilidade do ponto de vista morfológico pode ser entendida como o grau de heterogeneidade de uma mistura ou quanto finamente disperso está um polímero em outro. Este critério, no entanto, é falho, pois dependendo das condições de mistura, polímeros termodinamicamente miscíveis podem formar sistemas heterogêneos. Do ponto de vista tecnológico, mistura compatível é aquela que leva à melhoria das propriedades estudadas. Assim, uma mistura compatível pode ser imiscível, e uma mistura miscível pode ser incompatível.

Para misturas miscíveis e parcialmente miscíveis, as propriedades do material dependem da magnitude da força de adesão na interface. Esta força, por sua vez, depende da morfologia da dispersão e da interdifusão das fases (MARTUSCELLI *et al.*, 1982 ; CALVERT e RYAN, 1984). A dispersão fina geralmente melhora as propriedades mecânicas das misturas, pois confere maior área de contato entre as fases aumentando a magnitude das interações. O grau de dispersão depende da processabilidade, tempo, velocidade, temperatura da mistura mecânica e tensão interfacial entre os componentes. A compatibilidade e miscibilidade em blendas podem ser estudada por calorimetria exploratória diferencial (DSC), a partir da T_g (temperatura de transição vítrea) e da T_m (temperatura de fusão cristalina), quando houver, do material polimérico. Misturas miscíveis apresentam transições/picos bem definidas, enquanto misturas imiscíveis mostram transições separadas. No caso de misturas intermediárias, em casos limites de miscibilidade, observam-se transições largas.

Além de fatores de compatibilidade, que dão origem à separação de fases, há também os fatores termodinâmicos que dificultam a formação das blendas. A termodinâmica de formação de blendas deve obedecer à relação da Energia livre de Gibbs que diz que a energia livre de um processo (ΔG) é determinada tanto pela mudança na entalpia (ΔH) quanto na entropia (ΔS) (Equação II.1).

$$\Delta G = - \Delta H + T\Delta S \quad (I)$$

Ou seja, à temperatura constante, deverá ocorrer uma diminuição da entropia ou um aumento significativo da entalpia para que o processo ocorra. Portanto, para que os polímeros-componentes se misturem é preciso que eles apresentem maior desordem ou tenham menor energia quando misturados que quando separados.

O processamento reativo de mistura é uma tecnologia promissora que apresenta vantagens como: baixo investimento de capital, baixo impacto ao meio ambiente, alta flexibilidade e versatilidade, e complementa o processo de polimerização. Durante a mistura reativa de dois homopolímeros de condensação, a ocorrência da reação de troca leva à formação de copolímeros em bloco, com os blocos gradualmente decrescendo em tamanho com o tempo de reação e assim crescendo o grau de aleatoriedade do copolímero (PORTER *et al.*, 1992).

II.6. Mistura PET/PC

A pesquisa científica sobre misturas poliméricas tem ganho cada vez mais importância devido à grande aceitação comercial e as vantagens como propriedades combinadas dos materiais poliméricos formadores, custo inferior quando comparado à síntese de um novo produto, entre outras. Levando em consideração que a maior parte das misturas é feita através do simples processamento de polímeros no estado fundido, uma série de materiais comercialmente úteis pode ser desenvolvida.

Dentre os diversos materiais poliméricos estudados em misturas, um grande destaque é dado aos poliésteres. Estes têm a capacidade de reagirem entre si ou com outros materiais que contenham grupamentos reativos. Os poliésteres podem sofrer transesterificação próximo ou acima do seu ponto de fusão, facilitando a reação de troca entre os seus constituintes. A reação provoca a transformação dos homopolímeros em copolímeros em bloco e posteriormente em copolímeros aleatórios. Para que a reação entre os componentes poliméricos ocorra dentro do equipamento de processamento é preciso que a mistura entre os componentes permita a dispersão desejada entre eles, que haja grupos reativos capazes de reagir na interface, que a reação ocorra no tempo de residência do processamento e que o produto final apresente ligações estáveis para subsequente processamento (AJJI *et al.*,1996 ; HANRAHAN *et al.*,1986 ; RUDOLF *et al.*,1999). Para aumentar o valor e a potenciabilidade da aplicação de uma mistura

polimérica são desejadas propriedades de alto desempenho, tais como alta resistência ao impacto, ductilidade e resistência a solventes. Diante disso, a mistura de poli (tereftalato de etileno) (PET) com policarbonato (PC) tem atraído interesse comercial, pois ambos os polímeros são usados em aplicações de alto desempenho (FRAISSE *et al.*, 2005).

O policarbonato (PC) é um termoplástico de engenharia com grande valor no mercado, apresenta excepcional resistência ao impacto e baixa resistência a solventes, enquanto que o poli(tereftalato de etileno) (PET) é um termoplástico com alta resistência a solvente porém baixa resistência ao impacto, com aplicações principais na indústria têxtil, automobilística e de bebida carbonatada. A mistura reativa PET/PC é de interesse industrial e visa a obtenção de materiais com propriedades combinadas, por isso ganha cada vez mais importância na crescente otimização das propriedades dos polímeros.

Misturas de PET/PC são comercialmente disponíveis com os nomes comerciais Xenoy© (Ge Plastics) e Makroblend© (Bayer). Possuem elevada resistência química, alta resistência ao impacto (inclusive a baixas temperaturas), alta rigidez, alta resistência à abrasão, elevada estabilidade dimensional e resistência à ação de raios ultravioleta. Essas misturas são utilizadas em varias aplicações tanto industrial quanto médica, tais como: fabricação de pára-choques de carro, capacetes, tubulações, carcaças de eletrodomésticos, equipamentos de esportes, aplicação médicas, interruptores elétricos, telefones celulares, entre outros (BARLOW *et al.*, 1981; BIGG *et al.*, 1986; NASSAR *et al.*, 1979; ROBINSON *et al.*, 1996; SUZUKI *et al.*, 1988).

A miscibilidade da mistura PET/PC é bastante controversa quanto à ocorrência ou não de possíveis reações de troca entre os polímeros. As reações de transesterificação na mistura PET/PC tem sido estudadas na presença ou não de catalisador durante o processo de fusão. A extensão dessas reações influencia a homogeneidade da mistura e as divergentes conclusões sobre a miscibilidade são causadas pela grande variedade de misturas preparadas em diferentes condições de reação. (AHN *et al.*, 1989; HANRAHAN *et al.*, 1986; PAUL *et al.* 1988; RUDOLF *et al.* 1999; WANG *et al.* 1990).

II.7. Efeito dos parâmetros da Mistura Reativa

As reações entre os homopolímeros são influenciadas pelas condições a que foram realizadas a mistura, entre elas a temperatura, tempo de reação, tipo de processamento e tipo de catalisador. A extensão das reações será definida por todos estes parâmetros, em diferentes graus de influência, bem como pelos resíduos catalíticos de polimerização dos homopolímeros e outras impurezas.

II.7.1. Temperatura Reacional

A temperatura de mistura deve ser selecionada de forma que ambos os componentes estejam no estado fundido, de tal forma que estejam em condições de se misturarem fisicamente. No caso da mistura PET/PC, a temperatura de trabalho varia de 270°C a 300°C (ABRIGO, 2007).

II.7.2. Tempo Reacional

O tempo reacional é componente importante na análise e proporcional à extensão das reações. Na ausência de catalisador, a mistura necessita de um tempo mais prolongado para que o grau de transesterificação seja considerável, em comparação com a mistura catalisada, já que a energia de ativação é diminuída em presença deste e conseqüentemente a reação é acelerada.

II.7.3. Catalisador

A mistura PET/PC pode ser classificada de acordo com a ausência ou a presença de catalisador, respectivamente, em mistura não-catalisada e mistura catalisada. O tipo de catalisador aplicado ao processo de mistura irá definir qual tipo de reação será favorecida, em detrimento das outras, definindo produtos de reação diferenciados; assim como irá influenciar também na extensão destas reações, segundo seu poder catalítico e concentração, aumentando ou não a eficiência de transesterificação. Tem relação direta com o tempo reacional.

Os compostos à base de metais de vários grupos da tabela periódica catalisam tanto as reações de condensação e transesterificação. Ou seja, tipo de catalisador pode influenciar significativamente as propriedades das misturas envolvendo poliésteres (GIORNES, 2006 ; MANO e MENDES, 1999)

A seguir serão apresentados resumidamente aspectos importantes da mistura e do emprego ou não desse aditivo.

II.7.3.1. Mistura não-Catalisada

Diz-se da mistura em que na sua obtenção não se incorporou nenhum aditivo aos homopolímeros, sendo capaz de promover as reações de troca ou transesterificação induzidos por resíduos catalíticos oriundos do processo de síntese dos homopolímeros, principalmente do PET, que geralmente não são removidos dos polímeros (PIPA *et al.*, 1995).

O interesse dessa mistura se iniciou nos fins dos anos 70, e a pesquisa bibliográfica revelou que esta mistura é a mais estudada.

II.7.3.2. Mistura Catalisada

Catalisadores são aplicados ao processo de mistura com o intuito de induzir rapidamente as reações de troca. Porém não é possível ter um controle da estrutura química do produto resultante, gerando altos níveis de degradação e efeitos de descoloração, por essas razões o estudo de mistura catalisada utilizando vários tipos de catalisadores, tais como os lantanídeos, foi intensificado a partir da década de 90. Nesse caso, a mistura é preparada na presença de um catalisador, cuja natureza do metal é variada.

O catalisador é disperso mecanicamente em forma de pó nos *pellets* do PET ou PC comercial antes do processamento da mistura. O objetivo do uso destes catalisadores é aumentar a velocidade de reações de transesterificação, aumentando a compatibilidade, e ter um melhor controle destas reações. Como aspecto geral, os estudos indicam que as misturas preparadas com catalisador resultam em materiais com maior compatibilidade até a miscibilidade da mistura (PIPA *et al.*, 1995 ; IGNATOV *et al.*,1997 ; GUESSOUM e HADDAOUI , 2006).

II.7.4. Método de Preparação

Os equipamentos comumente utilizados para mistura reativa são a câmara de mistura ou a extrusora. É certo de que o tipo de equipamento utilizado de alguma forma influencia a extensão ou grau das reações de esterificação e transesterificação (GIORNES,2006). O levantamento bibliográfico indicou que a maioria das misturas PET/PC é preparada em geral em câmara de mistura fechada, e pelo processo de extrusão. Na extrusão o tempo de residência do material é menor em relação a câmara de mistura, e neste caso é necessário o uso de catalisador para que o grau de transesterificação seja considerável.

II.7.4.1. Câmara de Mistura

Este processo é tão empregado quanto o processo de extrusão, sendo que as temperaturas de trabalho estão na faixa de 270°C - 275°C, a rotação do equipamento está entre 30 – 60 rpm e o tempo de processamento é mais prolongado quando comparado ao da extrusora, geralmente na faixa de 5 ate 10 minutos. (MANO e MENDES, 1999 ; FROUNCHI *et al.*,2002 ; MARCHESE *et al.*,2002 ; MARCHESE *et al.*,2004 ; MARCHESE, 2003)

II.7.4.2. Extrusão

Este processo de moldagem é muito utilizado para a obtenção dos produtos de reação da mistura PET/PC. São utilizadas extrusoras tanto monorosca quanto de duplarosca. Em geral, a faixa de temperatura de processamento utilizada está entre 250°C - 275°C; a rotação da rosca encontra-se entre 60 – 100 rpm, e o tempo de residência do material está em torno de 1 minuto (WU e XUE, 2000 ; GARCIA *et al.*, 2001 ; KONG *et al.*, 2002).

II.8. Mecanismos das reações entre os Homopolímeros

Durante a mistura dos homopolímeros, a depender das condições em que esta é realizada, é possível detectar diversos tipos de reações, principais e colaterais, as quais influenciam no equilíbrio químico e na cinética do sistema reacional. Diversas pesquisas têm sido realizadas para esclarecer as possíveis reações entre os poliésteres, bem como a

miscibilidade da blenda e as propriedades finais dos produtos. De acordo com a literatura técnica, é possível esclarecer as reações mais prováveis entre o PET e o PC no estado fundido.

Segundo Zheng (1993), a principal reação que ocorre na mistura no estado fundido é a reação de troca (transesterificação), porém outras reações subseqüentes e paralelas ocorrem, como a degradação e pirólise que ocorrem provavelmente devido à instabilidade do carbonato de etileno produzido pela reação de troca.

As reações de troca que ocorrem durante a mistura no estado fundido de PET e PC envolvem os grupamentos ácido e álcool terminais e grupamentos éster e carbonato presentes na cadeia principal dos homopolímeros, formando novas estruturas químicas. São de natureza aleatória, já que teoricamente todas as ligações de uma certa unidade estrutural tem igual probabilidade de reagir. É uma reação que pode ocorrer na mistura de polímero e copolímero contendo estes grupamentos químicos reativos em condições específicas de temperatura, tempo e métodos de preparação, resultando na modificação química dos homopolímeros originais (PEREIRA, 2006 ; ABRIGO, 2007).

O resultado da mistura forma um copolímero aleatório, fornecendo um material de fase única. É provável, ainda, que a reação se processe com a conversão da mistura em um copolímero em bloco e, à medida que a reação se processa, a distribuição seqüencial torna-se aleatória. Espera-se que os copolímeros formados aumentem a miscibilidade da mistura e dos componentes não reagidos (PEREIRA, 2006).

A miscibilidade entre dois polímeros no estado amorfo pode ser detectada pela presença de apenas uma transição vítrea (T_g) situada entre as T_g 's dos componentes da mistura e a imiscibilidade é caracterizada pela presença de duas T_g 's, características de cada constituinte. Já misturas parcialmente miscíveis apresentam valores de T_g 's intermediários entre as temperaturas de cada homopolímero, o que pode representar uma pequena extensão de troca (AKKAPEDDI *et al.*, 1993).

