

# **Misturas reativas PET/PC: efeito da concentração do complexo de cobalto e do tempo de mistura**

Patricia Soares da Costa Pereira

Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação do Professor Luis Cláudio Mendes.

Rio de Janeiro

2006

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Dissertação de Mestrado:**

Misturas reativas PET/PC: efeito da concentração do complexo de cobalto e do tempo de mistura.

**Autor:** Patricia Soares da Costa Pereira

**Orientador:** Luis Cláudio Mendes

**Data da defesa:** 07 de julho de 2006

**Aprovada por:**

---

Professor Luis Cláudio Mendes, DSc - Orientador  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano -IMA / UFRJ  
Orientador/Presidente da Banca Examinadora

---

Professora Élen Beatriz A. V. Pacheco, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano -IMA / UFRJ

---

Professora Maria Inês Bruno Tavares, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano -IMA / UFRJ

---

Professora Valéria Dutra Ramos, DSc  
Instituto Politécnico do Rio de Janeiro - IPRJ / UERJ

Rio de Janeiro  
2006

**FICHA CATALOGRÁFICA**

Pereira, Patricia Soares da Costa.

Misturas reativas PET/PC: efeito da concentração do complexo de cobalto e do tempo de mistura / Patricia Soares da Costa Pereira – Rio de Janeiro, 2006.  
xvi, 86 f.: il.

Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2006.

Orientador: Luis Cláudio Mendes

1. Poli(tereftalato de etileno). 2. Policarbonato. 3. Catalisador de Cobalto. 4. Transesterificação. 5. Polímeros. I. Mendes, Luis Claudio (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. IV. Título.

Esta Tese de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro, com apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Dedico este passo importante na minha carreira ao meu marido Eduardo, pelo apoio e compreensão em todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me dar uma vida cheia de saúde e felicidades;

Agradeço ao meu orientador Luis Cláudio Mendes pelo apoio, paciência, estímulo e inteira dedicação neste trabalho;

Agradeço ao amor da minha vida, meu marido Eduardo, pela paciência nos momentos de *stress*, pela ajuda e palavras de conforto nos momentos de desânimo;

Agradeço ao meu pai e à minha mãe por toda a educação e amor depositados em mim;

Agradeço as minhas amadas irmãs que de perto ou de longe sempre me incentivaram;

Agradeço ao meu cunhado Paulo César pela ajuda na formatação final da apresentação desta Tese;

Agradeço as amigas Lys Sirelli, Renata Mayer e Viviane Escócio por todos os momentos e por terem tornado os dias de trabalho mais amenos e divertidos;

Agradeço a Elaine Vidal e Paula Miranda pelo ensinamento do programa Mestre C;

Agradeço a toda equipe do CBP –Biblioteca do IMA-UFRJ;

Agradeço ao Carlos Roberto M. Lima, aluno de iniciação científica, pela ajuda na parte experimental.

Agradeço a técnica do LAPSER, Luciana Pires Fortes pela ajuda nas análises e total apoio no laboratório;

Agradeço ao Arceu Pedro Filho, pela ajuda no processamento do meu material;

Agradeço ao Jairo Rocha, pelo apoio nos laboratórios de tecnologia;

Agradeço à amiga Lys Sirelli pela realização das análises de WAXS e por toda ajuda durante a realização desta Tese;

Agradeço à amiga Viviane Gonzáles pela ajuda para a realização das análises de impacto instrumentado;

Agradeço à Beatriz de Souza Chagas pela realização das análises de microscopia ótica;

Agradeço ao Leonardo D Ângelo pela realização das análises de SEC e pelo apoio no laboratório;

Agradeço ao Eduardo Miguez pela realização das análises de NMR;

Agradeço a Márcia Regina Benzi pela realização das análises de FTIR;

Agradeço a Léa Maria de Almeida e Bárbara pela realização das análises de DSC;

Agradeço ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano e à Universidade Federal do Rio de Janeiro pela oportunidade de realização do Mestrado.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta Tese.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa.



Resumo da Tese apresentada no Instituto de Macromoléculas Professora Heloísa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

### **Misturas reativas PET/PC: Efeito da concentração do complexo de cobalto e do tempo de mistura**

Patricia Soares da Costa Pereira

Orientador: Luis Cláudio Mendes

O efeito do tempo de processamento e da concentração do complexo de acetilacetato de cobalto III na mistura reativa de PET/PC (50/50) foram investigados. A mistura foi preparada em um misturador interno a 270°C, 60rpm em tempos variados (5-20 minutos) e concentrações variadas (0,00625-0,075 g%) de catalisador. Através da calorimetria de varredura diferencial (DSC), a maioria dos sistemas mostrou duas temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) próxima as dos homopolímeros, sugerindo miscibilidade parcial, independente do tempo e da concentração de complexo. Somente em altas concentrações (0,075 g%) de catalisador foi encontrado um único valor de  $T_g$ , indicando uma miscibilidade total do sistema. Em todos os casos, tanto a temperatura de fusão ( $T_m$ ) quanto a temperatura de cristalização no resfriamento ( $T_{cc}$ ) reduziram progressivamente com o aumento do tempo de processamento e/ou do teor de complexo. O grau de cristalinidade diminuiu em todas as misturas. A curva termogravimétrica (TG) das misturas apresentou dois decaimentos sugerindo a presença de duas fases: uma rica em PET e a outra rica em PC. Usando microscopia ótica (OM), verificou-se que as misturas foram homogêneas no estado fundido e pode ser visto bolhas de gás entre as lamínas, indicando que a reação prossegue. Os dados obtidos por difração de raios-X a altos ângulos (WAXS) corroboram com os resultados encontrados pelo DSC. A ressonância magnética nuclear de carbono-13 ( $^{13}\text{C}$  NMR) evidenciou o aparecimento do novo deslocamento químico relacionados à formação da nova estrutura química, éter aromático - alifático. Além disso, foi observada a intensificação dos deslocamentos químicos relatados para a formação de dietileno glicol (DEG), na cadeia de PET. A reação de troca foi limitada

pela formação do éter. A resistência a tração e ao impacto não mostraram mudanças significativa, considerando o alto tempo de processamento e a concentração de catalisador.

Abstract of Dissertation presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Master in Science (MSc), Science and Technology of Polymers.

**REACTIVE POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) (PET) AND  
POLYCARBONATE (PC) BLENDS: COBALT COMPLEXE EFFECTS IN  
CONCENTRATION AND MIXING TIME.**

Patricia Soares da Costa Pereira

Orientador: Luis Cláudio Mendes

The effects of processing time and concentration of cobalt acetylacetonate III complex in reactive blending of poly (ethylene terephthalate) / polycarbonate (PET/PC) were investigated. The blend was prepared in an internal mixer at 270°C, 60rpm, in different processing times (5-20 minutes) and different catalyst concentrations (0,00625 - 0,075 wt%). By differential scanning calorimetry (DSC), most of the system showed two glass transition temperatures ( $T_{g's}$ ) closed to each homopolymers, suggesting partial miscibility, independent of the time and complex's concentration. Only at high concentration (0,075 wt %) of catalyst it was found a unique  $T_g$ , indicating a totally miscible system. In all cases, both melting temperature  $T_m$  and cold crystallization ( $T_{cc}$ ) were progressively reduced with increasing of processing time and complex content. The crystallinity degree has decreased in all blends. The thermogravimetric analysis (TGA) curve of the blends presented two decays suggesting the presence of two phases: one rich PET and other rich in PC. Using optical microscopy (OM) it was noticed that the blends were homogeneous in the molten state and could be seen gas bubbles trapped between the glass plates. The wide angle x-ray scattering (WAXS) data corroborated the DSC findings. The 13-carbono nuclear magnetic resonance ( $^{13}C$  NMR) showed the appearance of a new chemical structure, aromatic-aliphatic ether. In addition, it was observed the intensification of chemical shift related to the formation diethylene glycol (DEG), in the PET chain. The exchange reaction was limited by the ether formation. The tensile and

impact strength did not have an appreciate change considering both higher time and catalyst concentration.

Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada no seguinte Congresso:

1. V Congresso brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC), Poços de Calda, MG, Brasil, 02 a 05 de abril de 2006, Influência do complexo de cobalto nas propriedades térmicas da mistura de poli(tereftalato de etileno) (PET)/policarbonato (PC)

Este trabalho originou um artigo que será publicado no Journal of Thermal Analysis and Calorimetry: "Influence of cobalt complex on thermal properties of poly (ethylene terephthalate)/polycarbonate (PET/PC) blend".

Parte desta Dissertação de Mestrado será apresentada no seguinte Congresso com trabalho já aceito:

2. Macro 2006 - 41<sup>st</sup> International Symposium on Macromolecules Proceedings, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 16 a 21 de julho de 2006, "Effect of Cobalt Catalyst and Reaction time on reactive blend of Poly(ethylene terephthalate)/Polycarbonate".
3. Macro 2006 - 41<sup>st</sup> International Symposium on Macromolecules Proceedings, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 16 a 21 de julho de 2006, "Infrared Study on Reactive Blend of Poly(ethylene terephthalate)/Polycarbonate".

**SUMÁRIO**

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	01
<b>2. OBJETIVO</b>	04
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	05
3.1 Poli(tereftalato de etileno) (PET)	05
3.2 Policarbonato(PC)	07
3.3 Mistura PET/PC	10
3.3.1 Reações entre o PET e o PC	10
3.3.2 Propriedades da mistura PET/PC	12
3.3.3 Condições de processamento para o preparo de misturas reativas PET/PC	14
3.3.4 Efeito do ligante e catalisadores de transesterificação	17
3.3.5 Caracterização da mistura PET/PC	19
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	23
4.1 Materiais	23
4.2 Equipamentos	24

4.3	Processamento das misturas poliméricas	25
4.3.1	Cálculos de processabilidade	27
4.4	Caracterização dos polímeros e misturas	28
4.4.1	Solubilidade	28
4.4.2	Calorimetria de varredura diferencial (DSC)	28
4.4.3	Análise termogravimétrica (TGA)	29
4.4.4	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho (FTIR )	29
4.4.5	Ressonância magnética nuclear de carbono-13 ( <sup>13</sup> C NMR)	30
4.4.6	Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)	30
4.4.7	Microscopia ótica (OM)	31
4.4.8	Difratometria de raios-x (WAXS)	31
4.4.9	Propriedade mecânica	32
4.4.9.1	Propriedade tênsil	32
4.4.9.2	Propriedade de impacto	33
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>34</b>

5.1 Processabilidade	34
5.2 Solubilidade	37
5.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	39
5.4 Análise termogravimétrica (TGA)	44
5.5 Espectrometria no infravermelho (FT IR)	48
5.5.1 Análise qualitativa das misturas	48
5.5.2 Análise quantitativa das frações solúvel e insolúvel das misturas no FTIR	51
5.6 Ressonância magnética nuclear (NMR)	51
5.7 Cromatografia de exclusão de tamanho (SEC)	58
5.8 Microscopia ótica (OM)	62
5.9 Difractometria de raios-X a alto ângulo	66
5.10 Propriedade tênsil	69
5.11 Propriedade de impacto	73
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>76</b>



<b>7. Sugestões</b>	<b>77</b>
<b>8. Referencias</b>	<b>78</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A pesquisa científica sobre misturas poliméricas tem ganho cada vez mais importância devido a sua grande aceitação comercial e a 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, podem ser desenvolvidos uma série de materiais comercialmente úteis.

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 copolímero em bloco e posteriormente em copolímero aleatório. 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).

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 transesterificação 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).

Para se 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 ao solvente. Diante disso, a mistura poli (tereftalato

de etileno) (PET) com policarbonato (PC) tem atraído interesse comercial, pois ambos os polímeros são usados em aplicações de alto desempenho (FRAISE *et al.*, 2005).

O PC é um dos termoplásticos de maior valor no mercado. Apresenta excepcional resistência ao impacto e sua resistência ao solvente pode ser melhorada na mistura com o PET. Apresenta também excelentes resistências térmicas, químicas e mecânicas, porém quando sujeito à reação de hidrólise sofre deterioração das propriedades em função da diminuição do peso 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). O PET é um dos plásticos mais usados na atualidade. É empregado na fabricação de fibras têxteis, na indústria automobilística, no interior de fornos microondas e tem larga utilização na indústria de bebidas carbonatadas. Nos últimos cinco anos o mercado de frascos soprados se estendeu às indústrias de alimentos, cosméticos e farmacêuticos (CHEAH *et al.*, 2003; PORTER *et al.*, 1992).

Misturas de PET/PC são comercialmente disponíveis com os nomes comerciais Xenoy<sup>©</sup> (Ge Plastics) e Makroblend<sup>©</sup> (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 várias aplicações tanto industrial quanto médica, tais como: fabricação de pára-choques de carro, capacetes, tubulações, carcaças de eletrodomésticos, equipamentos de esportes, aplicação médica, interruptores elétricos, telefones celulares, entre outros (BARLOW *et al.*, 1981; BIGG *et al.*, 1986; GODARD *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 tais como:

temperatura, tempo de reação, tipo de processamento, tipo de catalisador, resíduo catalítico, etc. [AHN *et al.*, 1989; HANRAHAN *et al.*, 1986; PAUL *et al.* 1988; RUDOLF *et al.* 1999; WANG *et al.* 1990].

Neste trabalho foi feito um estudo sistemático na mistura PET/PC 50/50, preparada em misturador com câmara fechada a 270°C, 60rpm, variando-se o tempo reacional e a concentração de catalisador de acetilacetato de cobalto. Os efeitos do uso de diferentes parâmetros de processamento sobre a miscibilidade e as propriedades das misturas PET/PC foram avaliados.

## 2. OBJETIVO

A presente Dissertação de Mestrado teve como objetivo investigar as reações químicas entre PC e PET por processamento no estado fundido na ausência e na presença do catalisador acetilacetonato de cobalto III.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Avaliar o efeito de diferentes concentrações de acetilacetonato de cobalto III na mistura PET/PC em 10 minutos a 270°C e 60 rotações a cada minuto de processamento.
- Avaliar o efeito de diferentes tempos de processamento para uma mesma concentração de catalisador acetilacetonato de cobalto III a 270°C e 60 rotações por minuto.
- Elucidar as estruturas químicas dos produtos e a extensão da reação ocorrida durante a mistura.
- Avaliar por meio de métodos físicos, como ressonância magnética nuclear, cromatografia de permeação em gel, calorimetria diferencial de varredura, difração de raios-X a alto ângulo, as mudanças estruturais ocorridas durante a formação de copolímeros contendo unidades de cada homopolímero constituinte da mistura.
- Avaliar a morfologia e as propriedades térmicas das misturas resultantes.
- Investigar as propriedades mecânicas da mistura PET/PC.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são descritos aspectos relativos à obtenção e características de PET e PC, bem como da mistura desses homopolímeros.

#### 3.1 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

O PET é um poliéster aromático cuja estrutura molecular origina-se da reação de policondensação entre as unidades derivadas de ácido tereftálico (TPA) ou de tereftalato de dimetila (DMT), que forma um segmento rígido e composto de etileno glicol (EG), um segmento flexível da unidade repetitiva do polímero. Estas unidades são dispostas em estruturas planares praticamente estendida, como mostra a representação esquemática na Figura 1. Após a reação de policondensação, o PET apresenta-se com peso molecular da ordem de 12.000 a 20.000 (AHN *et al.*, 1989; SARANTÓPOULUS *et al.* 2002).

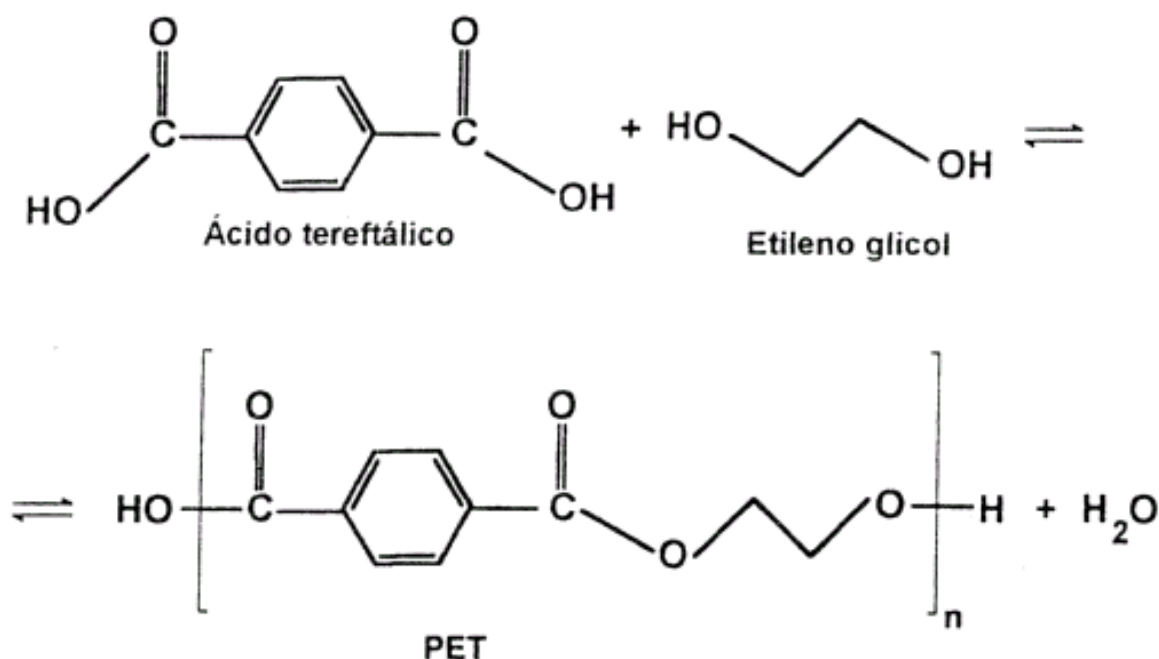


Figura 1- Representação esquemática da reação de obtenção do PET

A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físico-químicos e mecânicas do PET (MARK *et al.*, 1988; MANO EB., 1991)

Tabela 1- Principais propriedades físico-químicos e mecânicos do PET (MARK *et al.* 1988; MANO E.B., 1991)

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

A propriedade de resistência ao impacto do PET pode ser melhorada a partir de misturas com policarbonatos, poliuretanos e copoliésteres elastoméricos. Para se ter peças com maior resistência ao impacto é necessário utilizar PET com peso molecular ponderal médio ( $M_w$ ) de 80.000 e viscosidade intrínseca superior a 0,70 dl/g ( MARK *et al.*, 1988).