A Figura II.5 ilustra esquematicamente as estruturas produzidas na reação de PET e PC durante a mistura a 270°C. A estrutura (I) apresenta a formação de éster aromático-aromático oriundo da combinação das porções aromáticas do PET e PC. A estrutura (II) mostra a formação do carbonato alifático-aromático resultante da combinação da porção alifática do PET e da porção aromática do PC. Esta estrutura se decompõe formando a estrutura (I) e carbonato de etileno, além da estrutura (III), éter alifático-aromático, e de dióxido de carbono (CO₂). As estruturas químicas resultantes afetam as propriedades dos

poliésteres e sendo assim é preciso um controle dos parâmetros de processo (LICCIARDELLO *et al.*, 2003).

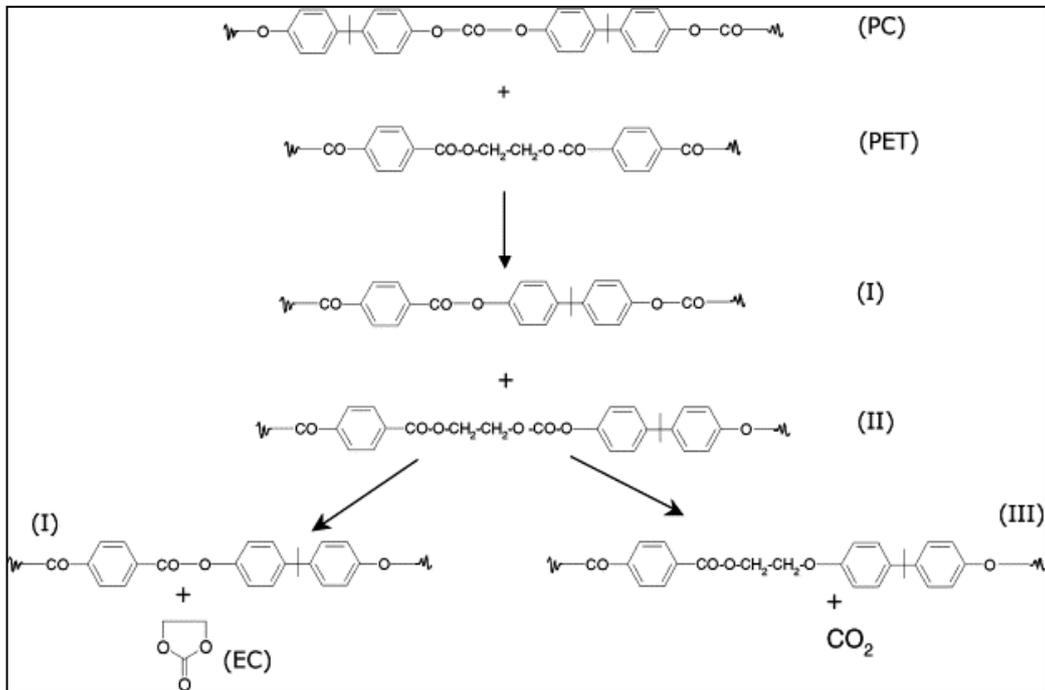


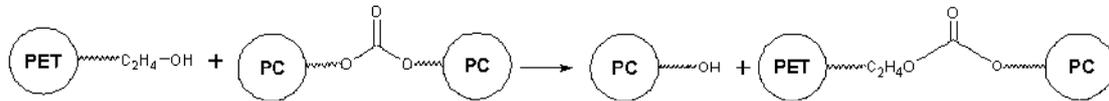
Figura II.4. Representação esquemática das reações ocorridas durante a fusão da mistura PET/PC (Fonte: LICCIARDELLO *et al.*, 2003)

Os tipos de reações preponderantes vão depender dos grupamentos funcionais presentes nas cadeias que estão efetivamente envolvidas nas reações. Diversos estudos vêm sendo realizados de forma a avaliar a influência dessas reações, ao passo da identificação daquelas que prevalecem em determinadas condições, na miscibilidade da mistura, bem como nas suas propriedades finais. As principais reações estão detalhadas a seguir, com base na pesquisa bibliográfica realizada sobre esta mistura.

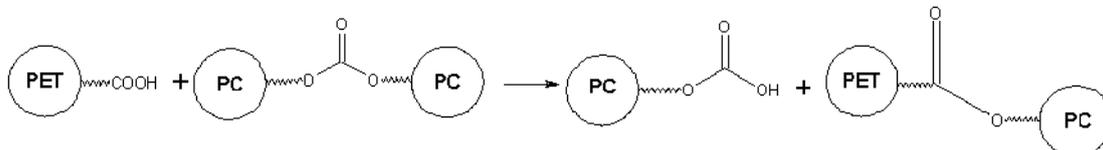
Pilati e colaboradores realizaram um extenso estudo sobre misturas PET/PC, o qual inicialmente determinaram que elas são miscíveis devido à presença de catalisadores residuais no PET. Estes catalisadores, usados na síntese do PET, induzem o aparecimento de reações de troca entre os componentes, gerando copolímeros que propiciam a compatibilização entre as duas fases.

O esquema a seguir foi proposto por Pilati para explicar algumas das possíveis reações que acontecem durante o processamento da mistura PET/PC.

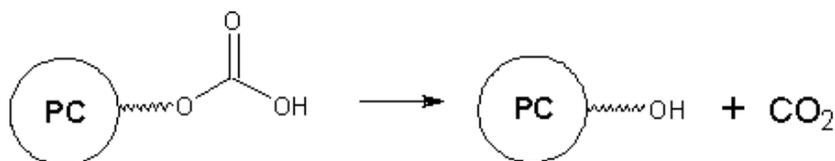
(I) Reação entre o grupo hidroxila terminal do PET com grupo carbonato do PC (alcoólise), com a quebra da cadeia do PC e formação de copolímero PET/PC



(II) Reação entre o grupo carboxila terminal do PET com grupo carbonato do PC (acidólise), com a quebra da cadeia do PC e formação de copolímero PET/PC



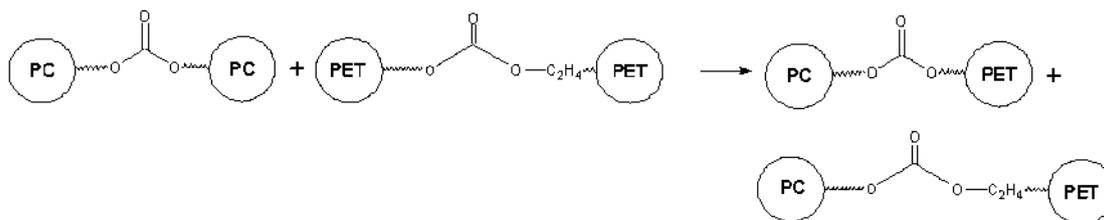
(III) Grupos $\sim\text{OCOOH}$ formados na reação II sofrem uma decomposição de acordo com a reação



(IV) Reação entre o grupo fenol terminal do PC com grupo éster do PET (alcoólise), com quebra de cadeia do PET e formação de copolímero PET/PC



(V) Reação entre o grupo éster do PET e o grupo carbonato do PC (esterólise) com formação de copolímeros PET/PC



II.9. Compatibilização via Transesterificação

Grande parte das misturas poliméricas existentes são imiscíveis devido às interações que ocorrem entre materiais de estruturas químicas diferentes. A imiscibilidade conduz, na maioria dos casos, a materiais com propriedades inferiores às dos polímeros constituintes. O mesmo ocorre com os poliésteres, que muitas vezes necessitam de agente compatibilizante.

A reação de transesterificação surge como um recurso que permite a compatibilização de misturas de poliésteres. A formação de copolímeros em bloco durante o processamento no estado fundido causa um efeito compatibilizante que melhora as propriedades da mistura (GIORNES, 2006).

No caso de misturas PET/PC, alguns autores afirmam que a miscibilidade, mesmo que parcial, está intimamente relacionada à formação de um copolímero em bloco que age como compatibilizante das misturas (MA *et al.*, 1999 ; ZHANG *et al.*, 2001).

Capítulo III. Materiais e Métodos

III.1. Materiais

Os reagentes utilizados nos experimentos foram o PET com procedência da Braskem, Brasil e PC, cedido pela GE Plastics South America, Brasil. Os catalisadores utilizados foram Acetato de Chumbo, Acetato de zinco e Acetilacetonato de cobalto II, todos com procedência J.T.Baker Chemical.

A Tabela III.1 apresenta as principais características dos polímeros fornecidos pelo fabricante.

Tabela III.1. Características dos Polímeros

PROPRIEDADE	PET	PC
Viscosidade intrínseca (ASTM D 4603) (dl/g)	0.80±0.02	---
Melt flow index (ASTM D 1238) (300°C/1.2Kg) (g/10min)	---	2,5
Absorção de água (ASTM D 570) (24h/23°C) (%)	---	0,35
Densidade (ASTM D 792) (g.cm ⁻³)	1,39	1,2
Ponto de fusão (°C)	247±3	---

(Fonte: Giornes, 2006 *apud* Pereira, 2006)

III.2. Equipamentos utilizados

Todas as análises e experimentos referentes a este trabalho foram realizados no Instituto de Macromoléculas, IMA (UFRJ). Os equipamentos a seguir foram utilizados para as análises.

- Reômetro de torque Haake tipo Rheocord modelo 9000, equipado com câmara de mistura tipo Rheomix 600 e rotores tipo Roller ;
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Perkin-Elmer, modelo 1720-X com resolução 2 cm^{-1} ;
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC), Perkin-Elmer, modelo DSC-7 ;
- Moinho de facas Budapest Vegipari Gepgyar, modelo E-98 ;
- Balança Helmac HM 100;
- Prensa de bancada, Fred S. Carver Inc ;
- Microscópio ótico, modelo THMS 600 acoplado com controlador de temperatura (Linkan) modelo TC 93 ;
- Analisador termogravimétrico, Perkin Elmer, modelo TGA-7;
- Máquina para MFI DYNISCO polymer test modelo LMI 4000.

III.3. Seleção dos catalisadores

Como foi citado anteriormente, os diferentes metais de transição presentes nos catalisadores, usados nas sínteses de poliésteres, são de grande importância em relação à seletividade, atividade e grau de reações ocorridas durante o processamento reativo (GIORNES, 2006). Assim, a influência do tipo de metal presente no catalisador na extensão das reações de transesterificação e conseqüentemente nas propriedades pode ser acompanhada através da utilização de catalisadores contendo diferentes metais de transição e o mesmo tipo de ligante. Nesta fase, foram utilizados três catalisadores distintos no processamento de misturas contendo PET/PC (50/50), adicionando-se o equivalente a 500 ppm de catalisador (0,05%), no intuito de fomentar reações de transesterificação. Os catalisadores foram: acetato de chumbo, depois acetilacetonato de cobalto II e acetato de zinco. Tratam-se de três metais bastante comuns nos catalisadores utilizados na síntese do PET, onde agrega características especiais ao polímero. Vale lembrar que, para avaliar a influência da concentração do catalisador na extensão das reações, acetato de chumbo também foi testado à concentração de 1000 ppm (0,1%)

Além disso, é importante considerar a questão do custo- benefício, já que catalisadores são aditivos caros. É importante, então, prever possíveis benefícios em relação ao custo do

material produzido. Outro parâmetro a ser avaliado é a influência da concentração do catalisador. Trabalhos anteriores demonstraram que concentrações diferentes de catalisador podem ser determinantes no grau de transesterificação, e conseqüentemente, nas propriedades do material final, já que a concentração pode influenciar em maior ou menor grau a atividade e/ ou seletividade do catalisador (GIORNES, 2006).

III.4. Preparação da Mistura Polimérica com diferentes catalisadores

A seguir, são descritas as etapas relativas a obtenção das misturas. Os parâmetros e condições reacionais adotadas neste trabalho seguiram uma Linha de Pesquisa de Mistura de PET/PC já existente.

III.5. Processamento

Neste trabalho, a mistura foi preparada utilizando-se a câmara de mistura do equipamento Haake Reomix 600 e, em uma etapa posterior, os reagentes foram misturados diretamente em balão aquecido com banho de silicone, à mesma condição de temperatura, variando o intervalo de tempo de mistura.

III.5.1. Processamento em Câmara de Mistura

Neste processo, foi preparada a mistura de PET/PC (50/50) em câmara de mistura Haake Reomix 600 a 270°C, 60 rpm, durante 10 minutos empregando-se concentrações de 500 ppm e 1000 ppm de catalisador de acetato de chumbo e 500 ppm de acetato de zinco e acetilacetato de cobalto II. Antes do processamento, os polímeros foram secos em estufa a 100°C, por 6 horas. O material processado foi moído e utilizado nas análises.

III.5.2. Mistura manual em tubo de ensaio

Em uma etapa posterior à utilização da câmara de mistura da Haake, a mistura foi realizada manualmente em tubos de ensaio, em intervalos de tempo de 10 minutos e 1 hora, com aquecimento em banho de silicone, na faixa de 270 a 280°C, a fim de julgar um possível efeito degradante recorrente do cisalhamento do processamento em câmara de mistura, a partir de análises posteriores de MFR, embora algumas interpretações acerca do grau de degradação das misturas tenham sido tomadas de forma meramente visual. De forma similar, o material resultante foi moído e utilizado nas análises.

III.6. Caracterização dos Homopolímeros e Misturas

Os homopolímeros e os produtos das misturas foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TG/DTG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FT-IR), microscopia ótica (MO), difratometria de Raios-x a alto ângulo (WAXS) e índice de fluidez (MFI).

III.6.1. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A Calorimetria de varredura diferencial (DSC) permite avaliar a variação das transições térmicas encontradas nos polímeros, após o processamento.