O PET é um polímero semicristalino, com baixa velocidade de cristalização, podendo apresentar-se amorfo a temperatura ambiente quando resfriado bruscamente a partir do estado fundido ou cristalino, quando cristalizado por estiramento e/ou tratamento térmico. O aumento significativo no grau de cristalização ocorre quando o material é fisicamente deformado, comportamento esse que ocorre devido ao alinhamento das moléculas na direção da força, conduzindo ao aumento das propriedades mecânicas nessa direção. A velocidade com a qual o material cristaliza esta relacionada com a sua massa molecular e conseqüentemente com a viscosidade do polímero. O aumento da massa molecular proporciona uma diminuição na mobilidade da cadeia de PET e conseqüentemente uma diminuição na velocidade de cristalização. A cristalinidade máxima, usada para aplicações em engenharia não ultrapassa 55%. Para o PET grau injeção é necessária rápida velocidade de cristalização, pois a temperatura do molde deve ser mais baixa para dar as peças alto grau de cristalinidade. Existem outros tipos de PET usados na indústria tais como grau filme

ou grau garrafa, os quais são mais amorfos. No tipo usado para as garrafas de bebidas carbonatadas, o grau de cristalinidade é normalmente em torno de 25% (BANACH *et al.*, 2001; ECHEVARRÍA *et al.*, 1999; JADHAV *et al.*, 1988; MANO E.B., 1991; MISRA *et al.*, 1979; PACHECO E.B.A.V., 1999; SIEGMANN *et al.* 1974).

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 peso molecular ou um monômero. Essa redução de peso molecular causa decréscimo nas propriedades mecânicas tais como resistência tensil, 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 auto-catalítico para este processo. (ECHEVARRÍA *et al.*, 1999; NASCIMENTO, C.R., 1999).

### 3.2 PC

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 passando então a fosfogênio, como mostrado na Figura 2 (NASCIMENTO C.R., 1997).

Devido aos grupos benzênicos estarem diretamente na cadeia principal, a molécula é muito rígida, fazendo com que o Policarbonato tenha uma estrutura amorfa, que implica em uma baixa contração na moldagem (tanto transversal quanto paralela ao fluxo) e transparência. A relativa imobilidade do PC no material sólido é causada pelo empacotamento das cadeias moleculares de tal forma que a distância requerida para movimentos de rotação da cadeia não seja atingida.



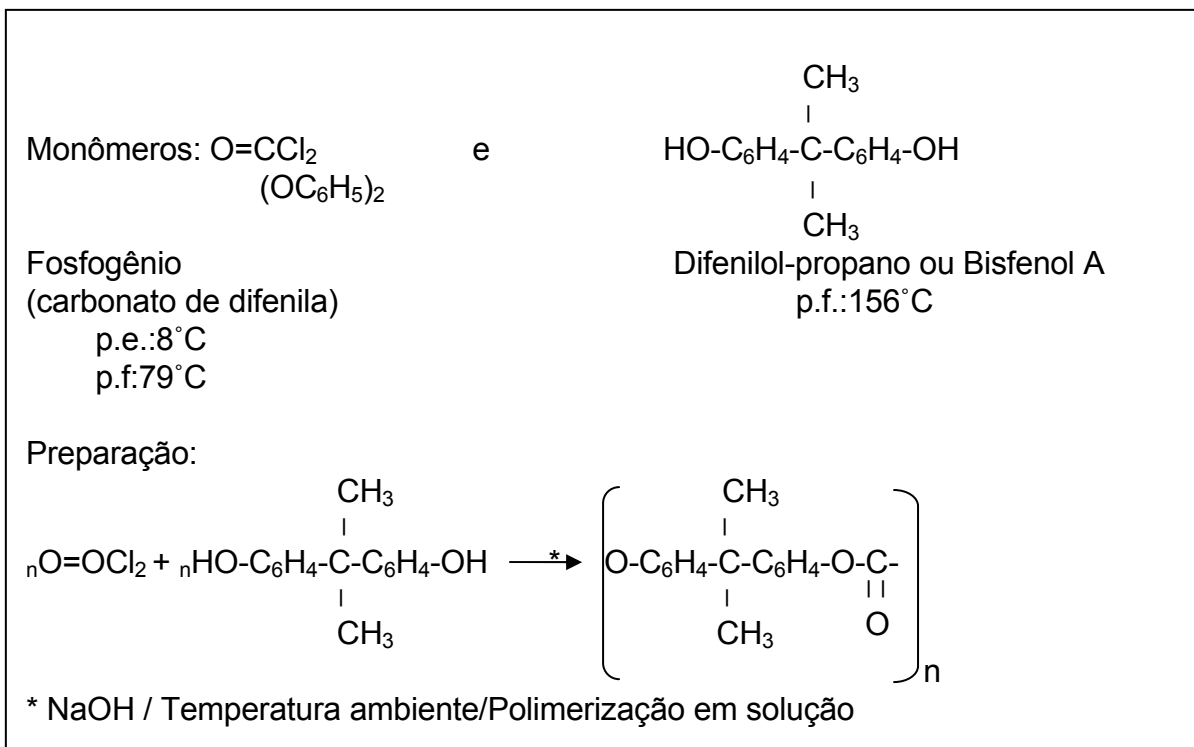


Figura 2- Representação esquemática da reação de obtenção do PC (NASCIMENTO C.R., 1997)

Sua regularidade e os grupos laterais polares conferem um alto valor de  $T_g$   $145^\circ\text{C}$ . Com isto ele possui elevados valores para as propriedades térmicas e estabilidade dimensional muito boa. Apesar da grande regularidade estrutural, a cristalização nesse polímero é fortemente inibida (FREITAG et al., 1988).

Geralmente o policarbonato não é sensível a ácidos orgânicos e inorgânicos em condições normais de temperatura e concentração, porém sua resistência aos demais compostos orgânicos é baixa. 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  $240-300^\circ\text{C}$ . O equilíbrio entre as propriedades mecânicas e peças moldadas por injeção é obtido com pesos moleculares na faixa de 18.000-32.000. Abaixo desse valor, ocorre o aumento no risco de fratura e trincas. Acima de 35.000, o processamento torna-se difícil devido o aumento da viscosidade. Sua resistência ao

impacto é maior do que a de outros polímeros amorfos conhecidos e é consequência da grande mobilidade de segmentos no polímero, porém uma transição brusca de dúctil para frágil é observada a baixas temperaturas, aproximadamente em  $-10^{\circ}\text{C}$ . Essa transição é função do peso molecular, temperatura, tamanho do peso e espessura da amostra usada no teste de impacto, pré-tratamento térmico e aditivo, sendo assim, a transição dúctil-fragil não é uma constante do material. A tensão na ruptura, a resistência ao impacto e a flexão, aumentam com o aumento do peso molecular médio, sendo que a partir de 35.000 o processamento torna-se difícil devido o aumento da viscosidade (GOODMAN *et al.* 1988; MULLER *et al.* 1987; SCHENELL, H., 1964).

A Tabela 2 apresenta as principais propriedades físico-químicas e mecânicas do PC (MARK *et al.*, 1988; MANO E.B., 1991).

Tabela 2- Principais propriedades físico-químicas e mecânicas do PC (JADHAV *et al.*, 1988; MANO E.B., 1991)

<b>Propriedades do PC</b>	
Temperatura de transição vítrea ( $^{\circ}\text{C}$ )	268
Temperatura de fusão cristalina ( $^{\circ}\text{C}$ )	150
Cristalinidade(%)	muito baixa
Massa molecular	10.000-30.000
Densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1,20
Resistência à tração (MPa)	67
Alongamento na ruptura (%)	160
Resistência a solventes	moderada

O PC é normalmente amorfo, mas pode ser cristalizado por aquecimento prolongado a temperaturas elevadas ou por evaporação lenta do solvente a partir de uma solução diluída.

Os grupos carbonatos são extremamente sensíveis à hidrólise e como estão na cadeia principal, podem provocar degradação nas propriedades do termoplástico. É por causa desta reação que o policarbonato deve sempre ser seco para o processo,

de outra forma o material tem sua massa molecular reduzida drasticamente e as propriedades e aparência deterioradas.

### 3.3 MISTURA PET/PC

Levando-se em conta que a maior parte das misturas é feita através do simples processamento de polímeros no estado fundido, torna-se elevada à obtenção de materiais possíveis e comercialmente úteis que podem ser desenvolvidos.

#### 3.3.1 Reação entre o PET e o PC

A reação de transesterificação entre os dois homopolímeros tem atraído interesses acadêmicos e industriais, do ponto de vista do mecanismo de transesterificação, miscibilidade da mistura e comportamento na fusão. A literatura cita que misturas de poliésteres podem gerar copolímeros sob determinadas condições de processamento no estado fundido e com o auxílio de complexos metálicos a fim de promover essas reações, favorecendo assim a formação de materiais amorfos e mais tenazes (GODARD *et al.* 1986; LEE *et al.*, 2000; MARCHESE *et al.* 2004; MONTAUDO *et al.* 1998; PAKULL *et al.* 1991; PILATI *et al.* 1985; SHENELL *et al.* 1988; WILKINSON *et al.*, 2005).

A transesterificação ou reação de troca são reações em que as micromoléculas, contendo grupamentos éster, podem reagir com outras contendo grupamentos álcool ou ácido e formar novas estruturas químicas. Estas reações são de natureza aleatória já que todas as ligações de uma dada unidade estrutural tem igual probabilidade de reagir. É uma reação que pode ocorrer durante a mistura dos polímeros que contenha estes grupamentos químicos em condições específicas de temperatura, tempo e métodos de preparação, resultando na modificação química dos polímeros originais.

A Figura 3 ilustra esquematicamente as estruturas produzidas na reação de PET e de PC durante a fusão da mistura a 270°C.

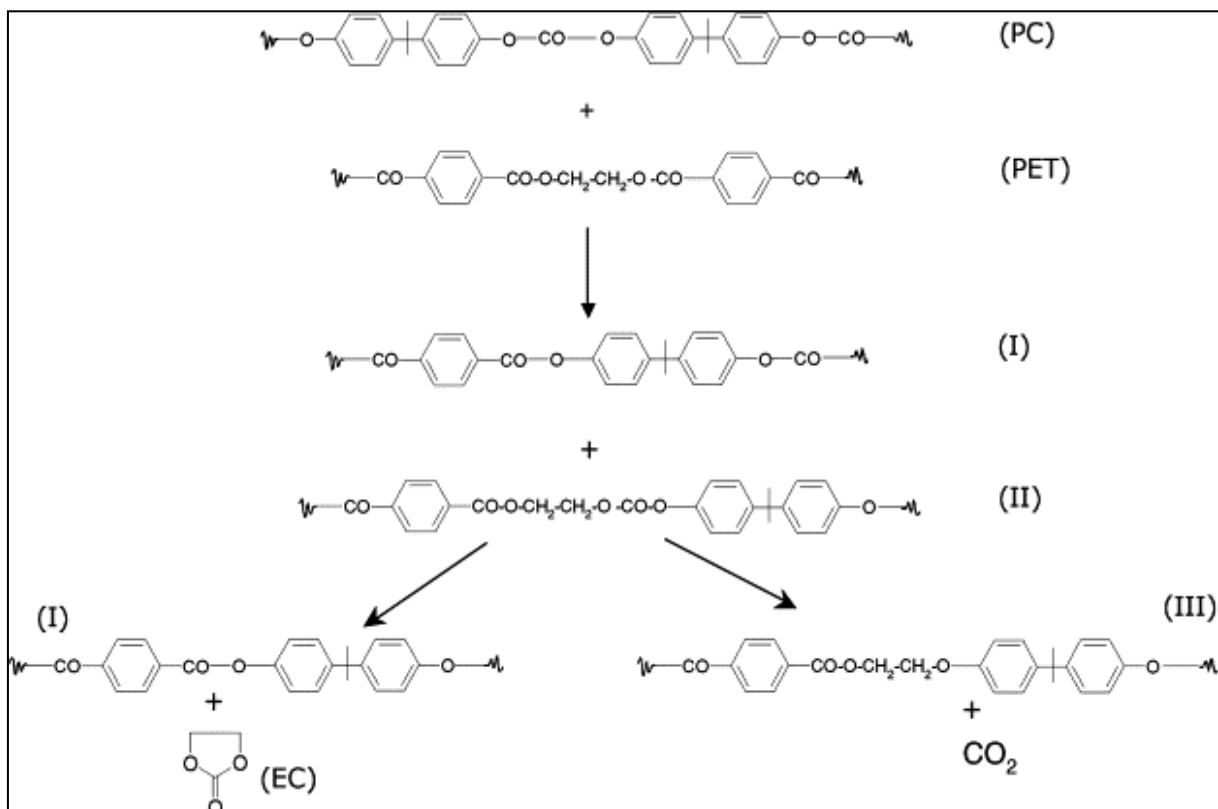


Figura 3: Representação esquemática das reações ocorridas durante a fusão da mistura PET/PC (LICCIARDELLO *et al.*, 2003)

A estrutura (I) apresenta a formação do 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 (EC), além da estrutura (III), éter alifático-aromático, e de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). As estruturas químicas resultantes afetam as propriedades dos poliésteres e sendo assim é preciso um controle dos parâmetros de processo (LICCIARDELLO *et al.*, 2003).

Segundo Zheng (1993), a principal reação que ocorre na mistura no estado fundido é a reação de troca (transesterificação), porém outras reações subseqüentes são a degradação e pirólise que ocorrem provavelmente devido a 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 de PC envolvem os grupos ácidos e álcool terminais e os grupamentos éster e carbonato presente na cadeia principal dos homopolímeros. A reação se processa com a conversão da mistura em copolímero em bloco e posteriormente em aleatório. À medida que a reação procede, a distribuição seqüencial no copoliéster torna-se aleatória, eventualmente fornecendo um material de fase única. Os copolímeros resultantes das reações de troca podem afetar a homogeneidade da mistura, entretanto a contradição sobre a miscibilidade é provavelmente atribuída aos diferentes graus de transesterificação. Isto acontece independente do local na macromolécula, onde a reação ocorre, ou seja, no meio da cadeia ou nos terminais de cadeia. Espera-se que os copolímeros (blocos ou aleatório) produzidos aumentem a miscibilidade entre os componentes não reagidos. Após a mistura tornar-se homogênea, a transesterificação procede a uma rápida taxa, portanto a miscibilidade e a transesterificação são dois fatores que podem melhorar um ao outro (MARCHESE *et al.*, 2002; ZHANG *et al.* 2001).

### 3.3.2 Propriedades da mistura PET/PC

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 nos quais podem representar uma pequena extensão de reação de troca (AKKAPEDDI *et al.*).

Alguns pesquisadores sugerem a dependência da compatibilidade do PET e do PC com o nível de transesterificação. Na ausência de transesterificação, estes polímeros são incompatíveis, sendo a compatibilidade maior na fase rica em PET que na fase rica em PC (PORTER *et al.*, 1992; REINSCH *et al.*, 1996).

A determinação do grau de transesterificação ocorrido durante a preparação das misturas PET/PC é de extrema importância. Por meio de testes usuais, é possível

determinar a extensão das reações ocorridas durante o processamento, sendo estas determinantes nas propriedades finais do material obtido. Altos graus de transesterificação conduzem a um material mais homogêneo, possuindo domínios menores e fases mais uniformes.

Os copolímeros resultantes podem apresentar uma maior variação na microestrutura do que os copolímeros preparados diretamente a partir dos seus monômeros e possuem na maioria das vezes propriedades intermediárias aos materiais de origem, podendo apresentar também compatibilidade entre as fases amorfas (JEFFREY *et al.*, 1996; GUO *et al.* 2001).

As propriedades térmicas, mecânicas e reológicas, entre outras, são fortemente dependentes da miscibilidade que se encontram os componentes e são determinadas pela termodinâmica de interação entre os componentes, sendo as interações uma função das características físico-químicas (GORLIER *et al.*, 2001; HAGENAARS *et al.*, 2001; LIANGBIN *et al.*, 2001; LU *et al.*, 2001; MURFF *et al.*, 1987; OKAMOTO *et al.* 2001; GARCIA *et al.* 2001).

O efeito da mistura PET/PC na cristalinidade do PET tem sido objeto de muitas investigações, nas quais reportam que a cristalinidade do PET tende a diminuir e, em alguns casos, desaparece à medida que o conteúdo de PC aumenta. Estes resultados refletem a perda da forma cristalina do PET na mistura, a qual pode ser resultado da reação de transesterificação ou simplesmente da interferência da fase amorfa do PC com o desenvolvimento da cristalinidade, a qual é fortemente suprimida pela mudança na estrutura química (copolimerização) (MARCHESE *et al.*, 2002; REINSCH *et al.*, 1994; MARCHESE *et al.*, 2002; SUZUKI *et al.*, 1988).

A taxa de cristalização do copolímero diminui com o decréscimo do comprimento do bloco, em desacordo com o comportamento geralmente mostrado pelos homopolímeros, no qual a taxa de cristalização apresenta um máximo com o decréscimo do peso molecular. O tamanho do bloco é determinante pelo potencial de cristalização pelo comportamento da fase do copolímero em bloco (MARCHESE *et al.* 2004).

As boas propriedades da mistura PET/PC refletem uma interação favorável entre o PET e PC ao nível molecular, em um sistema de completa miscibilidade. O PET e o PC são polímeros com características mecânicas diferentes. Enquanto, o primeiro se apresenta como um material duro (*hard*) e dúctil (*ductile*), o segundo se apresenta como duro (*hard*) e rígido (*rigid*). O PC, em particular, tem elevada resistência ao impacto enquanto o PET excelente resistência a solventes. A adição de PET ao PC, ou vice-versa, visa principalmente incorporar essas propriedades ao produto final, sendo assim um dos principais aspectos a serem observados nos ensaios mecânicos é a manutenção da resistência química do PET e da resistência ao impacto do PC. É desejável que o polímero obtido pela mistura possua propriedades de impacto tão bom quanto às do PC.

ABIS e seu grupo (1994) concluíram que a resistência à tração do PC não é alterada pela adição de PET em diferentes composições estudadas e o alongamento na ruptura das misturas apresenta alta ductilidade, devido ao fato de que a adição de um polímero semicristalino, como o PET, aumenta a sensibilidade da mistura à fratura por choque. Porém, as energias de impacto indicam uma boa adesão entre as fases PET e PC.

Em relação à resistência ao impacto, o módulo elástico aumenta com o aumento do conteúdo de PC na mistura PET/PC processadas na presença de catalisador e diminui nas misturas sem catalisador, enquanto que a resistência ao impacto aumenta tanto em misturas catalisadas quanto não catalisadas. (KONG et al., 2002; MURFF *et al.* 1984).

### 3.3.3 Condições de processamento para o preparo de misturas reativas PET/PC

As reações são influenciadas pela temperatura, tempo de reação, tipo de processamento e tipo de catalisador. Dependendo das condições de processamento, um par de polímeros inicialmente imiscíveis pode tornar-se parcialmente ou mesmo completamente miscíveis quando copolímeros resultantes possuem, na maioria das vezes, propriedades intermediárias aos dos

homopolímeros de origem. Os resíduos catalíticos de polimerização dos homopolímeros e outras impurezas também exercem influencia na extensão das reações (ZHENG *et al.*, 1994; KONG *et al.*, 2002; PORTER *et al.*, 1992; ZHENG *et al.*, 1993).

A temperatura do processamento da mistura deve ser selecionada de tal modo que ambos os componentes estejam fundidos. No caso da mistura PET/PC, em geral a temperatura de trabalho varia de 270 a 300°C, a faixa de processamento do PET e do PC.

O tempo reacional é outro componente importante na extensão das reações. A mistura não catalisada necessita de tempo mais prolongado para que o grau de transesterificação seja considerável.

O tipo de equipamento de processamento, câmara de mistura ou extrusora, também causa diferenças no grau de transesterificação. Em geral, é usado o processamento por extrusão. Nesse equipamento, o tempo de residência do material na máquina é pequeno e há necessidade de uso de um catalisador para se obter um nível de transesterificação considerável.

Os diferentes resultados encontrados na literatura estão relacionados as diferentes formas de processamento e conseqüentemente diferentes graus de reações. Portanto, o controle das condições da mistura é importante para se obter materiais com propriedades pré-determinadas.

A eficiência da transesterificação pode ser melhorada pela adição intencional de um catalisador. Além disso, o tipo de catalisador é um primordial importante na determinação da estrutura química do material resultante. O tipo de catalisador pode produzir desde misturas poliméricas compatibilizadas até copolímeros.

A miscibilidade é induzida pela reação de transesterificação e, por esta razão, a atividade catalítica é importante para o controle do comportamento das fases e na



melhoria das propriedades das misturas preparadas por mistura reativa. Os catalisadores apresentam capacidades diferentes para promover as reações de transesterificação e são capazes de influenciar as propriedades finais dos materiais. Alguns catalisadores são tão ativos que acabam conduzindo a degradação de um polímero mesmo após a sua síntese, ou durante o processamento.

(MARCHESE *et al.*, 2002)

Os resíduos catalíticos remanescentes da síntese dos homopolímeros ou propositalmente adicionados são capazes de catalisar a reação de transesterificação principalmente do PET, no qual os catalisadores continuam presentes após a síntese, promovendo novas reações que podem levar a degradação. As características químicas e físicas das amostras dependem principalmente da natureza do resíduo catalítico da polimerização, o qual pode promover, com uma diferente eficiência, a reação de transesterificação no estado fundido. O uso de inibidores de transesterificação é justificado pela alta atividade apresentada por estes catalisadores (MARCHESE *et al.*, 2002).

Diversos trabalhos mostram a influência da presença do catalisador de síntese, levando a resultados contraditórios sobre as propriedades das misturas. Estes trabalhos mostram a atividade catalítica de compostos de metais do grupo dos lantanídeos (európio, cério, samário, térbio, érbio), de titânio e de mistura acetato de cálcio / trióxido de antimônio nas reações de troca de misturas reativas PET/PC. Os catalisadores mostraram ser altamente seletivos.

A eficiência do catalisador está relacionada à sua capacidade de ativar a cisão da ligação éster nos homopolímeros e promover a formação de copolímeros aleatórios. Se o catalisador é capaz de promover reações de transesterificação entre PET e PC, copolímeros em bloco são formados, nos quais o comprimento do bloco diminui com o aumento do tempo de processamento (IGNATOV *et al.* 1997; IGNATOV *et al.*, 1997; IGNATOV *et al.*, 1996; IGNATOV *et al.*, 1995; FIORINI *et al.*, 1997; Fiorini *et al.*, 1995).

### 3.3.4 Efeito do ligante e catalisadores de transesterificação

O efeito do catalisador na extensão da reação de troca depende da natureza do ligante e pode influenciar a solubilidade do sistema PET/PC. O ligante é um fator importante nas propriedades do material e deve ser considerado na escolha do catalisador. Dependendo do tipo de ligante, o catalisador com o mesmo metal de transição pode apresentar diferentes seletividades, atividades e grau de reações ocorridas durante o processamento reativo.

A utilização de catalisadores na síntese de poliésteres leva a resultados opostos, visto que as propriedades da mistura PET/PC são determinadas pelo grau de transesterificação ocorrido durante o processamento no estado fundido. A baixa concentração de catalisador residual de síntese presente no polímero faz com que muitas vezes sejam necessários longos períodos de processamento, já que se torna imprescindível a sua difusão no material fundido (Gomes, E.V.D. 2005).

Estudos com catalisadores utilizados na síntese do PET com ligantes do tipo acetato, ftalato, acetilacetato, oxalato e tartarato de vários metais de transição e alcalino terrosos foram feitos por IGNATOV e colaboradores (1996). Foi determinado que os catalisadores mais ativos eram o que continham ligantes do tipo acetilacetato (Figura 4), seguido por tartarato, oxalato e ftalato e que as reações de troca dependem da natureza do ligante e afeta a miscibilidade entre as fases do sistema PET/PC.

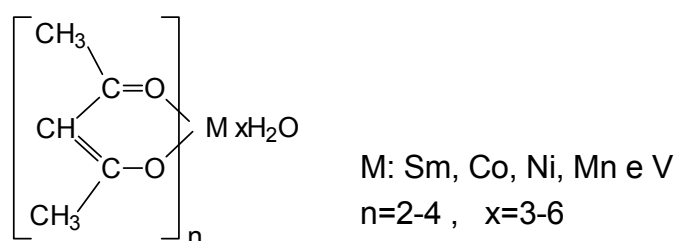


Figura 4 - Estrutura química dos catalisadores de acetilacetato

O comportamento de diferentes catalisadores de transesterificação na mistura PET/PC 50/50 preparada na Haake a 270°C, 30 rpm e variados tempos foi avaliado

por Marchese e colaboradores. Observou-se um decréscimo da  $T_g$  na fase rica em PC, enquanto que na fase rica em PET o aumento da  $T_g$  não é tão significativo (Figura 5). O catalisador de titânio resultou em mais ativo para a reação de transesterificação, enquanto que o Ergônio necessitou de um longo tempo de processamento (MARCHESE *et al.*, 2002).

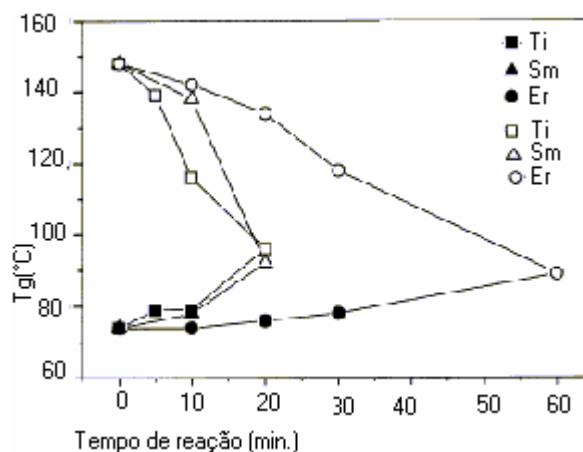


Figura 5: Temperatura de transição vítrea da fase rica em PC (símbolo branco) e da fase rica em PET (símbolo preto) x tempo de processamento de diferentes catalisadores (MARCHESE *et al.*, 2002)

Segundo ZHANG (2001), um estudo com a mistura PET/PC 50/50 sem adição de catalisador mostrou que até 5% de extensão de reação de troca, o sistema apresentava-se como imiscível. A partir desse valor a mistura mostrava-se homogênea, confirmada pela presença de uma única  $T_g$  em torno de 100-105°C (Figura 6).

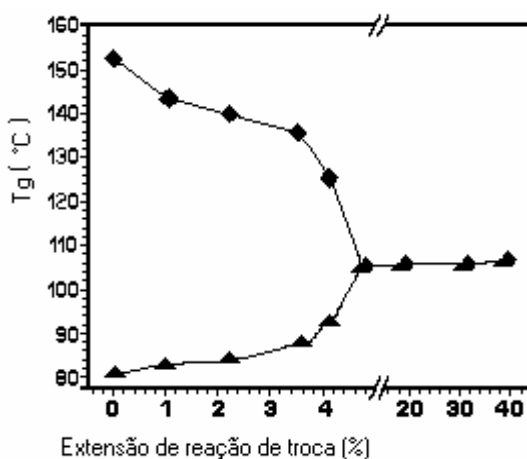


Figura 6 : Temperatura de transição vítrea da mistura PET/PC (50/50) x extensão de reação de troca (%): (◆) fase PC-rica e (▲) fase PET-rica (ZHANG *et al.*, 2001)

Os principais parâmetros que distinguem as reações de troca ocorridas durante a fusão da mistura PET/PC:

- Composição do copolímero formado na reação de troca;
- Dependência da extensão da reação com a concentração dos terminais ativos da cadeia;
- Dependência do peso molecular com a razão da reatividade dos terminais ativos da cadeia de homopolímeros (MONTAUTO *et al.*, 1998)

### 3.3.5 Caracterização da mistura PET/PC

Várias técnicas podem ser usadas para a identificação e acompanhamento de reações de transesterificação da mistura PET/PC, tais como solubilidade, DSC, DMTA, IR, C<sup>13</sup> NMR, WAXS, entre outras (HUANG *et al.*, 1986; LEE *et al.*, 2004; KONG *et al.*, 2004; MARCHESE *et al.*, 2003; MOLINUEVO *et al.*, 1998; ZLATAN *et al.*, 1998).

Uma maneira de acompanhar o grau de transesterificação de misturas de poliésteres é através dos testes de solubilidade das amostras produzidas, nos quais um dos polímeros é solúvel e o outro não. O policarbonato é sensível à ação de solventes clorados comuns (clorofórmio, cloreto de metileno, etc.), enquanto o PET não é atacado por esses líquidos, sendo assim a indicação de frações solúvel e insolúvel em proporções diferentes da mistura original pode determinar o grau de reação entre os polímeros.

IGNATOV (1997) e seu grupo realizaram ensaio de solubilidade em produtos de reação da mistura reativa PET/PC (50/50), visando obter informação sobre a eficiência do catalisador. Sendo o PET insolúvel em cloreto de metileno, para a mistura não-catalisada, a extração foi incompleta no intervalo de tempo de reação estudado (0-60 minutos). As misturas catalisadas mostraram que inicialmente foram removidos as frações ricas em PC e o prosseguimento da extração retirou as frações

ricas em PET. Os autores concluíram que a atividade catalítica do catalisador acetilacetato de samário [Sm (Acac)<sub>3</sub>] foi indicativa da formação do copolímero.

A maior parte da literatura consultada mostrou que o DSC e o DMTA são as técnicas mais utilizadas para avaliar os produtos da mistura reativa de PET/PC. Estas técnicas, por meio da temperatura em que a transição vítrea ( $T_g$ ) de cada fase ocorre, indicam o número das fases atuais (ECHEVARRIA *et al.*, 1999; JEFFREY *et al.*, 1996; REINSCH *et al.*, 1996; ZHENG *et al.*, 1994).

CHEN e colaboradores (1985), através das análises como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termodinâmica-mecânica (DMTA), concluiu que a mistura PET/PC foram imiscíveis em todas as composições.

Alguns trabalhos sugerem que a compatibilidade da mistura PET e PC é dependente do nível de transesterificação e que na ausência dessa reação os polímeros são incompatíveis. ZHANG e colaboradores (2001), encontraram uma única temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para composições contendo 60-70% em peso de PET, enquanto composições abaixo dessa faixa mostraram dois valores de  $T_g$ . Eles concluíram que o PET e o PC foram completamente miscíveis na fase amorfa para composições ricas em PET, enquanto que composições ricas em PC, separaram-se em duas fases amorfas.

A Figura 7 apresenta um estudo sobre a mudança da  $T_g$  na ausência e na presença de acetilacetato de lantânio. Os pesquisadores relataram que a curva térmica da mistura (Figura 7a - sem catalisador) apresenta somente a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PET. Na região onde ocorreria a  $T_g$  do PC foi observado um pico de cristalização, atribuído ao PET. Na segunda varredura foi observada a temperatura de transição vítrea dos respectivos homopolímeros, indicando a imiscibilidade do sistema. A curva térmica da mistura catalisada (Figura 7 b) mostrou duas temperaturas de transição vítrea, próximas as dos homopolímeros. Os autores consideraram que o sistema era constituído por duas fases amorfas, uma rica em PET e outra rica em PC. Não foi observado o pico de cristalização do PET durante o aquecimento (Fig. 7b) (KONG *et al.*, 2002).

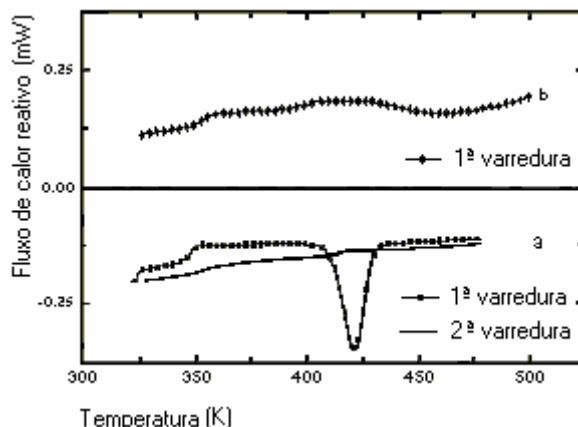


Figura 7: Curvas térmicas da mistura PET/PC a  $10 \text{ K min}^{-1}$ : a) PET/PC 70/30 sem catalisador; b) PET/PC 50/50 com catalisador (KONG *et al.*, 2002)

O grau de reação de transesterificação pode ser determinado por espectroscopia de absorção no infravermelho (FRT-IR) e por ressonância magnética nuclear (NMR) (GRACIA *et al.* 2001; ZHANG *et al.* 2001; REISCH *et al.*, 1996; GODARD *et al.*, 1986; MONTAUDOI *et al.*, 1998).