A amostra foi aquecida de 40 a 300°C, a 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, sendo mantida nesta temperatura por 2 minutos, para eliminar a história térmica. Em seguida, foi resfriada até 40°C, a cerca de 20°C/min. O segundo aquecimento foi realizado de 40-300°C, a 10°C/min. Um segundo ciclo de resfriamento foi realizado até 40°C, a 10°C/min. A temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) foram medidas considerando as curvas do segundo aquecimento. As temperaturas de cristalização no aquecimento e no resfriamento, T_{ch} e T_{cc} , respectivamente, foram determinadas quando possível. As entalpias de cristalização (ΔH_c e ΔH_{cc}) e a de fusão (ΔH_m) foram usadas para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c), levando-se em consideração a entalpia de fusão do PET

100% cristalino (136 J/g) (IGNATOV *et al.*, 1996). A T_g teórica calculada para mistura miscível foi determinada pelo método de Fox (LUCAS *et al.*,2001).

III.6.2. Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

A análise Termogravimétrica (TGA) permite determinar a variação das temperaturas de início e fim de degradação, após o processamento. Ou seja, a técnica permite avaliar a estabilidade térmica dos homopolímeros e das misturas. A termogravimetria/termogravimetria derivativa (TG/DTG), em equipamento da Perkin-Elmer modelo TGA-7, foi realizada sob atmosfera de nitrogênio, entre 30-700°C, a 10°C/min. A temperatura de degradação inicial, máxima e final, respectivamente, $T_{inicial}$, T_{max} e T_{final} são determinadas, assim como a presença de resíduo de queima (PEREIRA, 2006).

III.6.3. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) permite avaliar as mudanças na estrutura química dos polímeros, após o processamento. Todas as amostras foram analisadas na forma de filme. Os espectros foram obtidos, visando observar o deslocamento e/ou alargamento dos picos além do aparecimento de novas absorções, assim como possibilitar uma interpretação acerca da extensão das reações de esterificação e transesterificação.

III.6.4. Microscopia ótica (MO)

A técnica de microscopia ótica permite avaliar e observar a distribuição dos componentes dentro da mistura polimérica. É possível distinguir, pois, qual dos componentes é a matriz e qual é a fase dispersa, além de avaliar o grau de dispersão entre as fases.

III.6.5. Difratometria de Raios-x a alto ângulo (WAXD)

A técnica de WAXD é usada para analisar a evolução dos perfis cristalográficos, tanto dos homopolímeros quanto das misturas, bem como para analisar a evolução dos halos amorfos contidos na estrutura das cadeias poliméricas, assim como a distância média entre elas.

A análise de WAXD foi realizada em equipamento Rigaku, modelo Miniflex, a partir de filme, empregando a radiação de $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda ($1,5418\text{\AA}$), filtro de Ni, com tensão 20 Kv e corrente de 20 mA, com 2θ entre $2-35^\circ$. A técnica permite avaliar mudanças nos principais planos cristalográficos além de determinar a distância interplanar, através da equação de Bragg (Equação III.1),

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (\text{III.1})$$

onde:

n - ordem de difração;

λ - $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418$;

d_{hkl} - espaçamento interplanar;

θ - ângulo de difração.

III.6.6. Índice de fluidez (MFR)

O Índice de fluidez (MFR, ou MFI) permite avaliar a degradação térmica dos homopolímeros, após o processamento.

O estudo reológico dos materiais no estado fundido, através da técnica de índice de fluidez (MFR), visou monitorar o efeito do processamento sobre a fluidez dos materiais. O MFR foi determinado segundo o método ASTM D 1238, utilizando um plastômero de extrusão Dinateste, a 285°C , com carga de 2.16 kg e tempo de escoamento de 120 segundos (ASTM, 1994). O resultado representa a média de triplicatas, ou seja, três determinações. O índice de viscosidade (IV) é determinado pela mesma análise, utilizando o mesmo equipamento.

Capítulo IV. Resultados e Discussão

Todos os resultados serão aqui apresentados separadamente, a fim de facilitar a interpretação e compreensão, devido a grande quantidade de análises realizadas durante o desenvolvimento do trabalho.

IV.1. Seleção do catalisador

Os catalisadores utilizados tiveram seus potenciais comparativamente avaliados, inicialmente pela capacidade de formar um sistema miscível. Os três se mostraram efetivos quanto a esse quesito. No entanto, os três catalisadores estudados, nas condições de processamento utilizadas e para este sistema, de certa forma foram efetivos no intuito de fomentar reações de transesterificação entre os homopolímeros, de forma que estas ocorressem em maior grau de extensão, em detrimento das reações laterais e de quebra das cadeias. Promoveram, sim, reações de troca entre as cadeias, mas em extensão pequena e com degradação do produto das misturas ainda bastante considerável. Esperava-se obter melhor resultado, pois teoricamente a ocorrência de troca entre as cadeias conduziria a um aumento de massa molar final do produto e, conseqüentemente, melhores propriedades.

IV.2. Avaliação dos produtos da mistura reativa de PET/PC catalisada por acetato de chumbo

IV.2.1. Seleção do tipo de processamento

Tendo realizado o processamento na câmara de mistura da Haake a 270°C e rotação de 60 rpm e, posteriormente, misturado os homopolímeros em tubos de ensaio, à mesma temperatura, com agitação manual, em intervalos de tempo de 10 minutos e 1 hora, a fim de julgar um possível efeito degradante recorrente do cisalhamento do processamento em câmara de mistura, o que se observa é que ele não é determinante.

As condições de processamento, em ambos os sistemas, conduzem a um grau de degradação desses materiais que não conseguiu ser eliminado efetivamente com a suspensão do processamento em câmara de mistura. Esse resultado foi extrapolado para os ensaios utilizando os demais catalisadores, motivo pelo qual o estudo não foi realizado.

A degradação hidrolítica do PET reduz a sua massa molar gerando produtos como acetaldeído, água, dióxido de carbono, entre outros. Na Figura IV.1 são apresentados esquematicamente os tipos de estrutura oriundas dessas degradações.

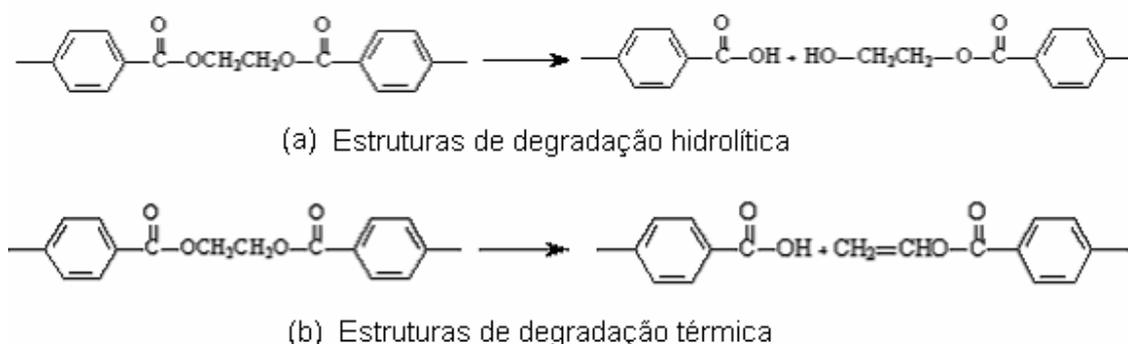


Figura IV.1. Estruturas de degradação hidrolítica e de degradação térmica do PET no processamento

(Fonte: TANG *et al.*,2007)

No caso do PC, a degradação é essencialmente térmica, com a liberação de dióxido de carbono e a conseqüente queda de massa molar (SURENDRA *et al.*,1980 ; MCNEILL *et al.*, 1991).

IV.2.2. Análise Térmica

IV.2.2.1. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A análise por calorimetria de varredura diferencial (DSC) permite a análise das transições térmicas do PET, do PC e das misturas de PET/PC, que podem ser determinadas por meio das curvas térmicas de DSC no segundo aquecimento (Figura IV.2).

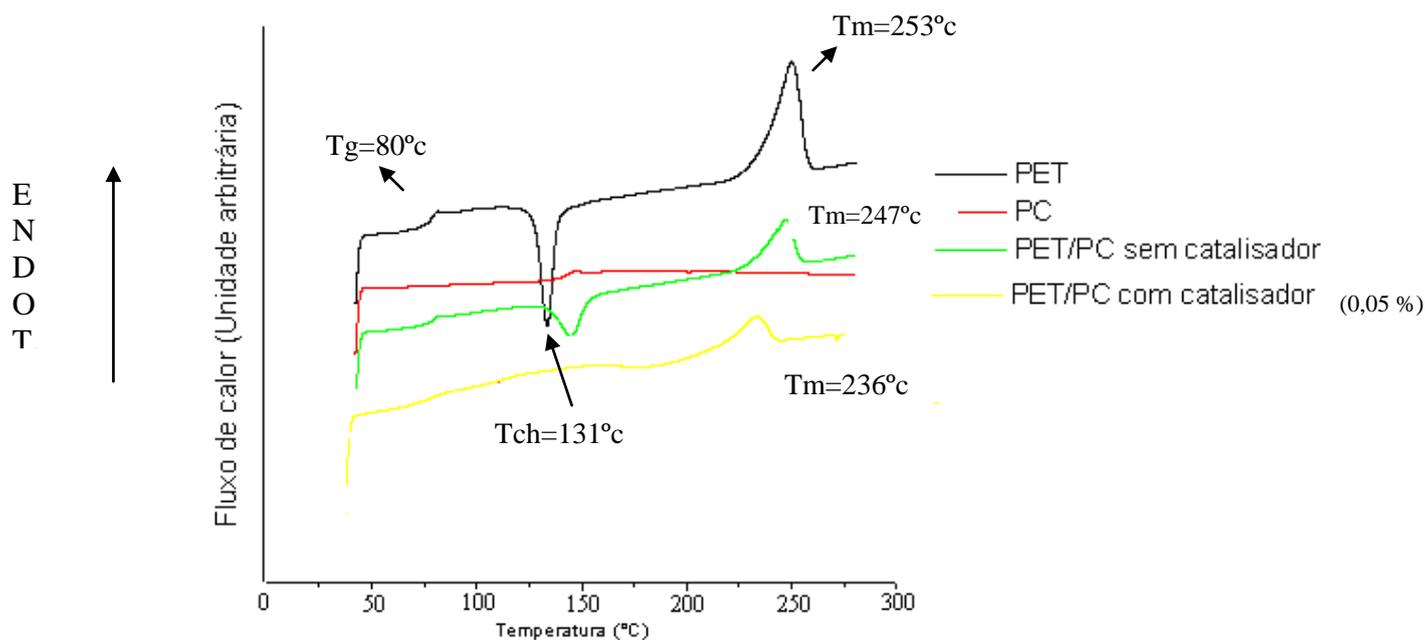


Figura IV.2. Curvas de DSC (2° aquecimento) para o PET, PC e misturas PET/PC

Na Tabela IV.1 estão colocados os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização no aquecimento (T_{ch}), temperatura de fusão cristalina (T_m) e do grau de cristalinidade (X_c) dos materiais, após o segundo ciclo de aquecimento.

Tabela IV.1. Parâmetros Térmicos

Amostra	T_g (°C)	T_{ch} (°C)	T_m (°C)	X_c (%)
PET (virgem)	81	175	253	24
PET (processado) *	80	131	252	26
PC (virgem)	143	---	---	---
PC (processado) *	143	---	---	---
PET/PC (50/50) (sem catalisador)	83	150	247	15
PET/PC (50/50) (0,05% catalisador)	103	---	236	13
PET/PC (50/50) (0,1% catalisador)	102	---	---	10

* PET e PC foram processados nas mesmas condições das misturas.

Em função do processamento, em relação à T_g , não houve alteração deste parâmetro térmico, nem para PET nem para o PC. A T_{ch} foi alterada pelo processamento, ocorrendo em temperatura inferior àquela determinada para o PET virgem. O abaixamento da T_{ch} foi devido à diminuição da massa molar do PET processado. Em um polímero com cadeias de massa molar baixa, há maior mobilidade molecular e estas tendem a cristalizar em temperatura inferior se comparadas as do mesmo polímero, com maior massa molar.

Considerando às misturas, observou-se que, para a mistura não-catalisada, a T_g do PET não se modificou e o T_{ch} é da mesma ordem daquela observada para o PET virgem enquanto nas catalisadas este parâmetro não foi detectado, enquanto que a T_m ocorreu em temperatura ligeiramente inferior a do homopolímero puro.

É bem difícil avaliar se a mistura é completamente imiscível ou parcialmente miscível, pois a T_g do PC ficou sobreposta ao pico de cristalização do PET. Em relação à temperatura de cristalização no aquecimento (T_{ch}), verificou-se uma diminuição provavelmente devida à incorporação do PC no PET, o que leva a concluir que a presença de PC aumentou a resistência térmica do PET perante as condições de processamento e que o catalisador favorece a degradação dos materiais. Quanto à T_m , foi verificado que há um decréscimo desta propriedade na mistura não-catalisada, e que as misturas catalisadas não foram capazes de cristalizar. O grau de cristalinidade foi determinado apenas na mistura não-catalisada indicando que as misturas catalisadas são amorfas.

IV.2.2.2. Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas de TG dos homopolímeros apresentaram um único decaimento. As temperaturas de início e finais de degradação do PET foram inferiores aquelas encontradas para o PC, indicando que o PET apresenta menor estabilidade térmica, conforme verificado na Figura IV.3. Na Tabela IV.2 foram listados os parâmetros de análise de TG para o PET, PC e misturas de PET/PC.

Tabela IV.2. Temperatura de início de degradação (T_i), temperatura final de degradação (T_f) e resíduo das amostras

Amostra	T_i (°C)	T_f (°C)	Resíduo (%)
PET (virgem)	410	475	13
PET (processado)	413	475	12
PC (virgem)	466	525	20
PC (processado)	440	550	17
PET/PC (50/50) (sem catalisador)	400	525	16
PET/PC (50/50) (0,05% catalisador)	285	510	14
PET/PC (50/50) (0,1% catalisador)	298	525	14

Em relação às misturas não catalisada e catalisada, observou-se que a temperatura de início de degradação foi próxima ou inferior a do PET, enquanto que a temperatura final de degradação ocorreu próxima a do PC, independente da concentração de catalisador.

O PET apresentou estabilidade térmica menor em relação ao PC, tanto o material virgem quanto o processado. No caso das misturas, foi observada uma ligeira queda da resistência térmica para a mistura não-catalisada, porém esta propriedade decresceu acentuadamente nas misturas catalisadas. Isto pode ser atribuído à ação do catalisador que atua como ativador na reação de transesterificação, mas também é um fator de degradação para os homopolímeros. Isto pode significar que a velocidade de cisão da ligação éster no PET e carbonato no PC é maior do que a velocidade de recombinação das espécies para a formação de copolímeros. Em todos os casos, houve a formação de um resíduo carbonífero resultante da condensação de grupos aromáticos presentes nas moléculas de PET e PC, que não foram capazes de serem queimados na atmosfera e temperatura utilizadas na análise.

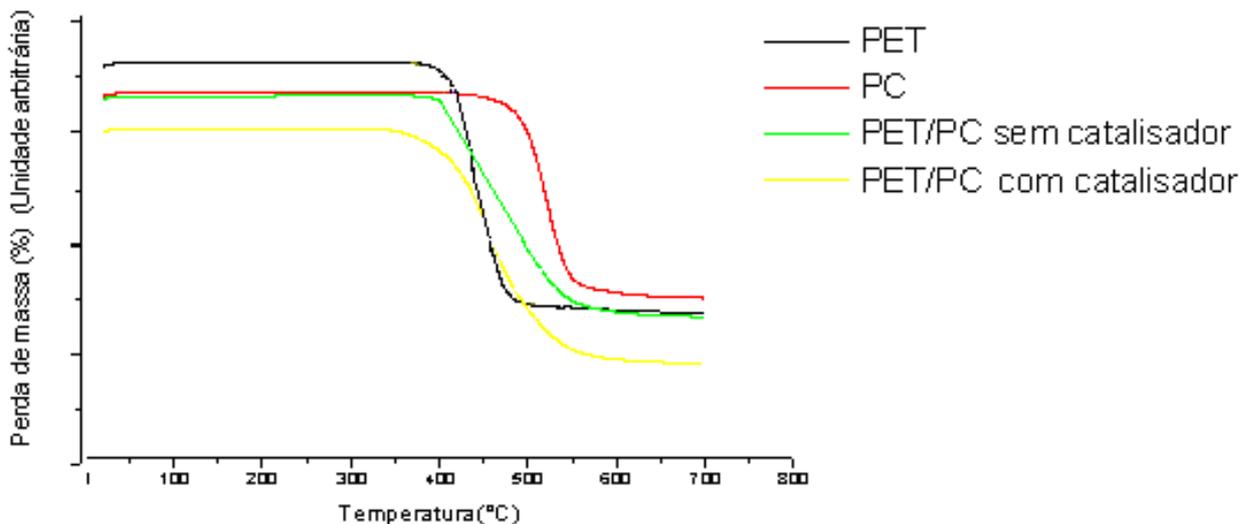


Figura IV.3. - Curvas de TG de PET,PC e misturas PET/PC

Levando-se em consideração as curvas de termogravimetria derivativa (DTG) (Figura IV.4), é possível avaliar que a degradação da mistura ocorre em dois decaimentos, significando que os produtos de reação são constituídos de frações ricas em PET e ricas em PC. Além disso, pela análise dessas curvas foi possível verificar que o PC foi degradado mais intensamente do que o PET, na mistura, durante o processamento.

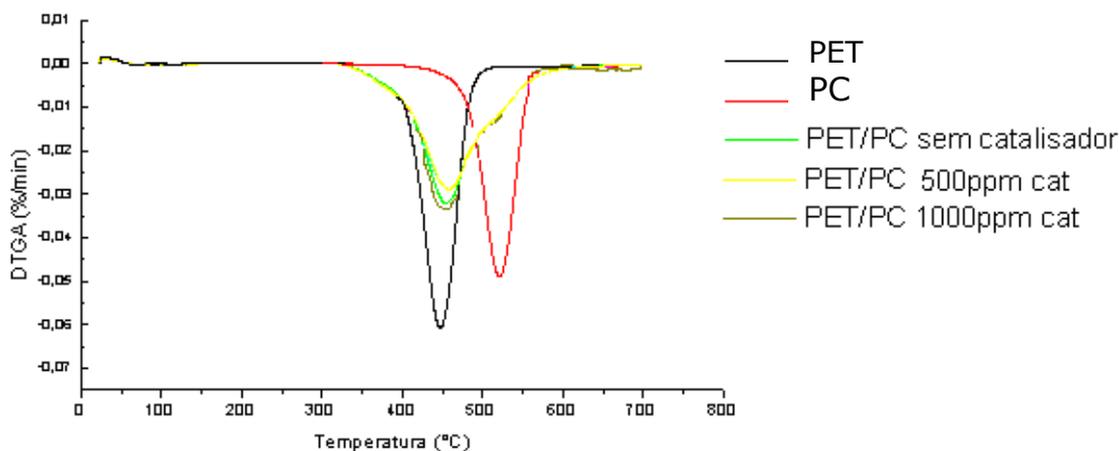


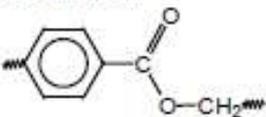
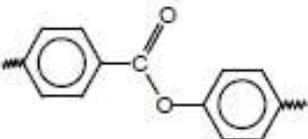
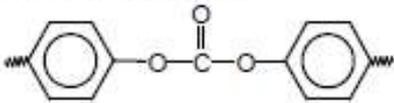
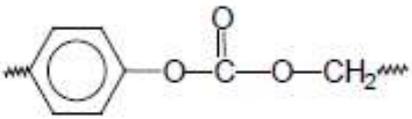
Figura IV.4 - Curvas de DTG do o PET, PC e misturas PET/PC

IV.2.3. Análise Espectroscópica no Infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho possibilitaram a determinação das principais modificações no espectro das misturas, em relação aos dos homopolímeros originais, puros.

Na Tabela IV.3 são apresentadas esquematicamente as estruturas dos homopolímeros e dos possíveis produtos de reação com as respectivas frequências de absorção no infravermelho. Essas frequências serão avaliadas nos espectros dos materiais estudados

Tabela IV.3. Tabela com as principais absorções de PET, PC e da mistura

	Unidade repetitiva	Frequência de Absorção (cm ⁻¹)
PET	<p>Éster alifático:</p> 	1720 (C=O)
Produto de reação	<p>Éster aromático:</p> 	1740 (C=O) 1070 (-O-C-C)
PC	<p>Carbonato aromático:</p> 	1780 (C=O)
Produto de reação	<p>Carbonato alifático-aromático:</p> 	1770 (C=O) 1040 (-O-C-C)

(Fonte: Giornes, 2006)

É possível, pelas análises dos espectros no Infravermelho, abordar as principais diferenças entre os homopolímeros e as misturas, não só de maneira qualitativa.

É possível também conduzir o estudo a uma análise quantitativa pelo cálculo de área das bandas de absorção, desde que os mesmos critérios sejam avaliados para o cálculo das

mesmas. No entanto, pela dificuldade encontrada, este tipo de avaliação não foi enfocada no presente trabalho, por várias análises terem sido consideradas inconclusivas.

Os espectros de IV das amostras dos homopolímeros e misturas PET/PC processadas na Haake são apresentados nas Figuras IV.5 a IV.9.

i. Análise das Amostras Processadas em Haake

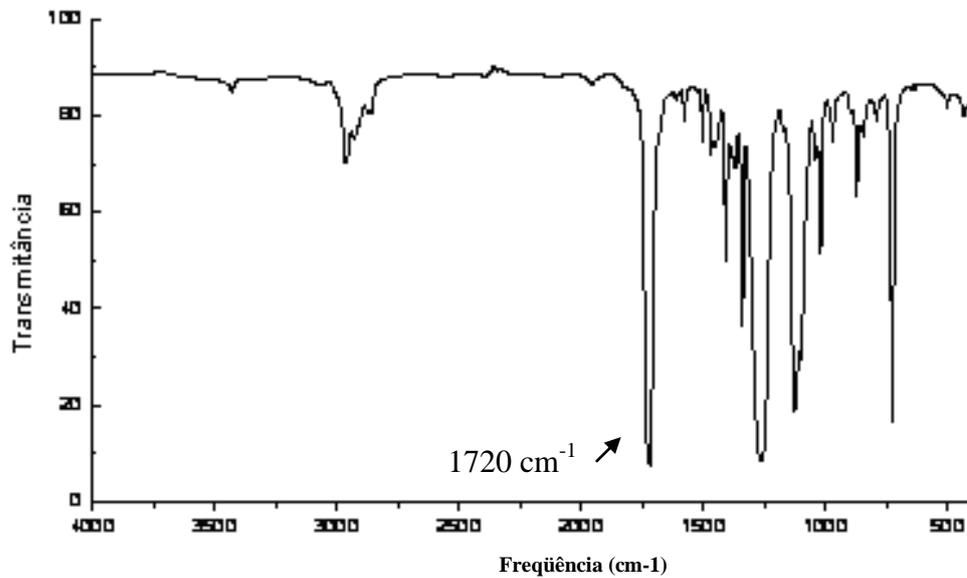


Figura IV.5. Espectro no IV do PET

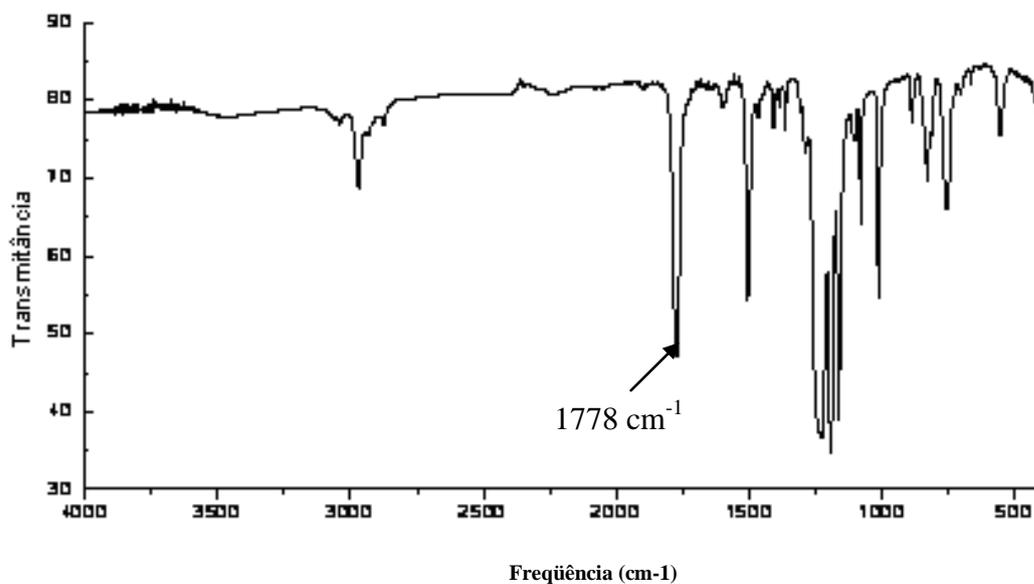


Figura IV.6.: Espectro no IV do PC

As principais absorções características aos homopolímeros (Figuras IV.5 e IV.6) estão nas regiões de $1900-1550\text{ cm}^{-1}$ e $1500-900\text{ cm}^{-1}$, relativas aos estiramentos da carbonila simétricos $\text{C}=\text{O}$ e assimétrico da $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$, respectivamente, e do estiramento da ligação álcool carbono-oxigênio $\text{O}-\text{C}-\text{C}$. O pico de carbonila do PC ocorreu a 1778 cm^{-1} e do PET a 1720 cm^{-1} .

Considerando a região de estiramento assimétrico da carbonila , observou-se que a carbonila do PET ocorreu a 1263 cm^{-1} e 1245 cm^{-1} , enquanto a do PC apareceu em 1230 cm^{-1} . O estiramento da ligação álcool do PET e PC ocorreram a 1125 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} , respectivamente.

Nas bandas de absorção da região de $1500-900\text{ cm}^{-1}$ dos espectros das misturas, em relação aos homopolímeros, notaram-se algumas mudanças, pouco significativas e, por isso, pouco conclusivas.