GODARD e colaboradores (1986) mostraram através do espectro de infravermelho da mistura catalisada PET/PC o surgimento de uma banda bem definida em  $1070 \text{ cm}^{-1}$  atribuída à vibração da estrutura de éster aromático. A ocorrência deste grupo evidencia a reação de transesterificação, porém deve ser acompanhada do surgimento de uma banda nova (C=O) em  $1740 \text{ cm}^{-1}$ .

A mistura PET/PC (50/50) foi analisada pelo  $^{13}\text{C}$  NMR e observou-se o surgimento dos picos em 167 e 133 ppm correspondente a carbonila e ao carbono quaternário da unidade do tereftalato aromático, gerada durante a reação de troca e que constitui da unidade de ligação entre PET e PC do copolímero em bloco formado. (MONTAUDO *et al.* 1998).

A cristalinidade também pode ser estudada através do WAXS. MARCHESE (2003) estudou o efeito do tratamento térmico na mistura reativa PET/PC (50/50) catalisada antes e após o recozimento. Concluiu que, a mistura antes do recozimento apresenta cristais imperfeitos e que depois do recozimento, é observado organização dos

crístais. Os picos tornam-se mais finos e estáveis, promovendo o aumento da perfeição dos cristais, que é ocasionado pela reorganização da fase amorfa do PET.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

O acetilacetato de cobalto III foi utilizado na mistura PET/PC visando avaliar a sua concentração e o tempo de processamento em possíveis reações entre os polímeros. As etapas da parte experimental deste trabalho estão descritas nos itens a seguir.

### 4.1 MATERIAIS

- O poli (tereftalato de etileno) (PET), sob a forma granulada, foi gentilmente fornecido pela Brasken S.A. Brasil, usado como recebido.
- O policarbonato (PC) sob a forma granulada, foi gentilmente fornecido pela GE Plastics South America, usado como recebido.

A Tabela 3 apresenta as principais características dos polímeros fornecidos pelo fabricante.

Tabela 3– Características dos polímeros fornecidos pelo fabricante

PROPRIEDADE	PET (BG1180-W)	PC (LEXAN 15X(R))
Viscosidade intrínseca (ASTM D 4603) (dl.g <sup>-1</sup> )	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 <sup>-3</sup> )	1,39	1,2
Ponto de fusão (°C)	247±3	---

Os reagentes empregados nos testes experimentais, foram utilizados como recebido e com grau de pureza P.A.:



- Cloreto de metileno – Procedência VETEC Química Fina LTDA
- Tetracloroetano – Procedência: Aldrich Chemical Company INC
- Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) – Procedência: VETEC Química Fina LTDA
- 1,1,1,3,3,3,-hexafluor-2-isopropanol (HFIP) – Procedência: Nihon Ita Glass, Japão.
- Catalisador comercial de Acetilacetato de Co III – Procedência: J.T. Baker Chemical CO.

## 4.2 EQUIPAMENTOS

Os seguintes equipamentos abaixo foram utilizados nesta tese, sendo eles localizados no <sup>a</sup>IMA/UFRJ, no <sup>b</sup>NUCAT/UFRJ, na <sup>c</sup>Xistoquímica/UFRJ e na <sup>d</sup>COPPE/UFRJ

- Reômetro de torque Haake tipo Rheocord modelo 9000, equipado com câmara de mistura tipo Rheomix 600 e rotores tipo Roller <sup>a</sup>;
- Espectrômetro de NMR Varian, modelo Mercury 300 <sup>a</sup>;
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Perkin-Elmer, modelo 1720-X com resolução  $2 \text{ cm}^{-1}$  <sup>a</sup>;
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC), Perkin-Elmer, modelo DSC-7 <sup>a</sup>;
- Moinho de facas Budapest Vegipari Gepgyar, modelo E-98 <sup>a</sup>;
- Balança Helmac HM 100;
- Prensa de bancada, Fred S. Carver Inc <sup>a</sup>;
- Injetora para corpos de prova, modelo RAY BAN <sup>a</sup>;
- Microscópio ótico, modelo THMS 600 acoplado com controlador de temperatura (Linkan) modelo TC 93 <sup>a</sup>;
- Cromatógrafo de permeação em gel Waters, modelo 510, equipado com detectores de índice de refração (Waters 410) e aquisição de dados em software Millennium versão 2.10 da Waters Associates Incorporated <sup>a</sup>;
- Difratorômetro de raios-X Rigaku, modelo DMAX 2200 <sup>a</sup>;
- Espectrofotômetro fluorescência de raios-X Rigaku modelo RIX 3100 <sup>b</sup>

- Analisador termogravimétrico, Perkin Elmer, modelo TGA-7<sup>c</sup>;
- Micrômetro<sup>a</sup> Peacock, sensibilidade de 0,001 mm;
- Paquímetro<sup>a</sup> Mitutoyo Dial Calipers, sensibilidade de 0,01 mm;
- Impacto Instrumentado CEAST modelo Resil Impactor e aquisição de dados através de uma interface DAS4000 WIN e do software D4EXT WIN<sup>a</sup>;
- Dinamômetro Instron, modelo EMIC DL 10.000 com célula de carga de 200 KN<sup>d</sup>;

### 4.3 PROCESSAMENTO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS

As misturas de PET/PC e os homopolímeros foram processados em reômetro de torque Haake 9000 modelo Rheomix 600 utilizando câmara de mistura fechada na qual foram adaptados dois rotores contra-rotacionais do tipo roller. Foi escolhida a composição 50/50 m/m, velocidade de processamento de 60rpm e temperatura de 270°C na ausência e presença de catalisador, conforme indicado na literatura (GIORNES A.M., 2006).

Para se avaliar a presença de resíduo catalítico no PET, foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X, na qual o resíduo inorgânico foi caracterizado através do equipamento Rigaku (modelo RIX 3100). Da cinza obtida na mufla foi prensado um disco para detecção de elementos leves e pesados. Foram encontrados óxido de antimônio (0,17%) e acetato de cobalto (0,03%) como catalisadores residuais da síntese do PET. Sendo assim, considera-se nesta tese como mistura sem catalisador a mistura que contém esses catalisadores residuais. Vale ressaltar que o catalisador da síntese do PC, não deixa resíduo de metal, sendo então indispensável esta caracterização.

Foram utilizados diferentes tempos de processamento (5,10 e 20 minutos) e concentrações de acetilacetato de cobalto III (0,075 / 0,05 / 0,025 / 0,0125 / 0,00625 g%). O cobalto é um metal bastante comum nos catalisadores utilizados na síntese do PET e com isso irá agregar características especiais ao polímero. O PET e o PC foram secos previamente em estufa por 16 horas, a 150°C. O material

processado foi moído e utilizado nas análises. As condições de misturas do processamento encontram-se resumidas na Tabela 4.

Tabela 4 –Condições para o processamento do PET, PC e misturas PET/PC

Misturas	Concentração de catalisador (g%)	Tempo de processamento (min.)
PET	Sem catalisador	10
PC	Sem catalisador	10
PET/PC <sup>a</sup>	Sem catalisador	10
PET/PC <sup>a</sup>	0,05	5
PET/PC <sup>a</sup>	0,05	10
PET/PC <sup>a</sup>	0,05	20
PET/PC <sup>a</sup>	0,00625	10
PET/PC <sup>a</sup>	0,0125	10
PET/PC <sup>a</sup>	0,025	10
PET/PC <sup>a</sup>	0,05	10
PET/PC <sup>a</sup>	0,075	10

<sup>a</sup> PET/PC 50 /50 - Temperatura de processamento de 270°C e velocidade de 60rpm.

A massa a ser adicionada na câmara de mistura foi determinada segundo a Equação 1 ( Haake<sup>®</sup>):

$$m = \rho \times 69 \times 0,7$$

Equação 1

Onde:

m = massa da amostra a ser adicionada em gramas;

$\rho$  =densidade do polímero em g/cm<sup>3</sup>.

69 = volume da câmara de mistura em cm<sup>3</sup>

0,7= fator de segurança do equipamento

No caso das misturas, o peso de cada constituinte foi multiplicado pelo percentual de cada componente. As misturas foram processadas e as curvas de torque x tempo de processamento foram registradas.

#### 4.3.1 Cálculos de processabilidade

A energia consumida durante o processamento pode ser obtida através do trabalho (energia mecânica consumida) executado pelo equipamento, o qual tem relação direta com o torque medido. Durante o processamento, as energias térmica e mecânica são transferidas para a amostra. O equipamento mede e registra continuamente o torque e o consumo de potencia neste período de tempo. (Haake<sup>®</sup>). A energia mecânica esta diretamente relacionada com a medida do torque. O calculo para a energia mecânica foi determinado segundo a Equação 2 ( Haake<sup>®</sup>):

$$E_M = 2\pi \cdot N \int M \cdot dt$$

Equação 2

Onde:

$E_M$  = Energia mecânica

$\pi = 3,14$

$N$  = velocidade de rotação utilizada no processamento (60rpm)

$\int M \cdot dt$  =corresponde a área sob a curva do torque versus tempo, denominada de torque totalizado

Através da Equação 3 obtém-se a energia especifica do processo, ou seja, a energia gasta no processamento dividida pela massa da amostra usada no misturador. (Haake<sup>®</sup>):

$$E_{\text{especifica}} = \frac{\pi \cdot N \int M \cdot dt}{m}$$

Equação 3 ,

em J/g, onde  $m$  é a massa da amostra usada no misturador.

#### 4.4 CARACTERIZACAO DOS POLÍMEROS E MISTURAS

Tanto os homopolímeros como as misturas processadas foram caracterizadas por diferentes tipos de ensaio: solubilidade, calorimetria de varredura diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear (NMR), cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), microscopia ótica (OM), difratometria de raios-X (WAXS), propriedades tensesis e propriedade de impacto.

##### 4.4.1 SOLUBILIDADE

Com o objetivo de verificar a presença de uma ou duas frações nos produtos de reação de cada mistura, foi feita a extração utilizando cerca de 2g de amostra, previamente trituradas no moinho de facas, com cloreto de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) em Soxhlet, durante 24 horas segundo a norma ASTM D 297 (1981). O solvente foi evaporado e a quantidade de cada fração foi determinada. Após a extração, a fração insolúvel foi usada na análise quantitativa espectrométrica no infravermelho para determinação do teor de PET e PC em cada fração.

##### 4.4.2 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

A análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi feita em equipamento Perkin Elmer, modelo DSC-7. A amostra foi aquecida de 40 a 280°C, numa taxa de aquecimento de 20°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, sendo mantido nessa temperatura por 2 minutos, para eliminar a história térmica. Em seguida, foi resfriado até 40°C na mesma taxa. Um segundo aquecimento foi realizado até 280°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e posteriormente um segundo resfriamento foi realizado até 40°C, também 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 ( $\Delta H_c$  e  $\Delta H_{cc}$ ) e a de fusão ( $\Delta H_m$ ) 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) (OKAMOTO *et al.*, 1995; STARKWEATHR *et al.*, 1983; LUCAS *et al.*, 2001).

#### 4.4.3 ANALISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica dos homopolímeros e das misturas foi feita através da análise termogravimétrica (TGA), em equipamento Perkin-Elmer TGA-7, realizada em sob atmosfera de nitrogênio, entre 30°C e 700°C e a uma velocidade de aquecimento de 20°C/minuto. Foram medidas a temperatura de início e final de degradação e a temperatura em que se observa uma degradação mais acentuada.

#### 4.4.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Foram realizadas análises qualitativa e quantitativa de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrofotômetro Perkin-Elmer Modelo 1720X, com resolução do equipamento de 2  $\text{cm}^{-1}$ , 40 varreduras e faixa de número de onda de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Foram preparados filmes em solução e filmes vazado. O filme em solução foi obtido a partir da dissolução da amostra integral da mistura em 1, 1, 2, 2 – tetraclore-etano 5% m/v a 110 °C. Após a completa dissolução da amostra, a solução foi vazada sobre uma célula de KBr resultando em um filme homogêneo. O filme vazado, foi obtido através da fração insolúvel em clorofórmio. Essa fração foi solubilizada em solução de 1, 1, 2, 2 – tetraclore-etano 5% m/v, onde após a evaporação do solvente o filme foi seco em estufa a vácuo a 80 °C, até peso constante. Inicialmente, foi efetuada a análise qualitativa do espectro de FTIR das amostras integrais. As regiões de estiramento simétrico e assimétrico da carbonila foram avaliadas visando observar o deslocamento e/ou alargamento dos picos e novas absorções.

O grau de inserção das unidades de PC no PET e vice-versa foi avaliado quantitativamente para cada sistema utilizando a absorptividade molar ( $\epsilon$ ) da banda característica a  $560\text{ cm}^{-1}$  do PC, a partir do espectro de filme de PC puro com diferentes espessuras. Baseado na Lei de Lambert-Beer, o valor dessa banda foi calculado após traçar graficamente a absorbância *versus* espessura o filme. O valor de  $\epsilon$  ( $34.3738\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) foi aplicado e o conteúdo de PC na fração insolúvel calculado, por diferença foi determinado assim a quantidade de PET na fração. O resultado foi uma media de três determinações.

#### 4.4.5 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO-13 ( $^{13}\text{C}$ NMR)

A técnica de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , por ser uma técnica mais sensível que a espectrometria de infravermelho, foi também utilizada para avaliar a estrutura dos produtos de reação das misturas. O espectro de  $^{13}\text{C}$  de cada amostra foi obtido em espectrômetro Varian, modelo Mercury 300 com frequência de 75,4 MHz, utilizando solução do produto de reação a 5 % em 1,1,2,2- tetracloro-etano (TCE) a  $110^\circ\text{C}$ . Os deslocamentos químicos foram avaliados quantitativamente.

#### 4.4.6 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)

Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) foi usada para a determinação da massa molecular numérico média ( $M_n$ ), do peso molecular ponderal médio ( $M_w$ ) e da polidispersão ( $M_w/M_n$ ) do PET, PC e dos produtos de reações das misturas utilizando as seguintes condições :

- Temperatura :  $25^\circ\text{C}$
- Vazão :  $1,0\text{ml/min}$
- Eluente : clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ )
- Concentração da amostra: 0,2 %
- Volume de injeção :  $200\mu\text{l}$

- Colunas : uma coluna Styragel HT 3 com faixa de peso molecular 500-30.000 e uma coluna Styragel HT6E com faixa de peso molecular 5.000-1.107.000 em série.
- Calibração : padrões de poliestireno monodispersos com massas molares de  $2,5 \times 10^2$  a  $1,4 \times 10^6$

Como não foi encontrado um solvente comum para os materiais, decidiu-se separar a análise considerando as frações solúvel e insolúvel.

#### 4.4.7 MICROSCOPIA ÓTICA (OM)

Nesta análise foi usado um filme prensado de 100x100x2 mm em prensa carver, a 270°C, com pressão de 0,9 MPa, durante 30 segundos. Após esse tempo, o filme foi retirado da prensa e resfriado em uma prensa com circulação de água a 25 °C. A morfologia foi avaliada por microscopia ótica, utilizando-se microscópio ótico, modelo THMS 600 acoplado com controlador de temperatura (Linkan) modelo TC 93.

Um fragmento do filme foi fundido em lamínula de vidro sobre a placa de aquecimento a 280°C. Em seguida, foi colocada outra lamínula sobre o material fundido, formando um sanduíche. O conjunto foi aquecido na placa do equipamento da temperatura ambiente até 280 °C, permanecendo por cerca de 1 minuto e resfriado a temperatura ambiente. Foi avaliada a presença de separação de fase, cristalização e continuidade da reação.

#### 4.4.8 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (WAXS)

A mudança estrutural das amostras de PET e PET/PC com e sem catalisador foi investigada por espalhamento de raios-X a altos ângulos (WAXS). Os corpos de prova foram obtidos conforme descrito no item 4.3.7. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se tensão de 40Kv e corrente de 30 mA.

A Equação de Bragg (Equação 5) foi empregada para o cálculo da distância interplanar:



$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

Equação 5

Onde:

$n$  é a ordem de difração

$d_{hkl}$  é o espaçamento interplanar

$\theta$  é o ângulo de difração (ângulo de Bragg)

#### 4.4.9 PROPRIEDADE MECÂNICA

Quando se deseja melhorar as propriedades mecânicas de um plástico através da mistura com outro polímero, o objetivo somente será atingido plenamente se houver um balanço entre as propriedades de tração-deformação e de resistência ao impacto, para que seja obtido o melhor desempenho, não comprometendo criticamente nenhuma dessas propriedades em separado. É desejável que o produto de reação obtido pela mistura PET/PC apresente propriedades mecânicas intermediárias a dos homopolímeros.