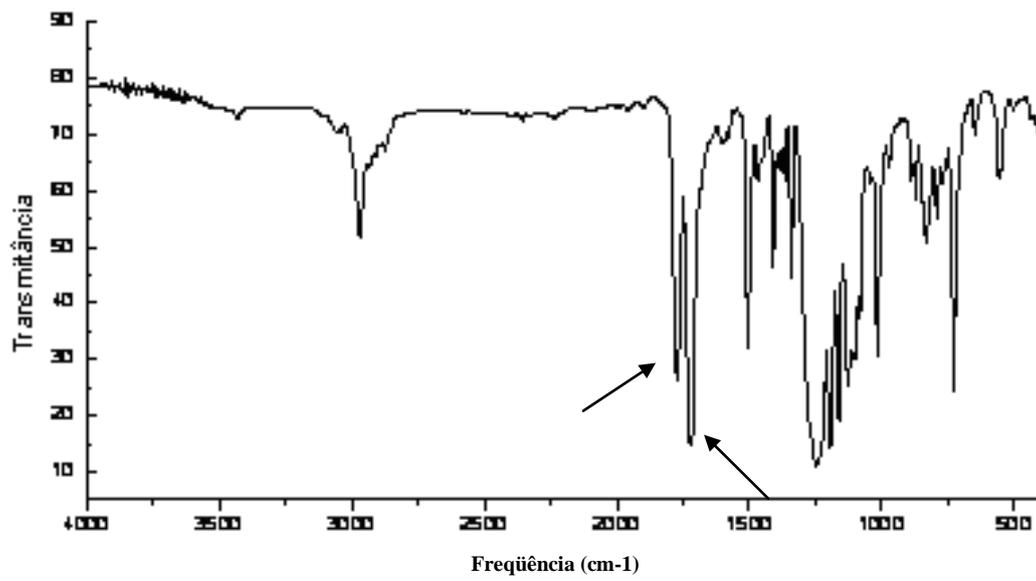


Figura IV.7. Espectro no IV da mistura PET/PC sem catalisador

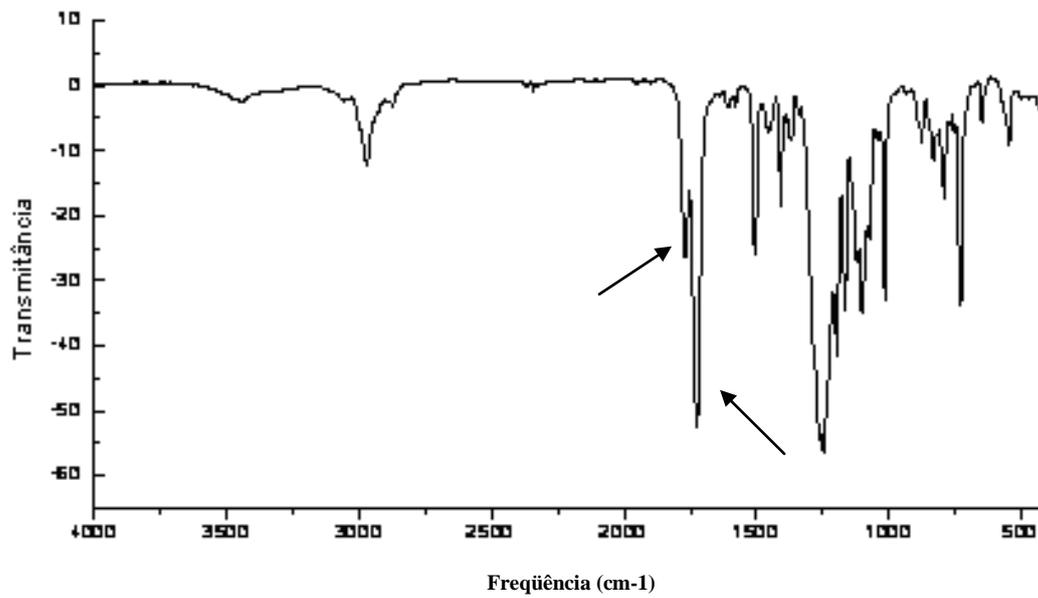


Figura IV.8. Espectro no IV da mistura PET/PC catalisada por 500 ppm AcPb

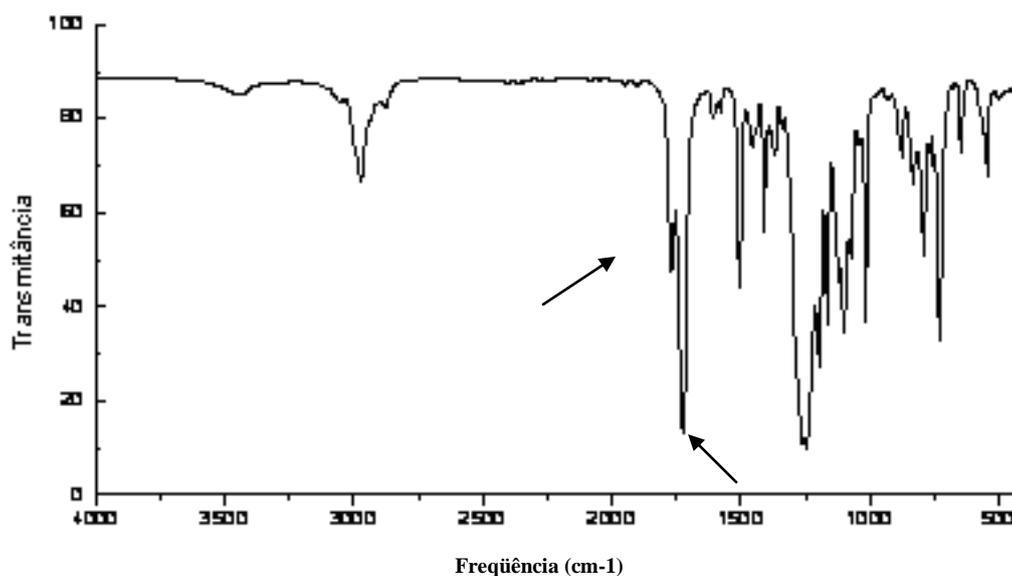


Figura IV.9. Espectro no IV da mistura PET/PC catalisada por 1000 ppm AcPb

Verificou-se que os espectros dos produtos obtidos apresentaram as mesmas absorções observadas para os homopolímeros, nas regiões de $1900-1550\text{ cm}^{-1}$ e $1500-900\text{ cm}^{-1}$, relativas aos estiramentos da carbonila simétricos $\text{C}=\text{O}$ e assimétrico da $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$, respectivamente, e do estiramento da ligação álcool carbono-oxigênio $\text{O}-\text{C}-\text{C}$. O pico de carbonila do PC ocorreu a 1778 cm^{-1} e do PET a 1720 cm^{-1} .

As novas absorções referentes às ligações do tipo éster aromático-aromático (1740 e 1070 cm^{-1}) e carbonato aromático-alifático (1770 e 1040 cm^{-1}), que deveriam resultar de reações de troca entre os homopolímeros, não foram detectadas. As características apresentadas nas misturas sugerem a formação de novas estruturas químicas após o processamento. Pode-se concluir que, se ocorreu a formação de copolímero, as mudanças estruturais encontram-se abaixo do limite de sensibilidade da técnica.

ii. Análise das amostras PET/PC misturadas em tubo de ensaio

Os espectros na região do Infravermelho médio das amostras dos homopolímeros e misturas PET/PC misturadas em balão são apresentados na Figura IV.10. Observou-se que há algumas diferenças na intensidade das principais bandas de absorção dos homopolímeros, em relação às misturas. Nota-se que a banda de absorção relativa ao

estiramento da carbonila do PET a 1720 cm^{-1} diminui nas misturas catalisadas e quanto maior o tempo de mistura. Há uma diferença significativa de intensidade de absorção da banda de carbonila do PC a 1778 cm^{-1} , que é menor nas misturas sem catalisador, em relação às misturas catalisadas. Isto poderia ser explicado pelas reações químicas decorrentes da mistura. Nas misturas não catalisadas, as reações de acidólise e alcoólise das cadeias de PET sobre as do PC são preponderantes. Como consequência disso, há uma diminuição mais acentuada de absorção relativa à carbonila do PC. Além destas reações, ocorre a degradação térmica do PET, que gera grupamentos ácidos, promovendo uma degradação ainda maior no PC.

Nas misturas catalisadas, ocorrem também as reações de alcoólise, acidólise e de degradação do PET. Porém, o catalisador promove reações de transesterificação entre o PET e o PC, sendo as moléculas geradas pela degradação do PET neutralizadas, com a formação de copolímeros.

Na região de bandas de $1500\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, ocorreram algumas modificações sem, no entanto, alterar significativamente o perfil de absorções dos homopolímeros nas misturas, apenas diminuição de suas intensidades, que pode ser associada a efeito degradativo.

As reações de troca ocorridas entre os homopolímeros deveriam resultar em novas absorções a 1063 cm^{-1} , caso fosse formada a estrutura do tipo ester-aromático-aromático, e/ou a estrutura do tipo carbonato aromático alifático em 1040 cm^{-1} , (GIORNES, 2006).

Na mistura não-catalisada, preferencialmente ocorreu a formação de ester aromático-aromático, cuja absorção a 1063 cm^{-1} apareceu sob a forma de um pequeno ombro, que não foi observado nas misturas catalisadas. Os mecanismos de formação do novo ester foram a alcoólise do grupo hidroxila terminal do PET atacando a ligação carbonato do PC por ativação do catalisador residual do PET e a acidólise do grupo carboxila terminal do PET reagindo com a ligação carbonato do PC. Como a absorção a 1040 cm^{-1} , referente a estrutura carbonato aromático-alifático, está sobreposta a outra absorção do PET, por essa técnica não foi possível avaliar a presença desta estrutura nos produtos de reação.

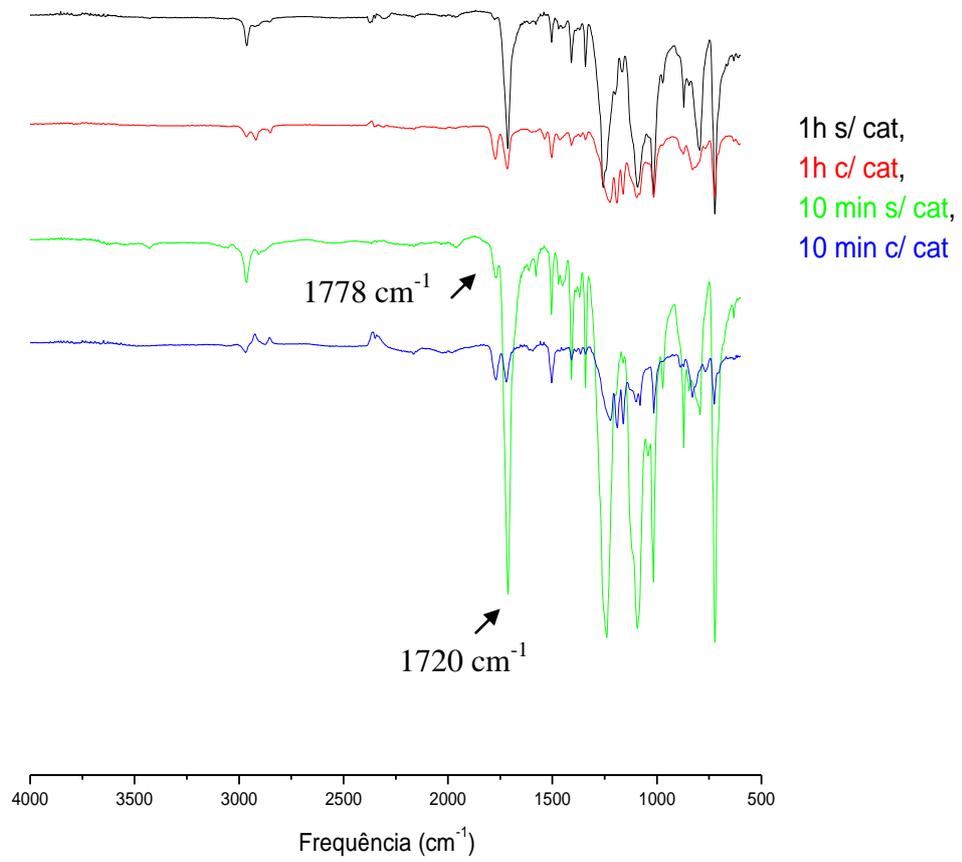


Figura IV.10. Espectro no IV das misturas PET/PC com e sem catalisador (10 minutos e 1 hora)

IV.2.4. Análise de Microscopia Óptica (MO)

Na análise de estrutura de fases por MO, referente às Figuras IV.16 a IV.18, verifica-se que a matriz é PET, cristalina, e PC é a fase dispersa, para a mistura não-catalisada. A separação de fases é evidente. Já no caso da mistura catalisada, há também duas fases, porém torna-se difícil a identificação da matriz e da fase dispersa, pela proximidade dos índices de refração.

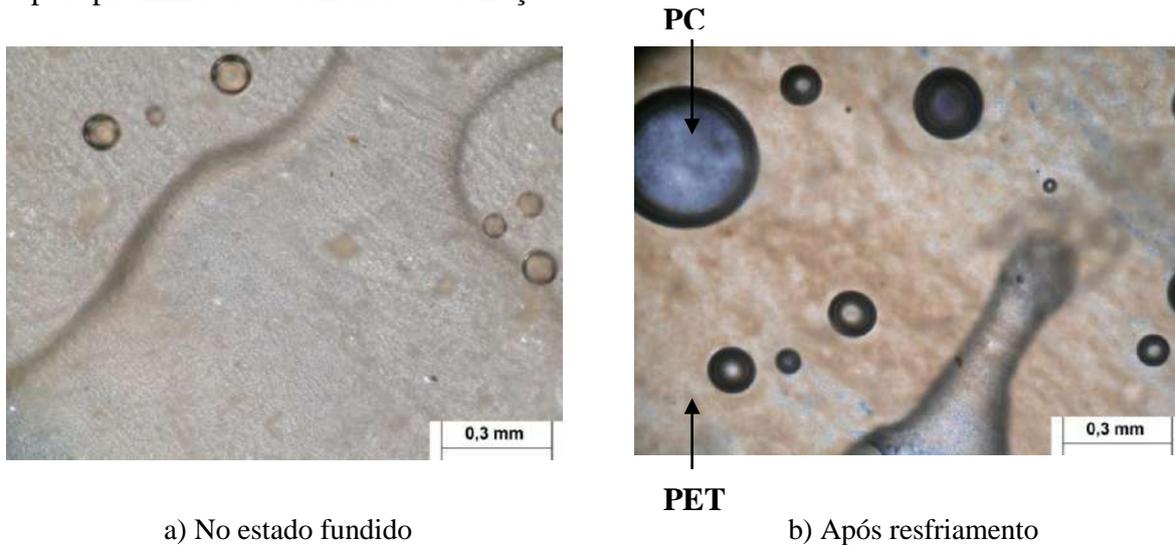


Figura IV.11. Fotomicrografia da mistura PET/PC não catalisada

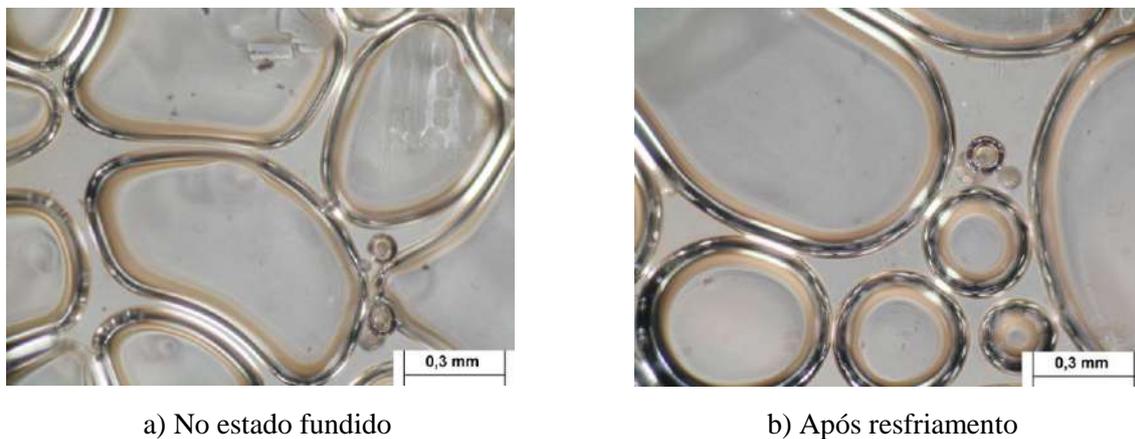


Figura IV.12. Fotomicrografia da mistura PET/PC catalisada com 500 ppm de AcPb

O que se observa é que, na mistura PET/PC catalisada há duas fases indistintas: uma rica em PET e outra rica em PC. A interface entre as fases pode ser associada ao copolímero formado pelas reações de troca entre PET e PC. Nesta configuração, a

matriz e a fase dispersa parecem ter índice de refração bem próximos- Índices de Refração em torno de 1,5 e 1,6 . Realmente, o índice de refração do PET, por ser próximo ao do PC, fato que poderia bem justificar a semelhança entre as fases. Além disso, as reações de transesterificação poderiam ter acarretado alteração tanto no Índice de refração da matriz quanto da fase dispersa, aproximando-os.

IV.2.5. Análise por Difratomia de Raios-x a alto ângulo (WAXD)

A partir da análise por Difratomia de Raios-x a alto ângulo (WAXD) (Figura IV.13), pôde-se observar que as misturas apresentaram as três reflexões cristalinas características de PET em ângulos de Bragg a 25,9°, 17,2° e 14,3°, representando os planos cristalográficos (010) e (001), e (100), indicando pouca influência do PC na organização cristalina do PET. Isto poderia indicar que houve a formação de copolímero em bloco.

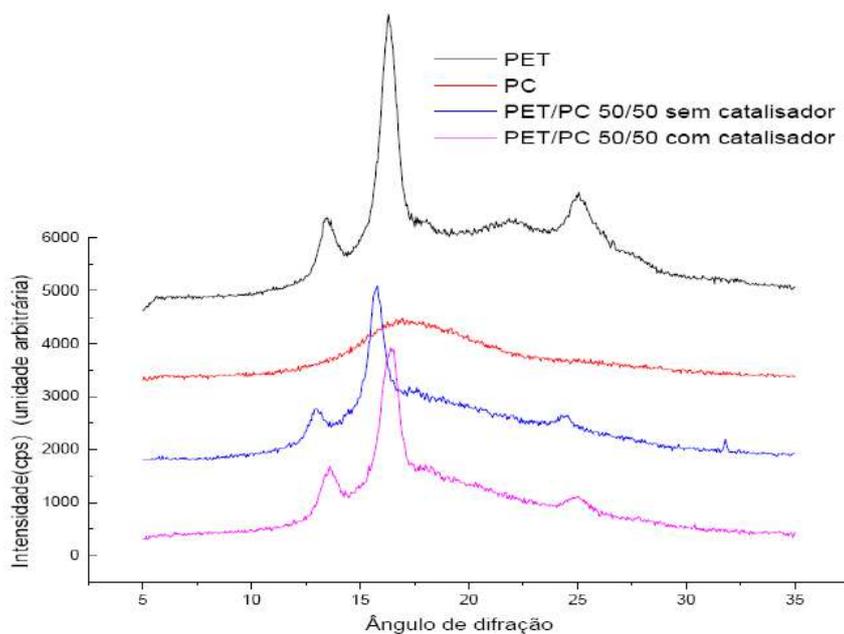


Figura IV.13. Difratomogramas de WAXD de PET , do PC e das misturas

Tabela IV.4. Tabela de ângulo de difração 2θ e distância interplanar dos materiais

Amostras	Plano (001)		Plano (010)		Plano (100)	
	2θ (°)	D(Å)	2θ (°)	D(Å)	2θ (°)	D(Å)
PET	25,9	3,44	17,2	5,15	14,3	6,18
PC	-	-	-	-	-	-
PET/PC s/cat	24,5	3,64	15,7	5,60	12,9	6,87
PET/PC c/cat	24,9	3,57	16,4	5,40	13,5	6,55

A difratometria de raios-X a altos ângulos (WAXD) sinalizou que nas condições de processamento utilizadas não houve alteração da organização cristalina do PET, indicando que não ocorreu a formação de copolímero aleatório. Isto também poderia indicar que a reação de transesterificação não foi significativa. A Tabela IV.5 corrobora essa interpretação.

IV.2.6. Análise do Índice de fluidez (MFR)

Os resultados de índice de fluidez no estado fundido (MFR) (Tabela IV.5) indicaram que houve degradação acentuada da massa molar dos homopolímeros na presença do catalisador acetato de chumbo. Foi verificado que quanto maior o teor de catalisador na mistura maior foi o valor de MFR, confirmando sua ação degradativa.

Tabela IV.5. Medidas de MFR e IV para PET, PC e misturas

PET puro	MFR= 74,9 g/10min IV= 0,624 dL/ g
PC puro	MFR= 10,67 g/10min IV= 1,126 dL/ g

PET/PC s/ cat	MFR= 121,6 g/10min IV= 0,552 dL/ g
PET/PC 500ppm cat	MFR= 232,6 g/10min IV= 0,152 dL/ g
PET/PC 1000ppm cat	MFR= 303,9 g/10min IV= 0,326 dL/ g

Vale lembrar que os valores tabelados para MFR e Índice de Viscosidade (IV) são a média de três medidas.

IV.3. Avaliação dos produtos da mistura reativa de PET/PC catalisada por acetilacetonato de cobalto II e acetato de zinco

As únicas análises realizadas para utilização concomitante e em separado dos catalisadores acetilacetonato de cobalto II e acetato de zinco na mistura PET/PC foram a análise espectroscópica no infravermelho (FTIR), Microscopia Óptica (MO) e medida de índice de fluidez (MFI), a fim de avaliar a influência desses catalisadores nas reações preponderantes entre as cadeias de PET e PC, e a estrutura das fases nas misturas catalisadas e não catalisadas. Não foram observados resultados favoráveis, motivo pelo qual o estudo foi interrompido, não tendo sido realizadas análises posteriores.

IV.3.1. Análise espectroscópica no infravermelho (FT-IR)

A análise espectroscópica no infravermelho (FT-IR) não apresentou resultados conclusivos quanto às misturas, pela ausência de novos picos de absorção no IV. O que se pode concluir é que as cadeias de PET e PC sofrem quebra contínua e perda de massa molar, fator que se reflete em manutenção das mesmas bandas de absorções no IV com menor intensidade de pico, ou absorbância. As reações de quebra e troca entre as cadeias são reversíveis, ou seja, o copolímero é até formado, mas reage novamente com as cadeias de PET e PC, formando um ciclo. Por fim, não há troca entre as cadeias de

PET e PC, o que explica a ausência de novas ligações químicas nos produtos das misturas. As bandas de absorção características de PET e PC são mantidas nos produtos das misturas. Novas bandas não foram observadas, ou possuem intensidade abaixo do limite de detecção da técnica.

As Figuras IV.14 a IV.16 mostram os espectros no infravermelho para as misturas PET/PC, utilizando os catalisadores de Co II e de Zn.

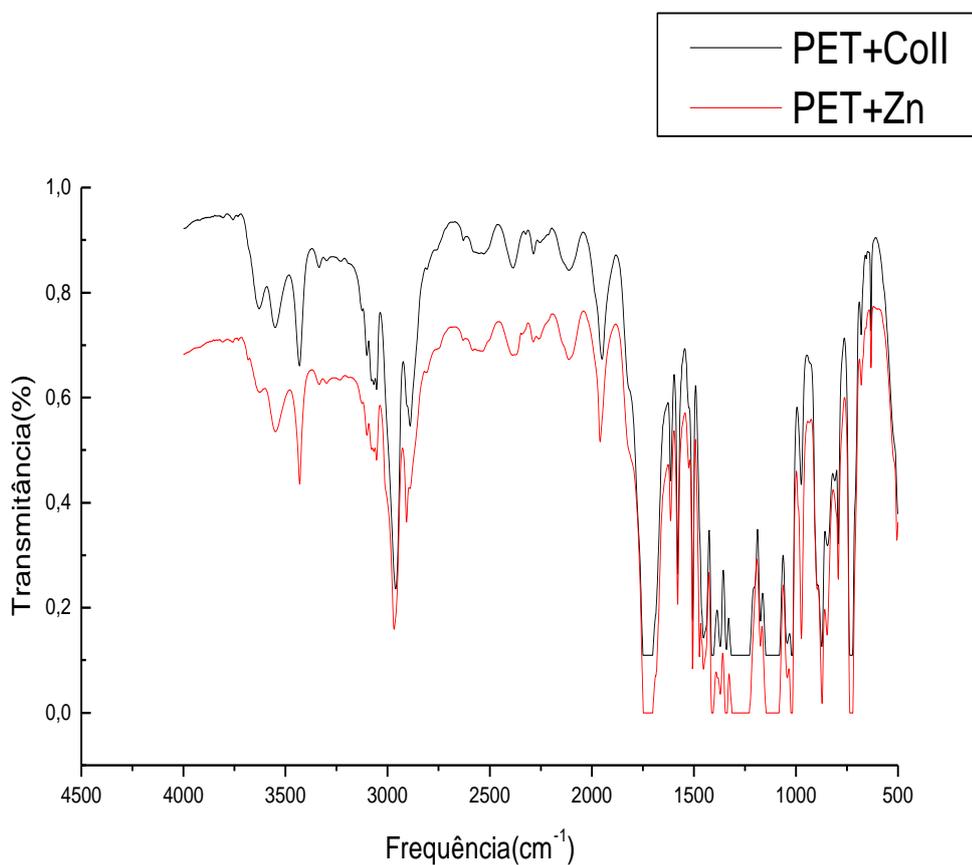


Figura IV.14. Espectro no IV do PET catalisado por sal de Zn e CoII

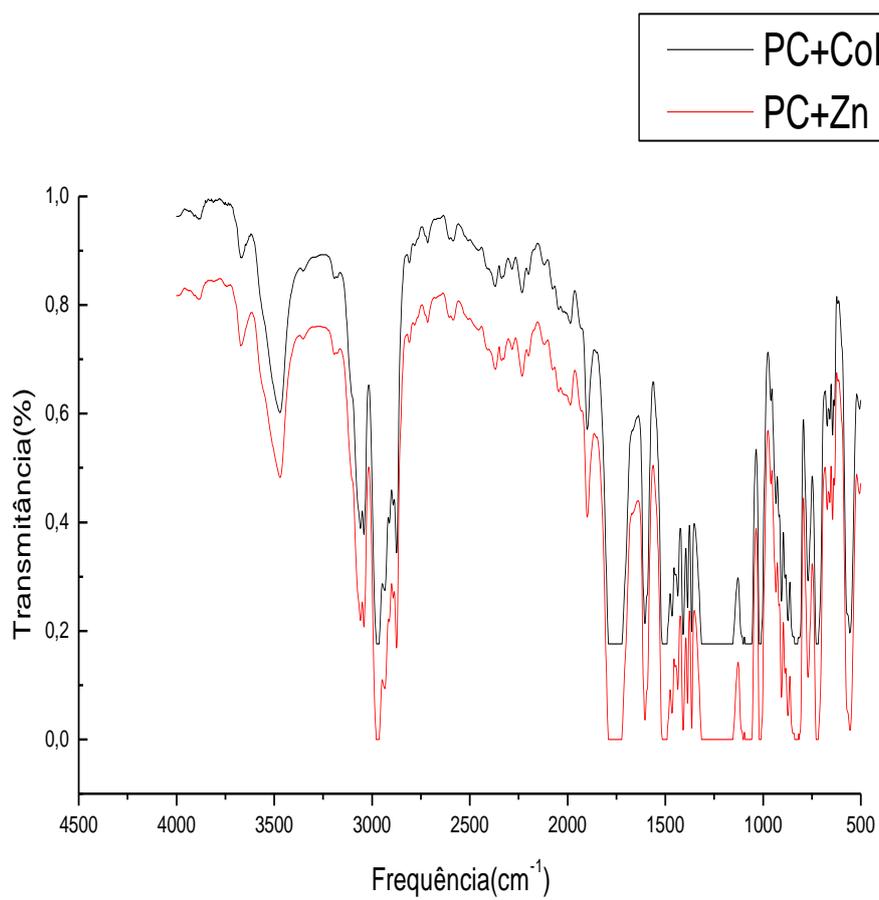


Figura IV.15. Espectro no IV do PC catalisado por sal de Zn e Co II

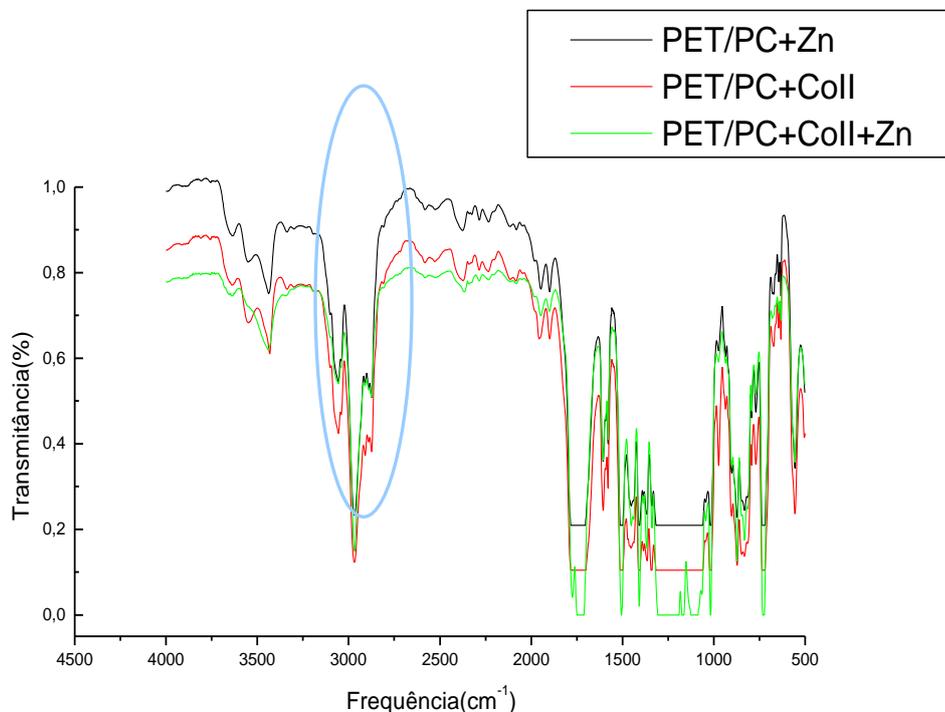


Figura IV.16. Espectro no IV da mistura PET/PC catalisada por Zn, CoII e utilizando Zn e CoII concomitantemente

Pela análise comparativa entre os espectros, o estudo do efeito da aplicação concomitante dos catalisadores de Co II e Zn à mistura PET e PC revela que não houve diferença na influência de cada um desses catalisadores nos produtos das misturas, senão na extensão das reações favorecidas e, portanto, na intensidade das bandas de absorção dos produtos destas.