##### 4.4.9.1 PROPRIEDADE TENSIL

A avaliação tênil foi conduzida segundo a norma ASTM D 638. Para a avaliação tênil, os corpos de prova foram obtidos pelo processo de injeção, utilizando a injetora Ray Ban de bancada modelo RR 3400. A temperatura de injeção e do molde foram 280°C e 40°C respectivamente, a pressão de injeção foi 6,5 bar e o ciclo de injeção de 2-5 minutos. Os 2 primeiros corpos injetados foram desprezados a cada troca de composição utilizada. Os corpos de prova injetados foram mantidos no molde durante 30 segundos para resfriamento (ASTM D 638, 84; ASTM D 256, 84).

Foi utilizado o Dinamômetro Instron, modelo EMIC DL 10.000 com célula de carga de 200 KN para a realização do ensaio de tração. As condições para o ensaio de tração foram as seguintes:

- Corpo de prova: tipo IV
- Velocidade de separação das garras: 10 mm/min
- célula de carga: 200KN
- Tipo de garra : mecânica
- Distância entre garras: 55,0 mm
- Distância entre marcas de 30,0 mm.

Foram avaliados o módulo de elasticidade, a tensão e o alongamento no ponto de escoamento, além da tensão e alongamento na ruptura. Esses valores foram retirados da curva tensão *versus* deformação. O módulo Young foi obtido a partir da inclinação inicial da curva, onde a tensão aplicada ao material é diretamente proporcional à deformação. O número de corpos de prova utilizados foram um total de 5 para cada tipo de material e o valor final da propriedade obtido pela média aritmética dos resultados obtidos.

#### 4.4.9.2 PROPRIEDADE DE IMPACTO

A resistência ao impacto foi conduzida conforme a norma ASTM D256 no equipamento de Impacto instrumentado, modelo Resil Impactor. Os corpos de prova foram obtidos por injeção e preparados conforme indicado no item 4.4.9.1, seguindo a norma citada, entalhado e submetido ao teste de impacto do tipo Izod utilizando uma energia de 0,3 J e a temperatura ambiente. Com os valores de energia lidos no instrumento e com as espessuras de cada corpo de prova, determinou-se a resistência ao impacto dos materiais a partir de um total de 7 corpos para cada tipo de material , no qual o valor final da propriedade foi obtido pela média aritmética dos resultados obtidos.

## 5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

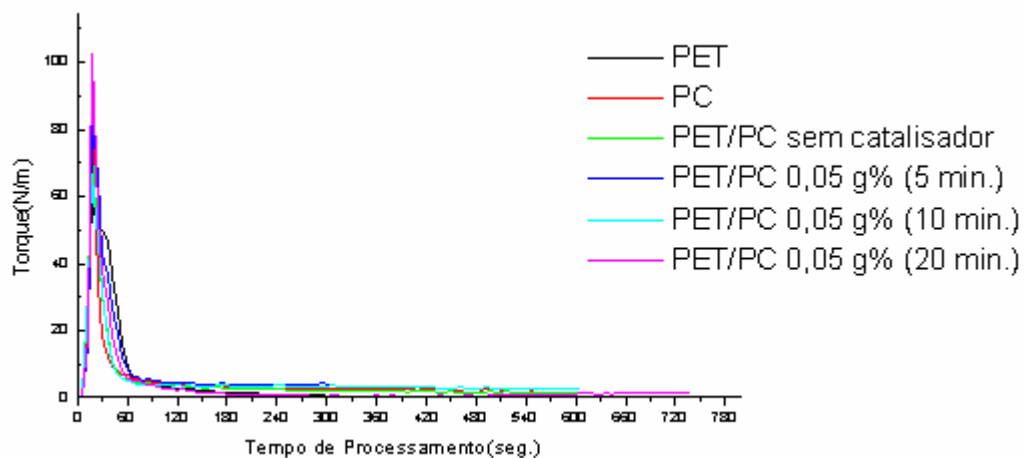
Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das avaliações conduzidas nas amostras de PET, PC e misturas PET/PC processadas a 270°C e a uma velocidade de 60rpm.

### 5.1 PROCESSABILIDADE

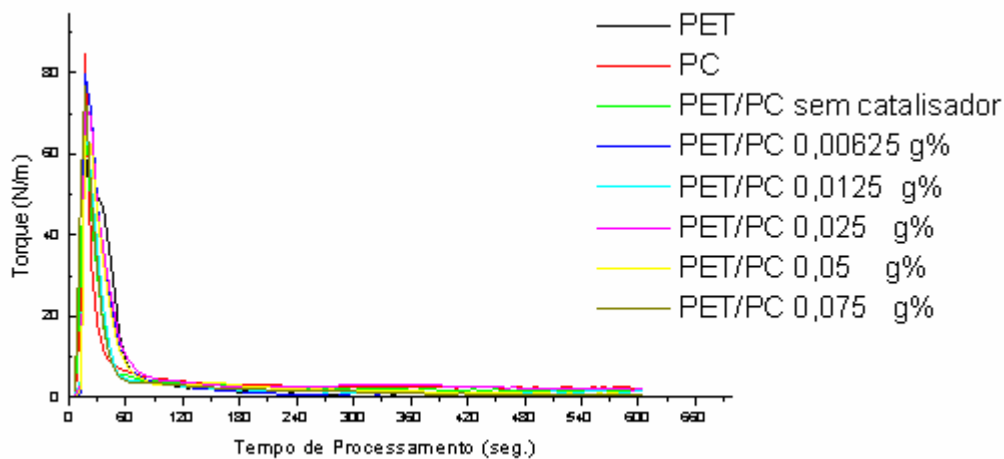
A Figura 8 mostra a curva de torque *versus* tempo de processamento de PET, PC e misturas PET/PC processadas em diferentes tempos e a Figura 9 em diferentes concentrações. As curvas reológicas de torque *versus* tempo de processamento mostraram que o torque aumentou nos primeiros 30 segundos até cerca de 60 N/m. A partir desse tempo, o torque diminuiu, pois o material estava todo fluido, atingindo um valor de equilíbrio em torno de 0-3 N/m, tanto para as misturas quanto para os homopolímeros. As curvas obtidas nas diferentes condições são similares e não mostram diferenças significativas. Na Tabela 5 são apresentados os resultados dos parâmetros reológicos. Observou-se que o torque totalizado e o estabilizado tendem a aumentar com o tempo de processamento, sendo o mesmo comportamento visto para a energia mecânica e específica. A variação do torque é medida continuamente em função da temperatura e representa com boa aproximação, das modificações na massa molecular do polímero. Assim, variações de torque durante o processamento servem como indicativo de reações químicas que alteram a estrutura química do material.

Com relação ao efeito da concentração de catalisador, observou-se o comportamento contrário ao encontrado na curva de variação de tempo, isto é, quanto maior o teor de catalisador, menor são os parâmetros reológicos.

Os aumentos dos parâmetros reológicos sugerem que há maior ocorrência das reações de transesterificação com o aumento do tempo de processamento, sobrepondo o efeito de degradação termomecânica dos materiais. Em relação à variação da concentração do catalisador, o efeito degradativo foi mais acentuado que a promoção das reações de troca.



Figuras 8 –Curvas de torque *versus* tempo de processamento de PET, PC e PET/PC, processadas em diferentes tempos



Figuras 9-Curvas de torque *versus* tempo de PET, PC e misturas PET/PC com diferentes teores de catalisador processadas em 10 minutos

Tabela 5 - Parâmetros reológicos para o PET, PC e misturas PET/PC 50/50

Amostra	Catalisador (%)	Tempo (min.)	Torque totalizado (Nm)	Energia mecânica (J)	Energia específica (J/g)	Torque estabilizado (Nm)
PET	-----	10	43,81	16507,61	275,12	0,05
PC	-----	10	53,14	20023,15	333,71	2,09
PET/PC	-----	10	45,18	17023,82	283,73	1,71
PET/PC	0,05	5	42,14	15878,35	264,63	2,31
PET/PC	0,05	10	50,63	19077,38	317,95	2,59
PET/PC	0,05	20	66,26	24966,77	416,11	1,96
PET/PC	0,00625	10	56,48	21281,66	354,69	2,23
PET/PC	0,025	10	55,22	20806,91	346,78	1,86
PET/PC	0,05	10	50,63	19077,38	317,95	2,59
PET/PC	0,075	10	38,59	14540,71	242,34	0,71

## 5.2 SOLUBILIDADE

A solubilidade dos homopolímeros e das misturas foi verificada em cloreto de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Na tabela 6 são apresentados os dados da fração extraída e nas Figuras 10 e 11 os resultados são melhor ilustrados.

Tabela 6 – Frações solúveis em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  do PET, PC e das misturas de PET/PC

Amostra	Catalisador (g%)	Tempo de reação	Fração solúvel (%)
PET	-----	10	0,2
PC	-----	10	100,0
PET/PC	-----	10	49,7
PET/PC	0,05	5	28,4
PET/PC	0,05	10	25,0
PET/PC	0,05	20	15,6
PET/PC	0,00625	10	46,2
PET/PC	0,0125	10	45,8
PET/PC	0,025	10	27,3
PET/PC	0,05	10	25,0
PET/PC	0,075	10	17,5

Conforme esperado, o PET é insolúvel e o PC é totalmente solúvel. Na mistura sem catalisador o teor de fração solúvel é igual à quantidade de PC na mistura, indicando que toda porção de PC foi extraída e o PET permaneceu insolúvel.

Em relação às misturas catalisadas, é marcante a influência do tempo de processamento. À medida que aumenta esse tempo o teor de fração solúvel diminui, indicando maior incorporação de PC no PET.

Considerando a variação da concentração de catalisador, observa-se que o teor de fração solúvel é diretamente proporcional ao aumento da quantidade de acetilacetato de cobalto na mistura. Em teores inferiores a 0,025 g/%, observa-se

que a quantidade de fração solúvel é praticamente a mesma e muito próxima da mistura não-catalisada.

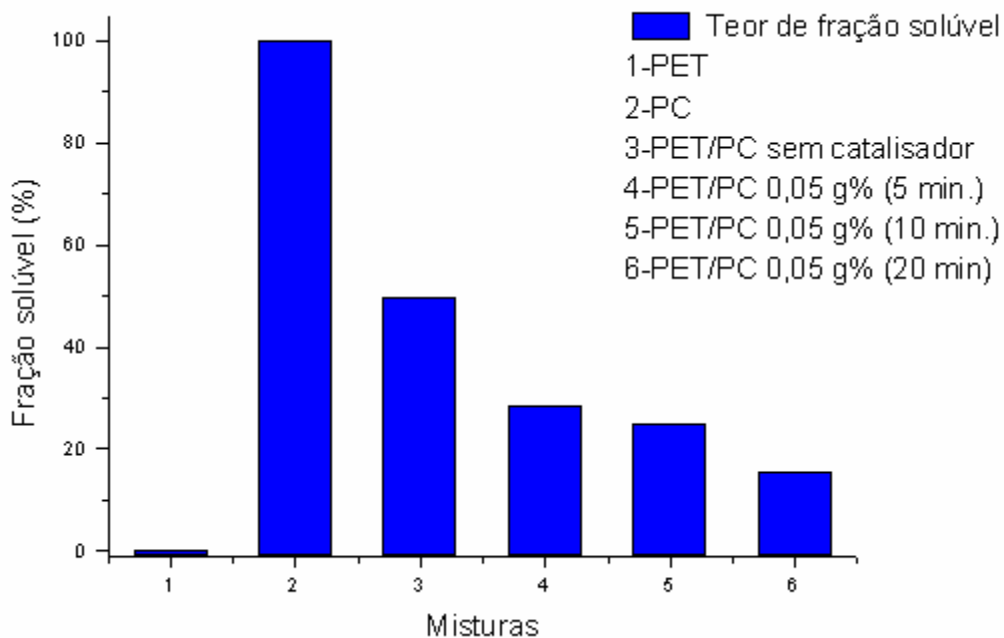


Figura 10 -Variação do teor de fração solúvel em função do tempo de processamento de PET, PC e misturas PET/PC processadas em diferentes tempos

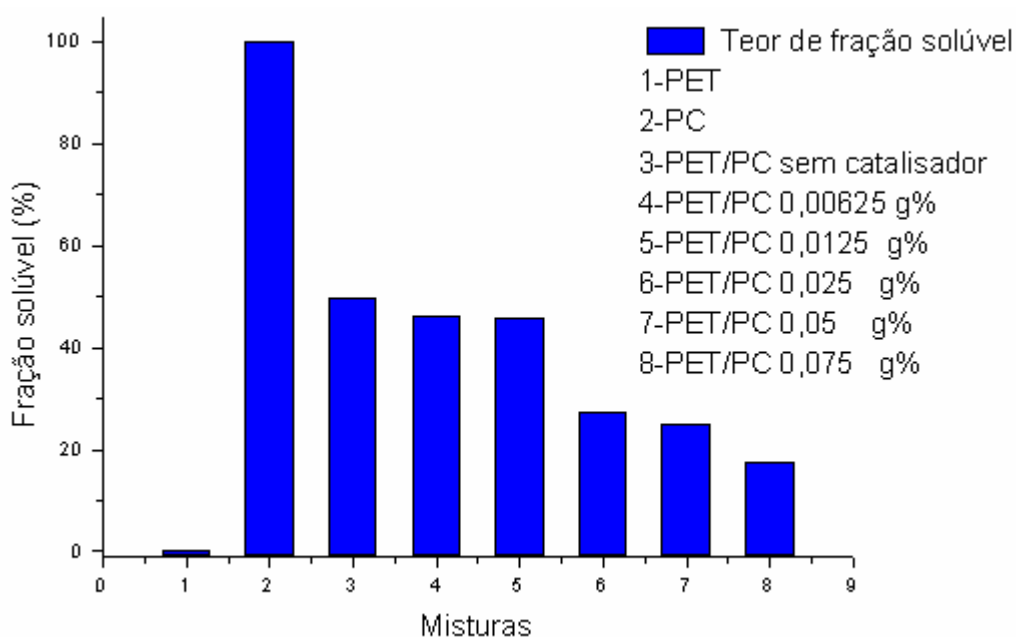


Figura 11- Variação do teor de fração solúvel de PET, PC e misturas PET/PC com diferentes teores de catalisador processadas em 10 minutos

Quando é usada a concentração de 0,025 g/%, observa-se que o teor de fração solúvel decresce até a metade do valor da mistura não-catalisada. Para teores de catalisador superior a 0,025 g/%, observa-se que a ação do catalisador em promover a reação de troca foi menos significativa.

O tempo de processamento elevado (20 minutos) e a alta concentração de catalisador (0,075 g/%) parecem ter o mesmo efeito sobre as reações de troca.

Exemplos relatados na literatura mostram que em misturas de PET/PC 50/50 com adição de Sm (acac)<sub>3</sub> 0,045 g% apresentam o teor de fração solúvel em torno de 26 %, o qual confirma a formação do copolímero em bloco nas misturas processadas em extrusora onde o tempo de processamento é de 1 minuto, semelhante ao resultado encontrado nesta tese (IGNATOV *et al.*, 1997).

Pilati *et al.*, (1985) observou um decréscimo no teor de fração solúvel obtido para a mistura PET/PC 50/50 com Ti (OBU)<sub>4</sub>. Conclui que o decréscimo do teor de fração solúvel pode ser explicado como consequência da reação de troca entre o PET e PC levando ao surgimento do copolímero em bloco PET/PC.

Assim, pelos valores observados, pode-se concluir que ocorrem reações de troca entre os componentes, cujos níveis foram dependentes do tempo de processamento e da concentração de catalisador.

### 5.3 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

As mudanças nas transições térmicas do PET, PC e misturas de PET/PC foram verificadas através dos resultados obtidos pelas curvas térmicas de DSC no segundo aquecimento como pode ser visto pelas Figuras 12 e 13. A curva térmica do PET mostra a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em 76 °C, a temperatura de cristalização no aquecimento ( $t_{ch}$ ) em 132 °C e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) em 248 °C. A curva térmica do PC apresentou apenas a  $T_g$  em torno de 140 °C.