As reações de troca entre o PET e o PC que ocorreram durante o processamento aparentam ser as mesmas. No entanto, diferentemente dos espectros relativos à análise do efeito do catalisador de chumbo no produto das misturas, esses novos espectros apresentam bandas acentuadas em torno de 3000cm^{-1} , relativo aos grupamentos C-H e CH_2 , ou seja, das cadeias carbônicas.

IV..3.2. Análise por Microscopia Óptica (MO)

A estrutura microscópica para o sistema PET/PC é do tipo matriz-gota. Para PET e PC, há uma fase dominante- matriz- com outra fase dispersa, que é indistinta. Os resultados para os catalisadores de zinco e cobalto foram similares àqueles com catalisador de chumbo, pois na análise de estrutura de fases, o que se verifica é a matriz, que corresponde ao PET, cristalina, e PC como a fase dispersa, sendo evidenciada a separação de fases para a mistura não-catalisada (Figuras IV.17 a IV.22).



a) no estado fundido

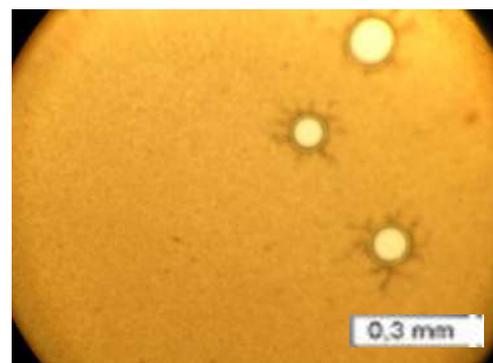


b) após resfriamento

Figura IV.17. Fotomicrografia óptica do PET sem catalisador

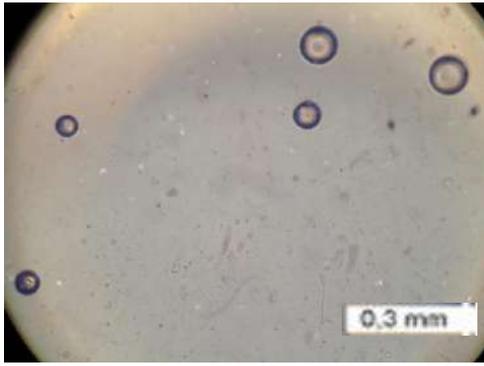


a) no estado fundido

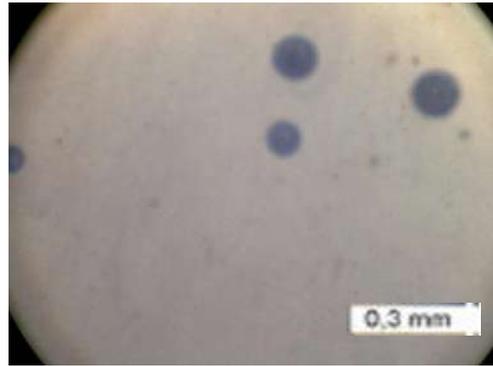


b) após resfriamento

Figura IV.18. Fotomicrografia óptica do PET catalisado por sal de zinco



a) no estado fundido

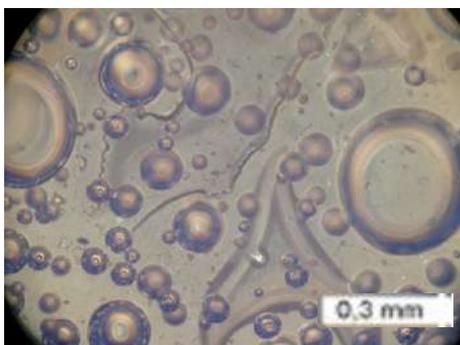


b) após resfriamento

Figura IV.19. Fotomicrografia óptica do PET catalisado por sal de Co II



Figura IV.20. Fotomicrografia óptica do PC no estado fundido

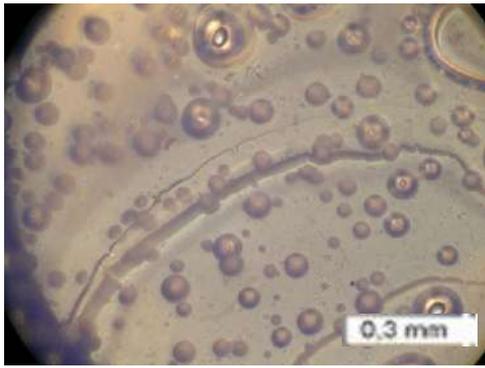


a) no estado fundido

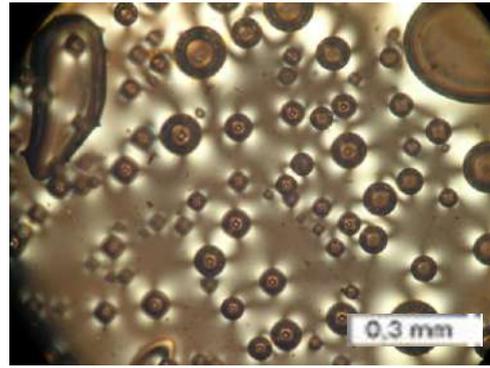


b) após resfriamento

Figura IV.21. Fotomicrografia óptica do PC catalisado por sal de zinco



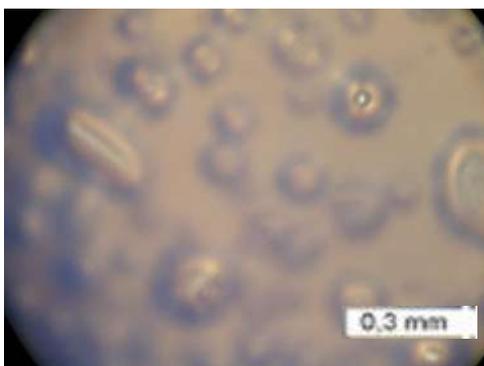
a) no estado fundido



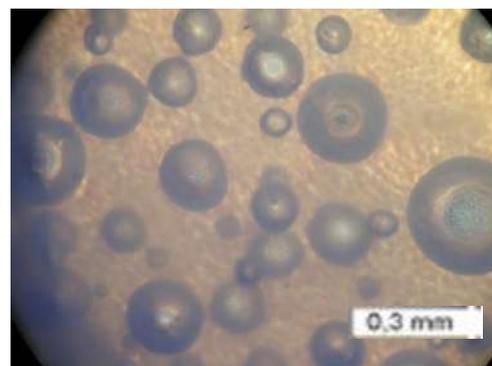
b) após resfriamento

Figura IV.22. Fotomicrografia óptica do PC catalisado por sal de Co II

Para as misturas catalisadas, há também duas fases, porém torna-se difícil a identificação da matriz e da fase dispersa, justificada pela proximidade dos índices de refração. Observa-se, da mesma forma, para as misturas PET/PC catalisadas, duas fases indistintas: uma rica em PET e outra rica em PC. A interface entre as fases pode ser associada ao copolímero formado pelas reações de troca entre PET e PC (Figuras IV.23 a IV.25).

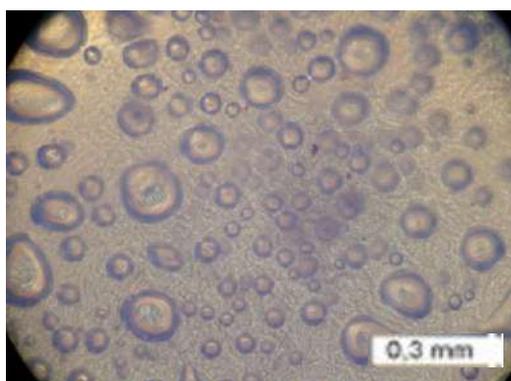


a) no estado fundido

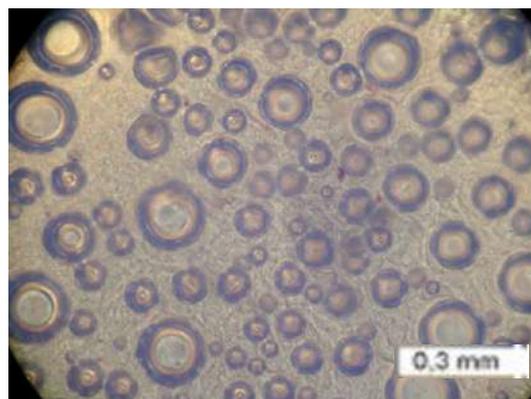


b) após resfriamento

Figura IV.23. Fotomicrografia óptica do PET/PC catalisado por sal de zinco

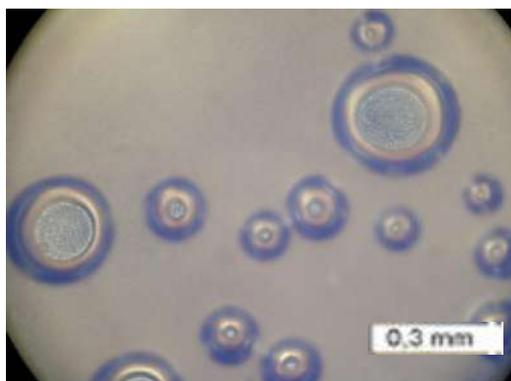


a) no estado fundido

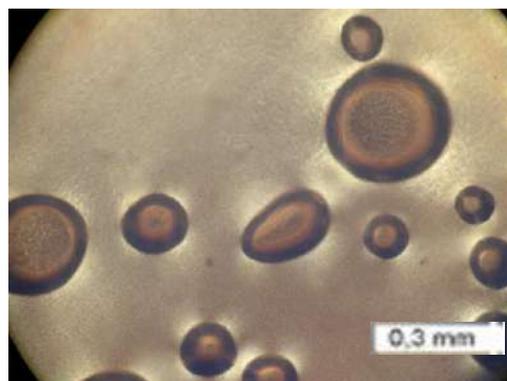


b) após resfriamento

Figura IV.24. Fotomicrografia óptica da mistura PET/PC catalisado por sal de Co II



a) no estado fundido



b) após resfriamento

Figura IV.25. Fotomicrografia óptica da mistura PET/PC catalisado por sal de Zinco e CoII

IV..3.3. Análise do Índice de Fluidez (MFI)

Os resultados de índice de fluidez no estado fundido (MFR) indicaram que houve degradação acentuada dos homopolímeros na presença do catalisador, ou diminuição da massa molar destes, refletindo em aumento de índice de fluidez – ou decréscimo de viscosidade. Ou seja, resultados similares para os três catalisadores, sinalizando ação degradativa. O mesmo efeito degradativo dos catalisadores é observado para misturas

catalisadas por ambos catalisadores, acetilacetonato de cobalto e acetato de zinco. No entanto, houve ligeiro aumento de massa molar no caso das misturas catalisadas por acetato de zinco e por acetilacetonato de cobalto II, fato que se observa por uma pequena diminuição do MFR. (Tabela IV.6).

Tabela IV.6. Medidas de MFR e Índice de Viscosidade (IV) para PET, PC e misturas

PET puro	MFR= 74,9 ± 0,9 g/10min
	IV= 0,624 dL/ g
PET + cat Zn	MFR= 360,4 ± 1,2 g/10min
	IV= 0,423 dL/ g
PET + cat CoII	MFR= 302,4 ± 0,8 g/10min
	IV= 0,530 dL/ g
PC puro	MFR= 10,8 ± 0,8 g/10min
	IV= 1,126 dL/ g
PC + cat Zn	MFR= 58,00 ± 0,4 g/10min
	IV= 0,326 dL/ g
PC + cat CoII	MFR= 14,80 ± 0,1 g/10min
	IV= 0,400 dL/ g
PET/ PC s/ cat	MFR= 121,6 ± 0,8 g/10min
	IV= 0,552 dL/ g
PET/PC + cat Zn	MFR= 102,5 ± 1,0 g/10min
	IV= 0,576 dL/ g
PET/PC + cat CoII	MFR= 83,26 ± 0,6 g/10min
	IV= 0,486 dL/ g
PET/PC + cat CoII e cat Zn	MFR= 190,08± 1,1 g/10min
	IV= 0,497 dL/ g

Valores tabelados para MFR e IV foram obtidos como a média de três medidas, conforme a análise para catalisador de chumbo.