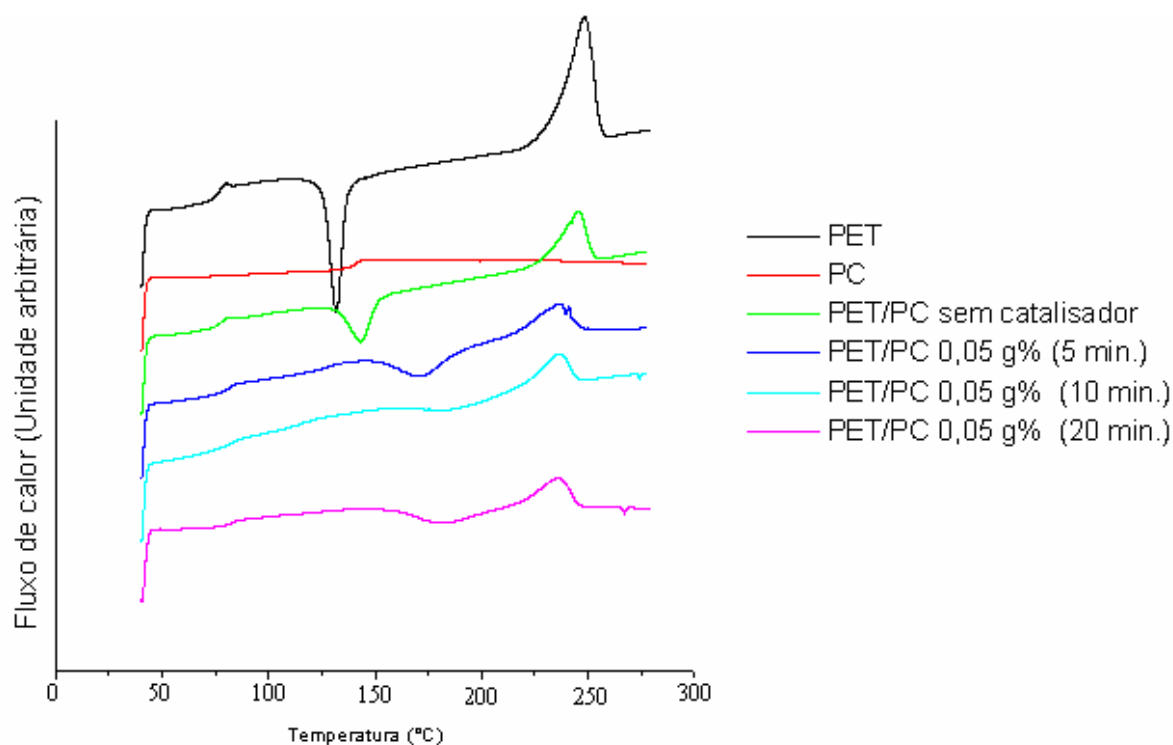


Figura 12- Curvas de DSC ( 2° aquecimento) para o PET, PC e misturas PET/PC processadas em diferentes tempos

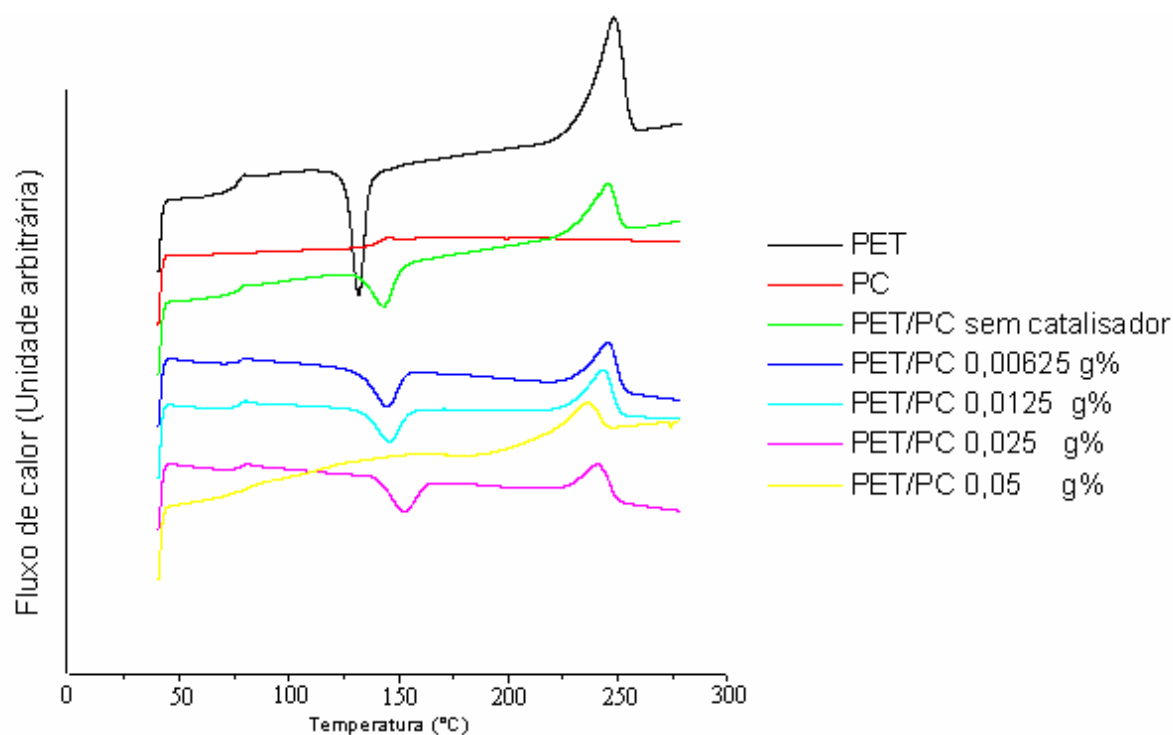


Figura 13 – Curvas de DSC ( 2° aquecimento) para o PET, PC e misturas PET/PC com diferentes teores de catalisador processadas em 10 minutos

Para a mistura sem catalisador, verificou-se que a  $T_g$  do PET não se modificou, a  $T_{ch}$  foi deslocada para uma temperatura superior em torno de 143 °C e a  $T_m$  ocorreu em temperatura ligeiramente inferior a do homopolímero puro. Não há como 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 resfriamento ( $T_{cc}$ ), verificou-se uma diminuição provavelmente devida à incorporação do PC no PET.

Considerando as misturas catalisadas processadas com tempos variados (5, 10 e 20 minutos) (Figura 12), observou-se que a  $T_g$  do PET se desloca para temperaturas superiores a medida que o tempo de processamento aumenta, conforme pode ser visto pela Tabela 7. A  $T_{ch}$  desloca-se para temperaturas muito superiores devido à quebra do PC e a formação de copolímero, que diminui a difusão das moléculas de PET para os centros de cristalização. A  $T_{cc}$  do PET mostrou uma diminuição para valores em torno de 235 –236 °C.

Em relação à variação da concentração de catalisador (Figura 13) no processamento das misturas PET/PC, verificou-se que até a concentração de 0,025 g/% a  $T_g$  do PET permanece inalterada e que a partir desta concentração até 0,05 g/% a  $T_g$  aumenta passando a ocorrer em 84 °C. Somente em alta concentração de catalisador (0,075 g%), foi encontrado um único valor de  $T_g$ , indicando a total miscibilidade do sistema. A  $T_{ch}$  aumenta progressivamente com o aumento da concentração de catalisador e a  $T_m$  tende a diminuir com o aumento da concentração de catalisador. Com relação a  $T_{cc}$  observou-se uma diminuição com o aumento da concentração até desaparecer a partir de 0,025 g/% em decorrência da maior quantidade de reação de troca no estado fundido.

Pesquisadores italianos observaram que a mistura reativa PET/PC processada em extrusora com 0,045 g/% de  $Sm(acac)_3$  apresenta um único valor de  $T_g$  indicando miscibilidade do sistema. O valor encontrado para a  $T_{ch}$  e para  $T_m$  da mistura sem catalisador foi semelhante ao encontrado nesta tese, enquanto que para a mistura catalisada, o valor da  $T_{ch}$  e da  $T_m$  foi semelhante apenas na mistura processada em 20 minutos e com 0,05 g/% de catalisador (IGNATOV *et al.*, 1996)

Tabela 7 – Parâmetros de DSC para o PET, PC e misturas PET/PC

Amostra	Catalisador (g%)	1° Aquecimento						2° Aquecimento						2° Resfriamento	
		T <sub>g</sub> (°C) PET	T <sub>g</sub> (°C) PC	T <sub>c</sub> (°C)	-ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>g</sub> (°C) PET	T <sub>g</sub> (°C) PC	T <sub>ch</sub> (°C)	-ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>CC</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
PET <sup>b</sup>	-	-	-	128	26,0	253	35,7	76	-	132	25,1	248	30,2	189	28,9
PC <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	--	-	140	-	-	-	-	-	-
PET/PC <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	247	27,8	77	-	143	13,0	245	25,9	175	24,7
PET/PC	0,05 <sup>a</sup>	-	-	-	-	238	22,9	80	-	171	15,2	236	32,0	-	-
	0,05 <sup>b</sup>	-	-	-	-	236	22,1	84	-	-	-	235	25,3	-	-
	0,05 <sup>c</sup>	-	-	-	-	237	19,0	89	-	181	7,4	234	19,6	-	-
PET/PC	0,00625 <sup>b</sup>	-	-	-	-	247	29,1	77	-	144	13,2	246	26,8	178	24,7
	0,0125 <sup>b</sup>	-	-	-	-	245	25,7	77	-	146	12,0	244	24,1	173	25,2
	0,025 <sup>b</sup>	-	-	133	7,2	244	23,1	77	-	153	11,1	241	21,1	160,	22,8
	0,05 <sup>b</sup>	-	-	-	-	236	22,1	84	-	-	-	235	25,3	-	-
	0,075 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	96	-	-	-	231	-	-	-

<sup>a</sup> 5 minutos, <sup>b</sup> 10 minutos e <sup>c</sup> 20 minutos de processamento

Marchese *et al.*, (2002) encontraram resultados concordantes com os encontrados nesta tese, para mistura PET/PC com 0,045 g% de  $\text{Sm}(\text{acac})_3$  processada na mesma condição. A mistura mostrou dois valores de  $T_g$ , indicando a imiscibilidade do sistema, semelhante ao encontrado para a mistura PET/PC com 0,05 g% catalisador de cobalto em 10 minutos de processamento. Na presença do catalisador, os picos de cristalização e de fusão do PET diminuíram com o aumento do tempo de processamento.

Em outro estudo, Garcia e colaboradores (2001) observaram a miscibilidade parcial da mistura PET/PC (70/30) preparada em extrusora co-rotacional, a  $300^\circ\text{C}$  e com diferentes tempos. Verificou-se que a medida que o tempo de processamento aumentou, os valores de  $T_g$  da mistura se aproximavam ligeiramente em virtude das reações de troca.

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do PET nas misturas foi calculado utilizando-se o valor de entalpia de fusão do PET completamente cristalino ( $\Delta H_m^\circ$ ) que é de 136 J/g, considerando-se a composição da amostra (OKAMOTO, 1995).

O valor do  $X_c$  do PET no segundo aquecimento é 30,2 % . Nota-se que em todas as misturas com ou sem adição de catalisador há um decréscimo no  $X_c$  do PET nas misturas. Esse resultado é um reflexo da interferência física dos domínios de PC sobre a cristalização do PET nas misturas. Segundo REINSCH e colaboradores (1996), O grau de cristalinidade do PET nas misturas diminui com altos teores de PC, provavelmente devido a nucleação de cristalização na interface entre os domínios de PET e PC.

As reações de transesterificação e degradação são favorecidas durante o processamento das misturas e podem também contribuir para o decréscimo do grau de cristalinidade. A influência do tempo de processamento no grau de cristalinidade do PET pode ser melhor visualizada na Figura 14. O  $X_c$  diminui com o aumento do tempo de processamento em decorrência das reações do PET.

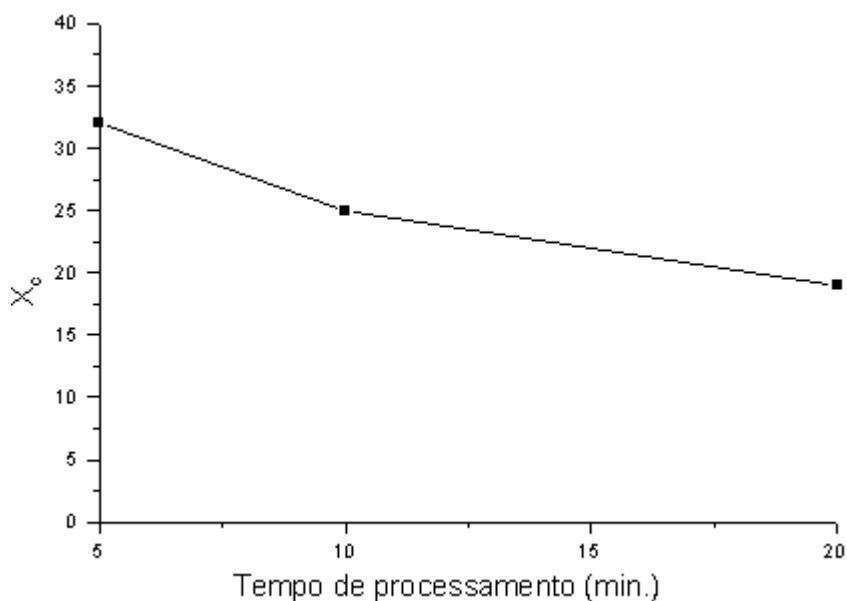


Figura 14 -Grau de cristalinidade do PET *versus* tempo de processamento das misturas PET/PC com 0,05 g% processadas em diferentes tempos

#### 5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

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 resistência térmica, conforme verificado nas Figuras 15 e 16. Na tabela 8 estão listados os parâmetros de análise de TG para o PET, PC e misturas de PET/PC.

Em relação as 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 do tempo de processamento e da concentração de catalisador.

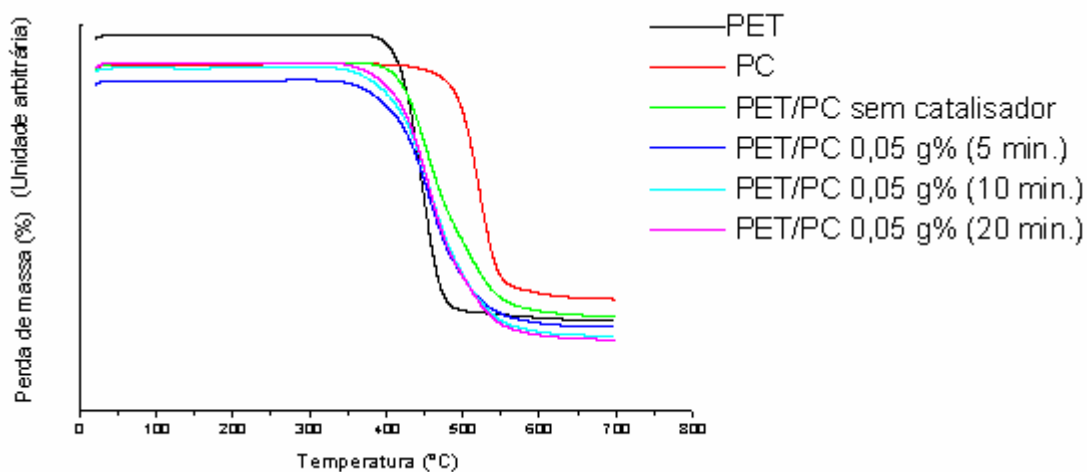


Figura 15 –Curvas de TGA de PET, PC e misturas PET/PC processadas em diferentes tempos

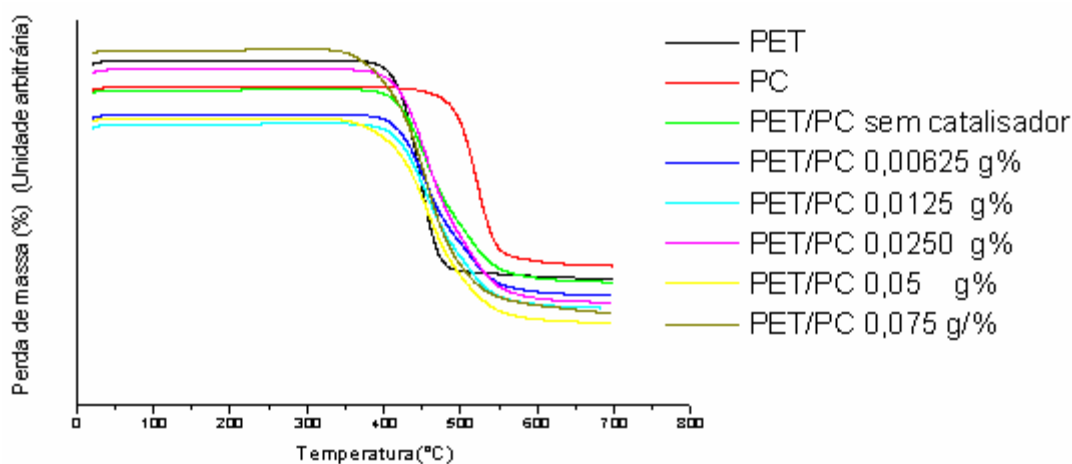


Figura 16- Curvas de TGA de PET,PC e misturas PET/PC com diferentes teores de catalisador, processadas em 10 minutos

Considerando as curvas de derivada (DTGA), observou-se 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, foi possível verificar que o PC foi degradado mais intensamente do que o PET, durante o processamento, conforme pode ser verificado pelas Figuras 17 e 18.

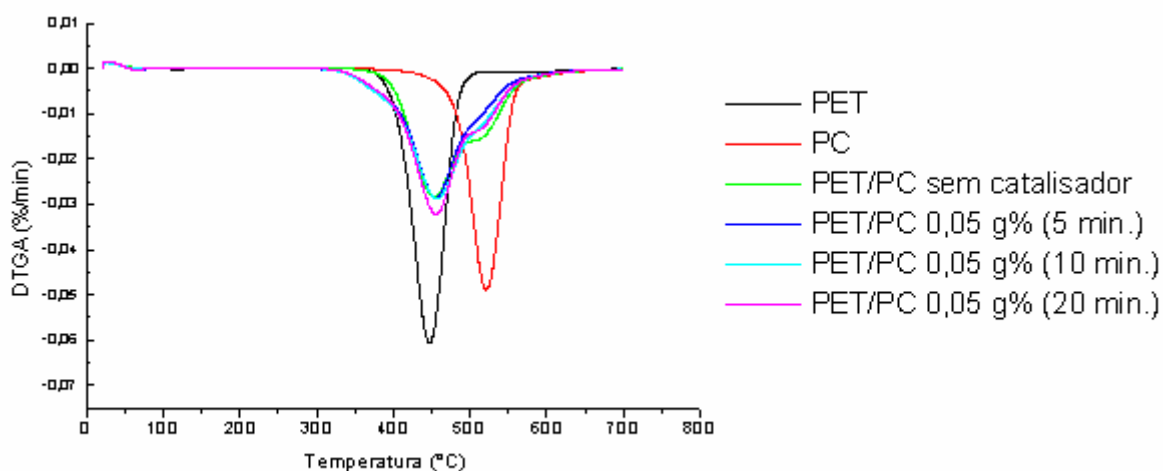


Figura 17 –Curvas de DTGA do PET, PC e misturas de PET/PC processadas em diferentes tempos

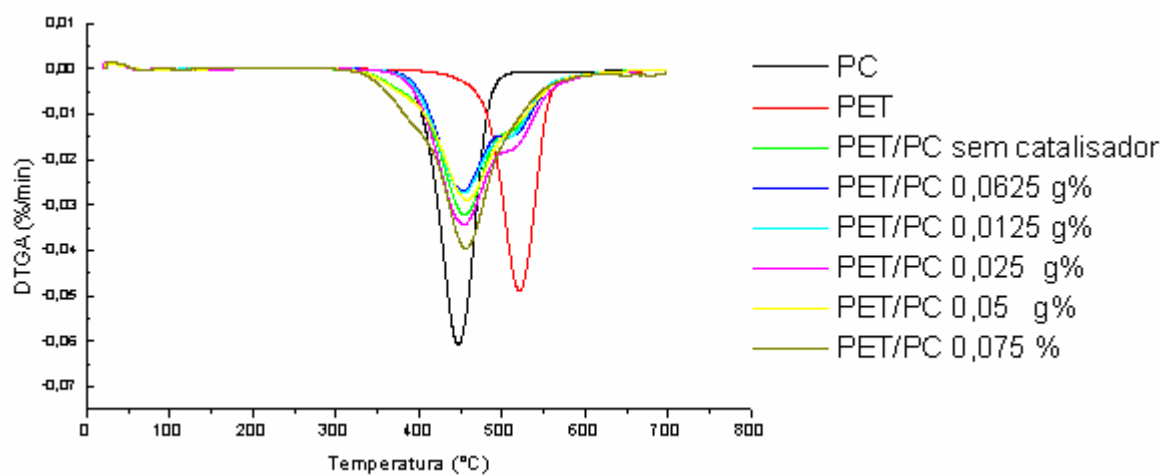


Figura 18 –Curvas de DTGA do o PET, PC e misturas PET/PC com diferentes teores de catalisador processadas em 10 minutos de processamento

Tabela 8- Parâmetros de TGA de PET,PC e misturas PET/PC

Amostra	Catalisador (%)	Temperatura de degradação (°C)		Resíduo (%)	Máximo de degradação (°C)	
		Inicial	Final		Fração rica em PET	Fração rica em PC
PET <sup>b</sup>	-	395	480	14	447	-
PC <sup>b</sup>	-	450	552	25	-	520
PET/PC <sup>b</sup>	-	398	544	20	451	509
PET/PC <sup>a</sup>	0,05	362	515	19	458	512
PET/PC <sup>b</sup>	0,05	380	517	19	457	520
PET/PC <sup>c</sup>	0,05	342	518	19	455	513
PET/PC <sup>b</sup>	0,00625	395	538	20	452	511
PET/PC <sup>b</sup>	0,0125	392	535	19	453	507
PET/PC <sup>b</sup>	0,025	386	526	19	453	511
PET/PC <sup>b</sup>	0,05	380	517	19	457	520
PET/PC <sup>b</sup>	0,075	352	509	20	383	456

<sup>a</sup> 5 minutos, <sup>b</sup> 10 minutos e <sup>c</sup> 20 minutos de processamento



A temperatura na qual ocorreu a degradação máxima do PET e do PC foi de 447 e 520°C, respectivamente. Os valores obtidos são semelhantes aos encontrados na literatura para o PET (440°C) e para o PC (530°C), confirmando então que os valores correspondem ao dos homopolímeros. No caso das misturas, nas frações ricas em PET, a temperatura ficou em torno de 450 °C e para as frações ricas em PC, em 510°C. Todos os materiais deixaram 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.

## 5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

Essa técnica foi selecionada para avaliar a extensão das reações de transesterificação ocorridas nas misturas durante o processamento. Foram selecionadas as misturas com 0,05 g% de complexo de cobalto, processadas a 5, 10 e 20 minutos. A análise foi conduzida em duas etapas, nas quais se avaliou qualitativamente as principais modificações no espectro das misturas integrais e determinou-se quantitativamente a composição de PET e PC nas frações solúvel e insolúvel das misturas (COLTHUP *et al.* 1964; HUMEL *et al.*, 1988; SILVERSTEIN *et al.*, 1998).

### 5.5.1. ANÁLISE QUALITATIVA DAS MISTURAS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As Figuras 19 e 20 mostram os espectros dos homopolímeros e das misturas nas regiões de 1900-1550  $\text{cm}^{-1}$  e 1500-900  $\text{cm}^{-1}$ , relativas aos estiramentos da carbonila simétricos C=O e assimétrico da C-C(=O)-O, respectivamente, e do estiramento da ligação álcool carbono-oxigênio O-C-C. Na região de estiramento simétrico da carbonila (Figura 19), observou-se que o pico de carbonila do PC ocorreu a 1773  $\text{cm}^{-1}$  e do PET a 1720  $\text{cm}^{-1}$ . Nas misturas, pode-se notar a diminuição na área do pico de carbonila do PC além do alargamento e um ligeiro deslocamento do pico do PET para maior frequência. As características apresentadas nas misturas sugerem a formação de novas estruturas químicas após o processamento.

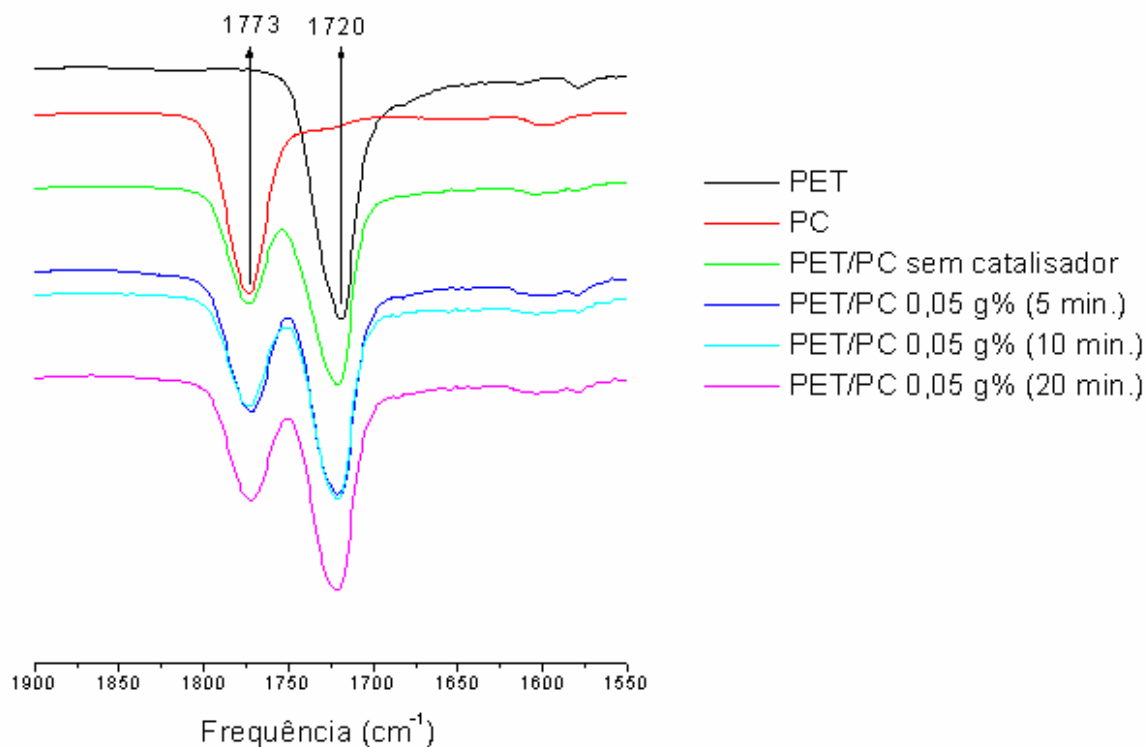


Figura 19- Espectro no infravermelho do PET, PC e das misturas PET/PC processadas em diferentes tempos, na região ente 1550-1900 cm<sup>-1</sup>

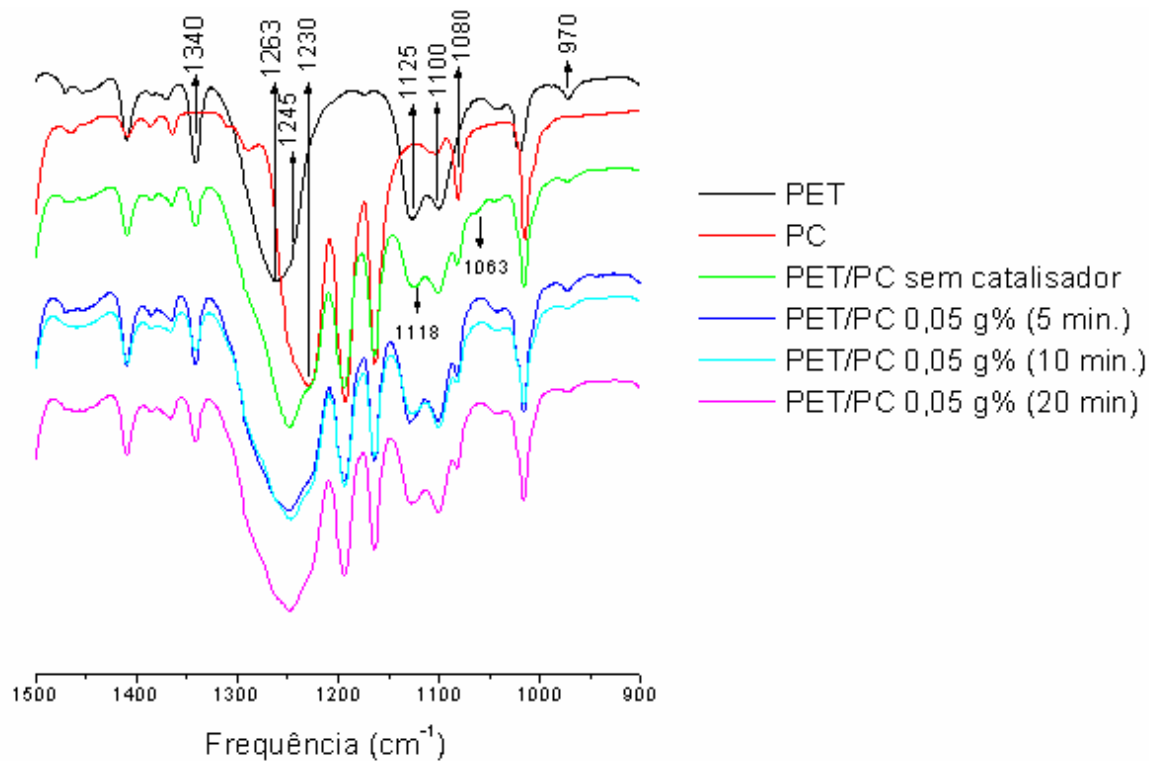


Figura 20- Espectro no infravermelho no PET, PC e misturas PET/PC processadas em diferentes tempos, na região entre 900-1500 cm<sup>-1</sup>

Considerando a região de estiramento assimétrico da carbonila (Figura 20), observou-se que a carbonila do PET ocorreu a  $1263\text{ cm}^{-1}$  e  $1245\text{ cm}^{-1}$ , enquanto a do PC apareceu em  $1230\text{ cm}^{-1}$ . O estiramento da ligação álcool do PET e PC ocorreram a  $1125\text{ cm}^{-1}$  e  $1080\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Nas misturas notaram-se algumas mudanças. A intensidade da absorção a  $1125\text{ cm}^{-1}$  do PET diminuiu ligeiramente e deslocou-se para frequência menor ( $1118\text{ cm}^{-1}$ ), enquanto a absorção do PC a  $1080\text{ cm}^{-1}$  ficou sobreposta. Observou-se também que a relação das intensidades das absorções a  $1125$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  do PET sofreram alguma alteração devido à fragmentação da porção álcool do PET, decorrente das reações de transesterificação, a absorção a  $1100\text{ cm}^{-1}$  relativa a vibração da ligação C-H do anel aromático, se tornou ligeiramente mais intensa.

As absorções relacionadas ao grau de ordem do PET ( $1340$  e  $970\text{ cm}^{-1}$ ), sofreram alguma redução em relação ao PET puro, decorrente das reações durante o processamento.

As reações de troca ocorridas entre os homopolímeros deveriam resultar em novas absorções a  $1063\text{ cm}^{-1}$ , caso fosse formada a estrutura do tipo ester-aromático-aromático, e/ou a estrutura do tipo carbonato aromático alifático em  $1040\text{ cm}^{-1}$ . (GIORNES A.M., 2006). Na mistura não-catalisada, preferencialmente ocorreu a formação de ester aromático-aromático, cuja absorção a  $1063\text{ cm}^{-1}$  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  $1040\text{ cm}^{-1}$ , 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.

### 5.5.2 ANÁLISE QUANTITATIVA DAS FRAÇÕES SOLÚVEL E INSOLÚVEL DAS MISTURAS NO INFRAVERMELHO

A composição das frações solúvel e insolúvel da mistura foi determinada conforme descrito na seção Materiais e Métodos. Os resultados de incorporação de PET no PC e de PC no PET apresentaram-se incoerentes. O motivo dos valores discrepantes foi devido a pouca eficiência do processo de extração com cloreto de metileno. Os resultados de DSC corroboram para essa afirmação, visto que na maioria das concentrações há a presença de duas  $T_g$ 's, indicando pouca incorporação do PC no PET. A extração não foi eficiente a ponto de tirar o PC dissolvido no PET, contradizendo os valores de extração que mostraram quase que 100% de incorporação.

### 5.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR)

A técnica de espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono  $^{13}\text{C}$  NMR, foi selecionada a fim de complementar a análise na região do infravermelho, por apresentar-se com maior sensibilidade que a de infravermelho.

As Figuras 21 a 27 apresentam os espectros  $^{13}\text{C}$  NMR dos homopolímeros e das misturas. Na tabela 9, são listados os principais deslocamentos químicos observados nos espectros. Tanto para o PET quanto para o PC foram detectados os mesmos deslocamentos químicos relatados na literatura (HENRICHS *et al.*, 1988; HUMELL *et al.*, 1988).

Basicamente, nos espectros das misturas apareceram os deslocamentos químicos principais de PET e PC. Não foram observadas variações nos deslocamentos químicos das carbonilas de PET e PC, indicando um baixo grau de reação de troca.

Quando se observou à região do espectro relativa a porção alifática dos materiais, verificou-se que o tempo de processamento e concentração do complexo de cobalto tiveram influencia na formação de novas estruturas.