Capítulo V. Conclusões

Os resultados apresentados pelas técnicas de TGA, DSC, FTIR, WAXD, MO e MFI indicam que a adição de catalisador promove alterações nas características térmicas, reológicas e morfológicas dos homopolímeros, quando aplicados em mistura no estado fundido, sem e com a presença de catalisador. Para tanto, pode-se concluir que as mudanças na morfologia do PET, tornando-o menos cristalino nas misturas, e a diminuição da massa molar tenham sido os fatores mais determinantes nas características das misturas.

O efeito do catalisador – para os três catalisadores testados - e as condições de processamento avaliadas conduzem à degradação dos materiais, principalmente no PET, foi comprovada pelos resultados de índice de fluidez no estado fundido (MFR), que indicaram que há degradação acentuada da massa molar dos homopolímeros na presença do catalisador, embora tenha sido possível comprovar que os três intensificaram as reações de transesterificação. Foi também verificado que quanto maior o teor de catalisador na mistura maior foi o valor de MFR, confirmando sua ação degradativa. Nota-se que ocorre uma amorfização do PET oriundo da ocorrência de reações de troca durante o processamento.

A análise integrada dos resultados permite concluir também que o mecanismo de alcoólise e acidólise prevaleceu no presente estudo para as misturas não catalisadas, gerando estruturas do tipo éter aromático –alifático e alifático-alifático. A extensão de reação de troca entre as cadeias foi limitada, porém foi maior para as misturas catalisadas. O que se conclui é que há um processo contínuo de formação e de cisão das novas ligações químicas do tipo éster nos copolímeros, o que torna difícil a sua detecção pela técnica do infravermelho.

Além disso, vale ressaltar que a estrutura química de degradação térmica do PET produz copolímero através da reação de transesterificação entre grupamento ácido terminal do PET e a ligação carbonato do PC. Na análise espectroscópica na região do infravermelho das misturas, foi verificado que os espectros dos produtos obtidos apresentaram as mesmas absorções observadas para os homopolímeros. A não detecção de novas absorções pode ser atribuída a um processo contínuo de formação e cisão das

novas ligações, e que tais mudanças estruturais encontram-se abaixo do limite de sensibilidade da técnica.

A difratometria de raios-X a alto ângulo (WAXD) indicou que nas condições de processamento utilizadas não houve alteração da organização cristalina do PET, indicando que não ocorreu a formação de copolímero aleatório. Isto também poderia indicar que a reação de transesterificação não é aparentemente significativa, corroborando novamente a teoria de processo contínuo de formação e cisão de novas ligações químicas.

Capítulo VI. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Utilizar outro PC de peso molecular mais elevado visando observar o seu comportamento nas misturas PET/PC com e sem catalisador;
- Testar as propriedades mecânicas da blenda reativa PET/PC estudada;
- Testar outros catalisadores metálicos com propriedade e capacidade reconhecidas de fomentar reações de transesterificação.

Capítulo VII. Referências Bibliográficas

Polímeros – Ciência e Tecnologia, (ABPol) (2006); cap.13. p. 195-201. Campinas.

Abrigo, R.E.R. (2007); **Mistura reativa de PET/PC: efeito da massa molar doPC e do catalisador nas propriedades da mistura**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Orientadores: Luis Cláudio Mendes.

Ahn, T.; Lee, H. (1989); “Miscibility in blends of poly(ethylene terephthalate) and poly(bisphenol-A-carbonate)”; **European Polymer Journal** **25**, 95-98.

Akkapeddi M.K.; Buskirk,B.V.; Mason, C.D.; Chung, S.S.; Swamikannu, X (1995); “Performance blends based on recycled polymers”; **Polymer engineering and science** **35**, 72-78.

Ajji, A.; Utracki, L.A. (1996); “Interphase and compatibilization of polymer blends”; **Polymer Engennering and Science** **36**, 1574-1585.

Allen, R.B.; Giles, H.F.; Heuschen, J.M.H.; Wiercinski, R.A.; (1984); “**Acrylic modified composition of polycarbonate and polyethylene terephthalate**”; EP 0 107 048.

American society for testing and materials; ASTM D 1238 MFI ASTM (1994); Standard test method for flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer;

Barlow,J.W.; Paul,D.R. (1981); “Polymer blends and alloys- A review of selected considerations”; **Polymer engineering and science** **21**, 985-995.

Bigg, D.M.; Bradberg, P.L.. (1986); **Identification of major developments in polymer blends/alloy: Methods for preparing polymer blends/alloys**; Volume 2, editado por Battelle columbs division 505 king avenue columbs, ohio 43201.

Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G., **Encyclopedia of polymer science and engineering**, editado por Johnh Wiley & Sons, USA, Vol.12, 398-461.

Book of ASTM Standards, (1981); **American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, D 297-81.

Calvert, P. D. & Ryan, T. G. (1984); *Polymer* **25**, p.921.

Fiorini, M.; Pilati, F.; Berti, C.; Toselli, M.; Ignatov, V. (1997); "Reactive blending of poly(ethylene terephthalate) and bisphenol –A polycarbonate: effect of various catalyts and mixing time on the extent of exchange reactions"; **Polymer** 38, 413-419.

Fraisse, F.; Verney, V.; Commereuc, S.; Obadal, M. (2005); "Recycling of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends"; **Polymer degradation and stability** **90**, 250-255.

Frounchi, M.; Mehrabzadch, M.; Mohseni, S. (2002); "Phase morphology of polyblends of amorphous polycarbonate and semi-crystalline polyethylene terephthalate"; **Iranian Polymer Journal** 11, 151-157.

Garcia, M.; Eguizabal, J.I.; Nazabal, J. (2001); "Effects of mixing time on phase structure and Mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/ polycarbonate blends"; **Journal of Applied Polymer Science** 81, 121-127.

Guessoum, M.; Haddaoui, N. (2006); "Influence of the addition of Tetrabutyl Orthotitanate on the Rheological, Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Polycarbonate/ Poly(Ethylene terephthalate) Blends"; **International journal of Polymeric Materials** 55, 715-732.

Giornes, A. M. (2006); ” **Efeitos dos complexos de cobalto e processamento nas reações de troca em misturas reativas PET/PC**”; Tese de doutorado; Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal de Rio de Janeiro, 2006.

Gorni, A.A (2000); **Dossiê PET. Breve Resumo sobre esta Versátil Resina – Plástico Industrial**, pág. 48-61.

Hanrahan, B.D.; Angeli, S.R.; Runt, J. (1986); “Miscibility and melting in poly(ethylene terephthalate)/poly(bisphenol-A-Carbonate) blends”; **Polymer bulletin 15**, 455-463.

Hoffman, J. D. & Weeks, J. J. (1962).; J. Research Natl. Bur. Standards **66-A**, p.13.

Ignatov, V.; Pilati, F.; Tartari, V.; Pippa, R.; Scapin, Fiorini, M. (1997); “PET/PC blends and copolymers by one-step extrusion: 2. Influence of the initial polymer composition and type of catalyst”; **Polymer 38**, 201-205.

Keith, H. D. & Padden Jr, F. J. (1964); J. Appl. Phys. **35**, p.1270.

Kil, S.B.; Augros, Y.; Leterrier, Y.; Manson, J.A.; Christel, A.; Borer, C. (2003); “Rheological Properties of Hyperbranched Polymer/Poly(ethylene terephthalate) Reactive Blends”; **Polymer Engineering and Science 43**, 329-343.

Kong, Y.; Hay, J.N. (2002); “Miscibility and crystallisation behaviour of poly(ethylene terephthalate/polycarbonate) blends”; **Polymer 43**, 1805-1811.

Liao, Z-L.; Chang, F-CH.; (1994); “Mechanical Properties of the Rubber- Toughened polymer blends of polycarbonate (PC) and poly(ethylene terephthalate) (PET)”; **Journal of Applied Polymer Science 52**, 1115-1127.

Licciardello, A.; Auditore, A.; Puglisi, C. (2003); “Surface evolution of polycarbonate/polyethylene terephthalate blends induced by thermal treatments”; **Applied Surface Science 203**, 556-560

Lucas, E.F. ; Soares, B.G. ; Monteiro, E.E.C. (2001); **Caracterização de Polímeros**,

e-Papers, Rio de Janeiro.

Mano, E. B. & Mendes, L.C. ,(1999); “Introdução a polímeros” São Paulo; Edgard Blucher.

Ma, D.; Zhang, G.; He, Y.; Ma J.; Luo, X. (1999); ”**Compatibilizing effect of transesterification product between components in bisphenol-A polycarbonate/poly(ethylene terephthalate blend**“, J. Appl. Polym. Sci. 37, 2960-2972.

Marchese, P.; Celli, A.; Fiorini, M. (2002); “Influence of the activity of transesterification catalysts on the phase behaviour of PC-PET blends”, **Macromol, Chem. Phys.** 203, 695-704.

Marchese, P.; Celli, A.; Fiorini, M.; Gabaldi, M. (2003); “Effects of annealing on crystallinity and phase behaviour of PET/PC block copolymers”; **European Polymer Journal** 39, 1081-1089.

Marchese, P.; Celli, A.; Fiorini, M. (2004); “Relationships between the molecular architecture, crystallization capacity, and miscibility in poly(butylene terephthalate)/polycarbonate blends: A comparison with poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends”; **Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics** 42, 2821-2832.

Mark, H.F., Bikales, N.M., Overberger, C.G., Menges, G. (1988); “Polyester thermoplastics”; **Encyclopedia of polymer science and engineering**, editado por editado por Johnh Wiley & Sons, USA, vol.12, 217-256.

Martuscelli, E.; Silvestre, C. & Abate, G. (1982); **Polymer** 23, p.229.

McNeill, I.C.; Rincon, A. (1991); "Degradation Studies of Some Polyesters and Polycarbonates-8. Bisphenol A polycarbonate"; **Polymer Degradation and Stability** 31, 163-180.

Nagai, T.; Kimisuka, Y.; Nito, K.; Seto, J. (1992); "Melt Viscosity and Flow Birefringence of Polycarbonate"; **Journal of Applied Polymer Science** 44, 1171-1177.

Página do Google <<http://profemanoel.googlepages.com/POLMEROS.doc>>, acessada em 07/10/10.

Paul, D.R.; Barlow, J.W.; Heskkula, H. (1988); "Polymer blends"; In: Mark, H. M.;

Pereira, P. S. (2006); "Misturas reativas PET/PC: efeito da concentração do complexo de cobalto e do tempo de mistura" Dissertação de mestrado; Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal de Rio de Janeiro.

Pipa, R.; Ignatov, V.; Moro, A.; Tartari, V.; Carraro, C.; Salvadori, A.; Berti, C.; Pilati, F.; (1995); "**Process for the preparation of compatible thermoplastic compositions from polyesters and polycarbonates**"; EP 0 684 285.

Pilati, F.; Marianucci, E.; Berti, C. (1985); "**Study of the reactions occurring during melt mixing of poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate**", J. Appl. Polym. Sci. 30, 1267-1275.

Porter, R.S; Wang, L.H. (1992); "Compatibility and transesterification in binary polymer blends"; **Polymer** 33, 2019-2030.

Robinson, A.M.; Haworth, B.; Birley, A.W. (1996); "Elongational rheometry of polyethylene terephthalate/bisphenol-A polycarbonate blends"; **European Polymer Journal** 32, 1061-1066.

Romão, W. et al. (2009); **PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem** - Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, p. 121-132.

Rudolf, P; Kurt, H; Heinz, H. (1999); “Polyester/polycarbonate blends having enhanced properties”; **US 99/5859073**.

Samios, C.K.; Kalfoglou, N.K. (2000); “Compatibility characterization of polycarbonate/copolyester blends”, *Polymer* 41, 5759-5767.

Sánchez Mora, J. (2003); **Comportamiento Térmico y Mecánico del Poli (Etilén Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol – A**. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona.

Souad, M.; Mohamed, J.; Carrot, C. (2006); “Recycling poly(ethylene terephthalate) wastes: Properties of poly(ethylene terephthalate)/ polycarbonate blends and the effect of a transesterification catalyst” **Polymer Engineering and Science** 46, 1378-1386.

Souza, P.P.; Silva, G.G. ; Amaral, L.O.F. (2004); **Transição vítrea: Uma abordagem para o Ensino Médio**, n 20, p. 21-25.

Surendra, A.; Phillip, B.; William, S.; (1980); “**Transparent sheets and containers formed from polycarbonate-polyester blends and formation thereof**”; US 4,230,656.

Suzuki, H.;Tanaka,N. (1988);”Miscibility and transesterification in bisphenol A polycarbonate/ poly(ethylene terephthalate) blends”; **Polymer** 30,1287-1297.

Tang, X.; Guo, W.; Yin, G.; Li, B.; Wu Ch. (2007); “Morphology and Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Polycarbonate Alloy Toughened with Different Kinds of Elastomers”; **Polymer Bulletin** 58, 479-488.

Utracki, L. A. (1989); "Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology", Hanser Publishers, Munich, p.55.

Wellen,R.M.R. and Rabello,M.S. (2007); Redução Da Velocidade De Cristalização a Frio Do PET Na Presença De Poliestireno. **Polímeros: Ciências e tecnologia**, XVII.

Wu, J.; Xue, P. (2000); "Effect of blending sequence on the morphology and impact toughness of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends"; **Polymer Engineering and Science** v. 40, n. 3, p. 786-797.

Zhang, J.W. Ma, B.X. Cui, X.L. Luo, D.Z. Ma (2001); "**Compatibilizing Effect of Transesterification Copolymers on Bisphenol-A Polycarbonate/Poly(ethylene terephthalate) Blends**", Macromol. Chem. Phys. 5, 604-613.

Zhang, Z.; Xie, Y.; Ma, D. (2001); "**Relationship between miscibility and chemical structures in reactive blending of poly(bisphenol A carbonate) and poly(ethylene terephthalate)**", Eur. Polym. J. 37, 1961-1966.

Zheng, W.G.; Wan, Z.H.; Qi, Z.N. (1993); "N.m.r. studies on the transesterification of polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blends"; **Polymer** 34, 4982-4985.