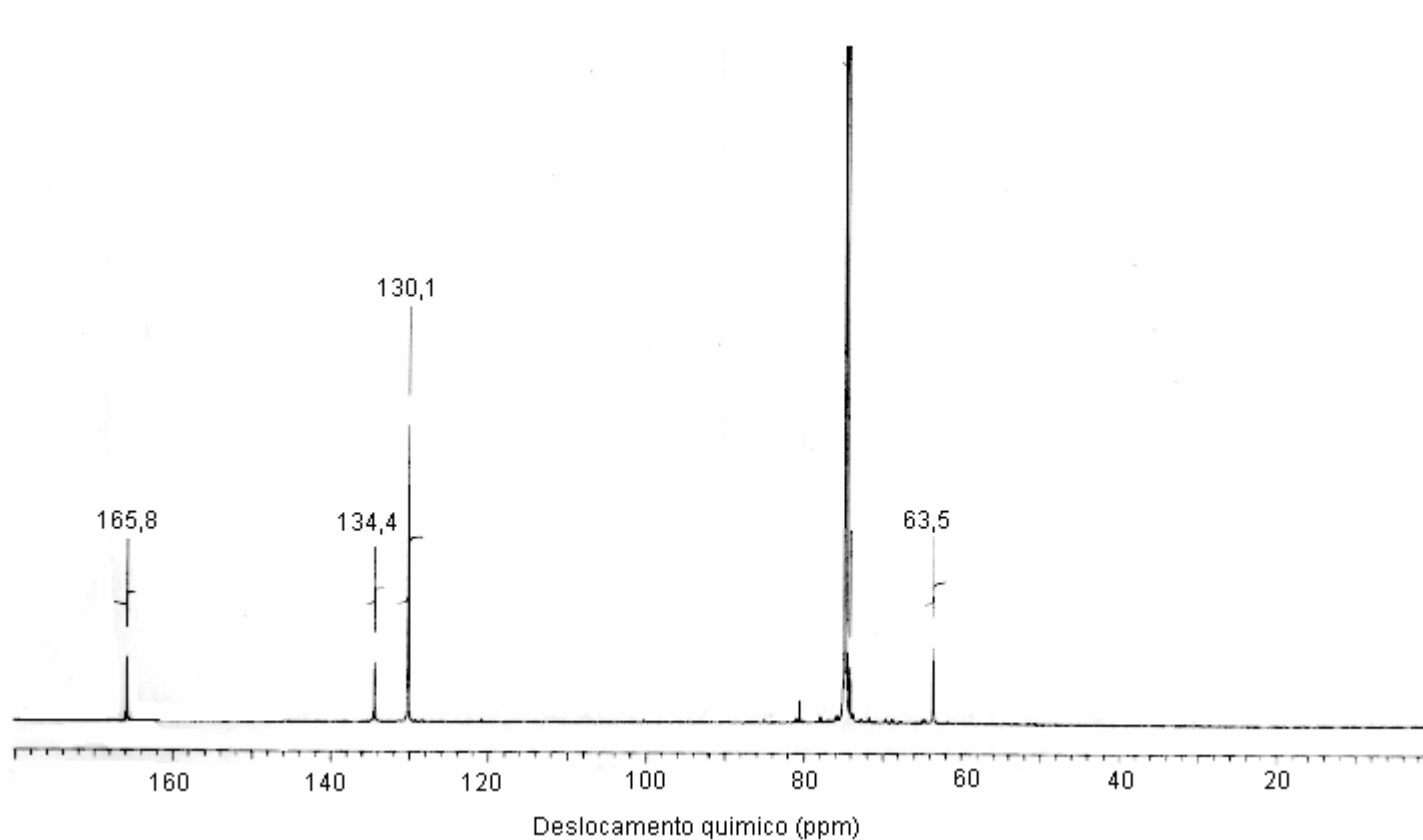
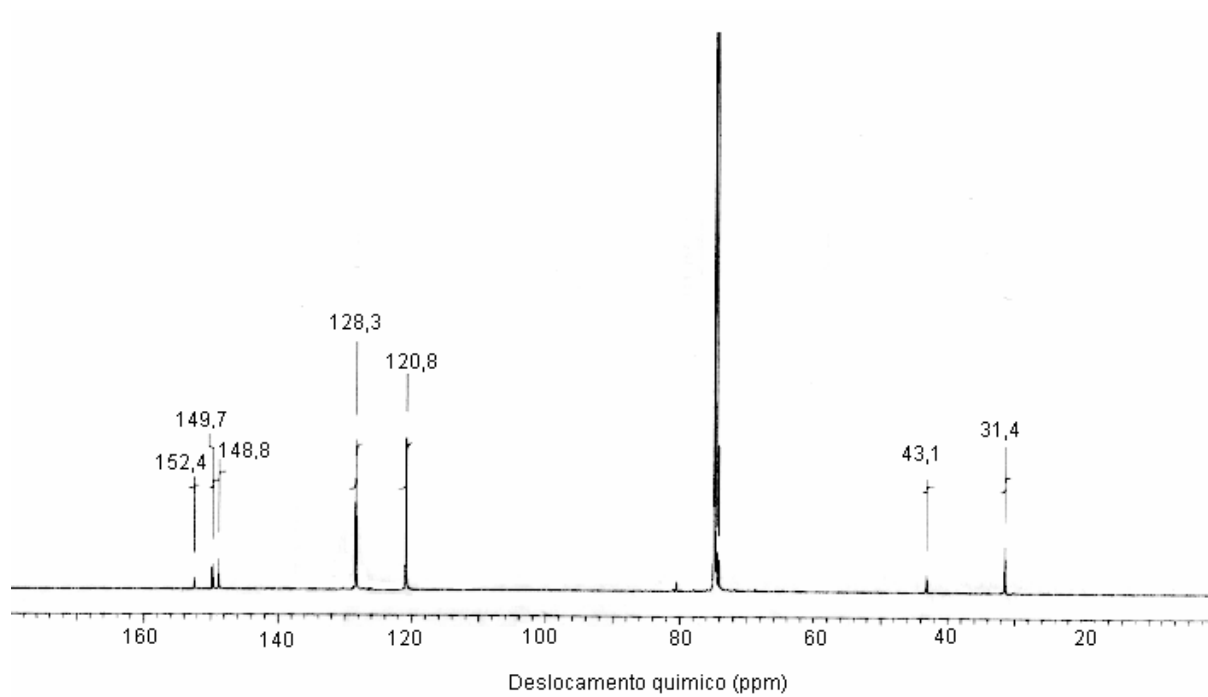
Tabela 9 - Principais deslocamentos químicos e assinalamentos do PET, PC e misturas

Amostras	Catalisador (g%)	Tempo de processamento (minutos)	Deslocamento químico (ppm)	Assinalamento
PET	-	10	165,8	C=O (C <sub>3</sub> e C <sub>8</sub> )
			134,4	C=C (C <sub>4</sub> e C <sub>7</sub> )
			130,1	C=C (C <sub>5</sub> e C <sub>6</sub> )
			63,5	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (C <sub>1</sub> e C <sub>2</sub> )
PC	-	10	152,4	C=O (C <sub>1</sub> e C <sub>12</sub> )
			149,7	O-C=C (C <sub>2</sub> e C <sub>11</sub> )
			148,8	O-C=C (C <sub>5</sub> e C <sub>8</sub> )
			128,3	C=C (C <sub>4</sub> e C <sub>9</sub> )
			120,8	C=C (C <sub>3</sub> e C <sub>10</sub> )
			43,1	<sup>3</sup> HC-C-CH <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> )
			31,4	CH <sub>3</sub> (C <sub>7</sub> )
PET/PC	-	10	165,8	C=O (PET)
			152,4	C=O (PC)
			149,7 / 148,8	O-C=C (PC)
			134,4 / 130,1	C=C (aromático PET)
			128,3 / 120,8	C=C (aromático PC)
			63,5	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (PET)
			43,1	<sup>3</sup> CH-C-CH <sub>3</sub> (PC)
			31,4	CH <sub>3</sub> (PC)
PET/PC	0,05	20	166,0	C=O (PET)
			153,4	C=O (PC)
			149,2 / 148,9	O-C=C (PC)

Tabela 9 (Continuação)- Principais deslocamentos químicos e assinalamentos do PET, PC e misturas

Amostra	Catalisador (g%)	Tempo de processamento (minutos)	Deslocamento químico (ppm)	Assinalamento
PET/PC	0,05	20	134,1/ 130,3	C=C (aromático do PET)
			128,5 / 120,9	C=C (aromático do PC)
			100,1	-
			69,6 / 68,2	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C(=O)-O-PC
			64,5 / 63,6	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (PET)
			61,1	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-PC
			43,0	<sup>3</sup> HC-C-CH <sub>3</sub> (PC)
31,4 / 30,3	CH <sub>3</sub> (PC)			
PET/PC	0,075	10	166,0	C=O (PET)
			152,9	C=O (PC)
			149,2 / 148,9	O-C=C (PC)
			134,1/130,2	C=C(aromático do PET)
			128,5 /120,9	C=C (aromático do PC)
			100,1	-
			69,6 /68,6	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-C(=O)-O-PC
			64,5 /63,6	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> (PET)
			61,1	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-PC
43,0	<sup>3</sup> HC-C-CH <sub>3</sub> (PC)			

Considerando-se o tempo de processamento, o espectro da mistura processada a 5 minutos apresentou os deslocamentos químicos principais do PET e do PC. Porém, nas misturas preparadas a 10 e 20 minutos observou-se a diminuição da área do pico referente a porção O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> do PET (63,5 ppm) e a intensificação da área do pico vicinal a 64,5 ppm, que já existia no PET puro. Além disso, verificou-se a exacerbação das áreas dos picos a 68,7 e 69,7 ppm, referente a formação de dietilenoglicol (DEG) (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

Figura 21 – Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR do PETFigura 22- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR do PC

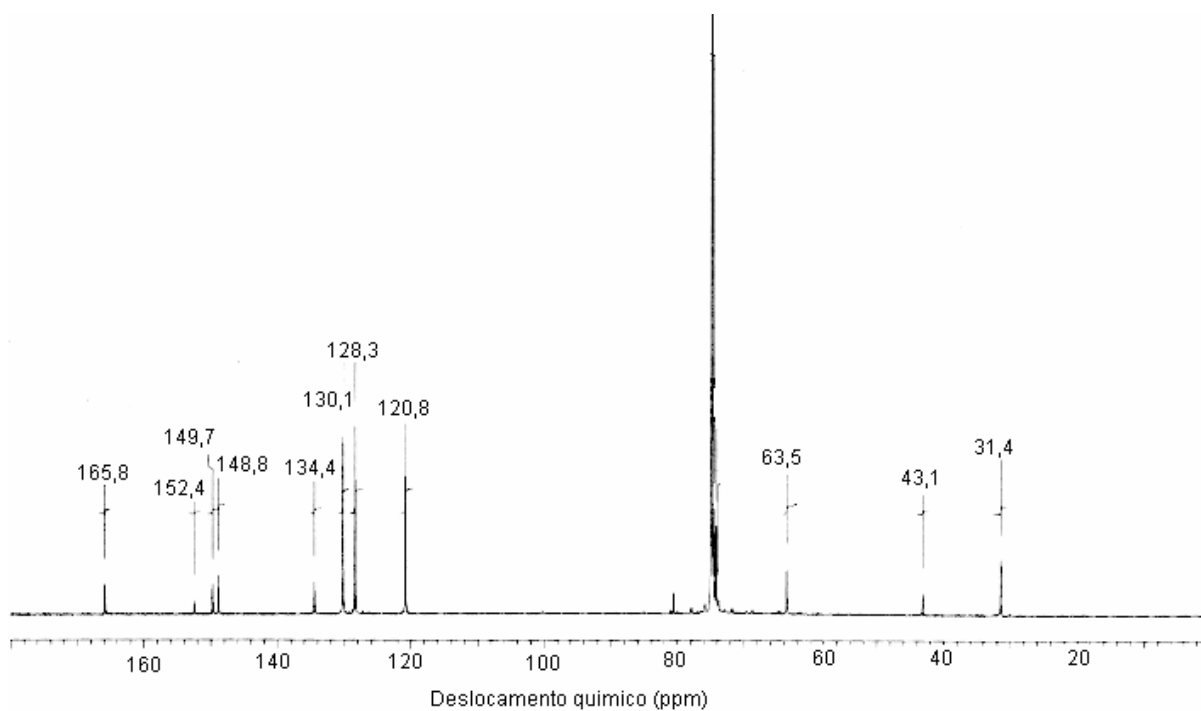


Figura 23- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR da mistura PET/PC sem catalisador

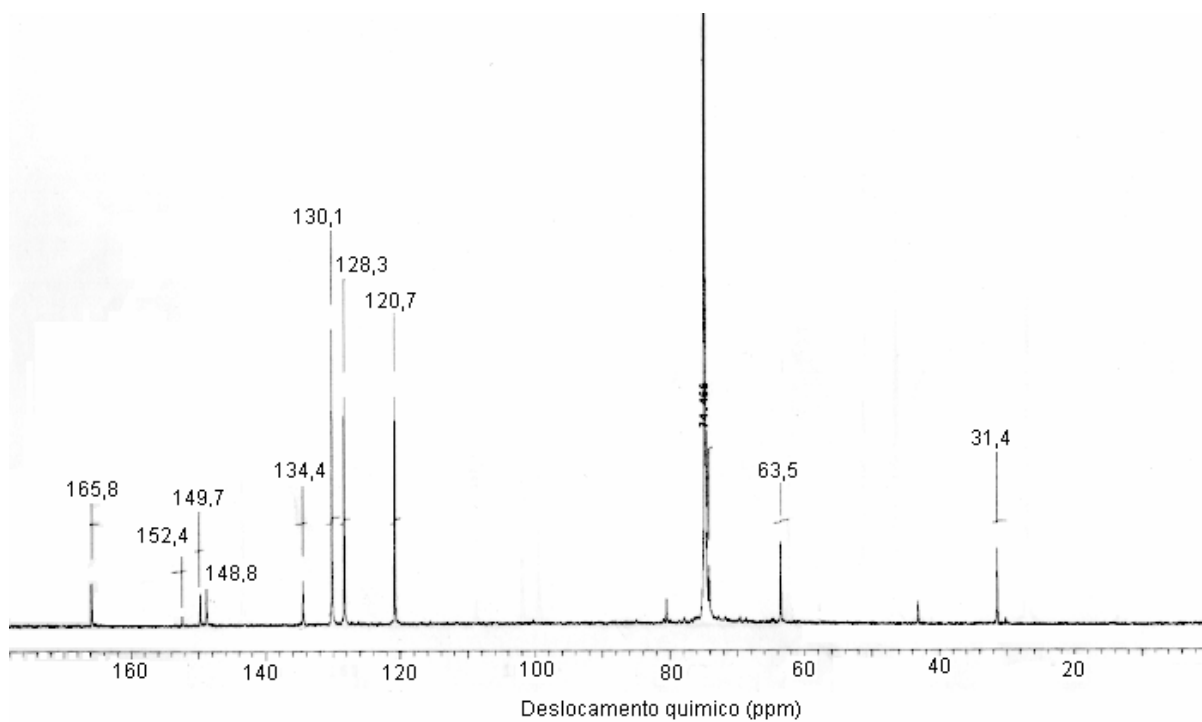


Figura 24- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR da mistura PET/PC com 0,05 g% (5 minutos de processamento)



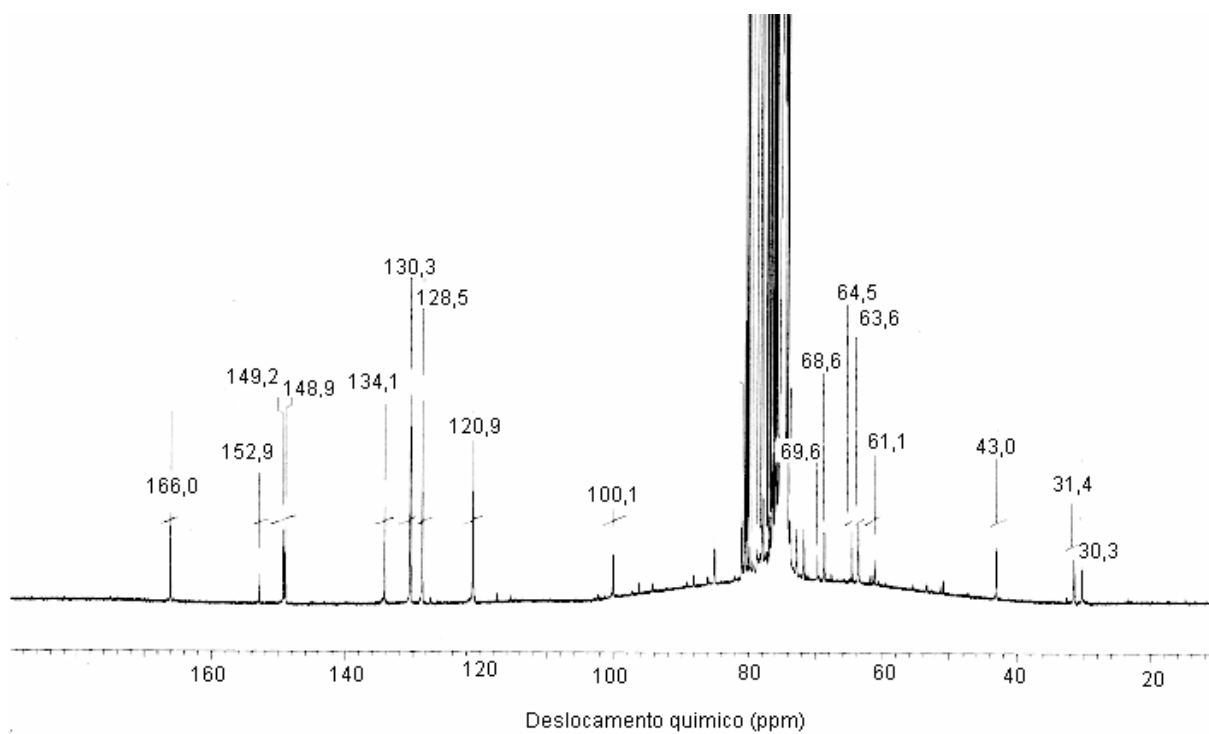


Figura 25- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR da mistura PET/PC com 0,05 g% (20 minutos de processamento)

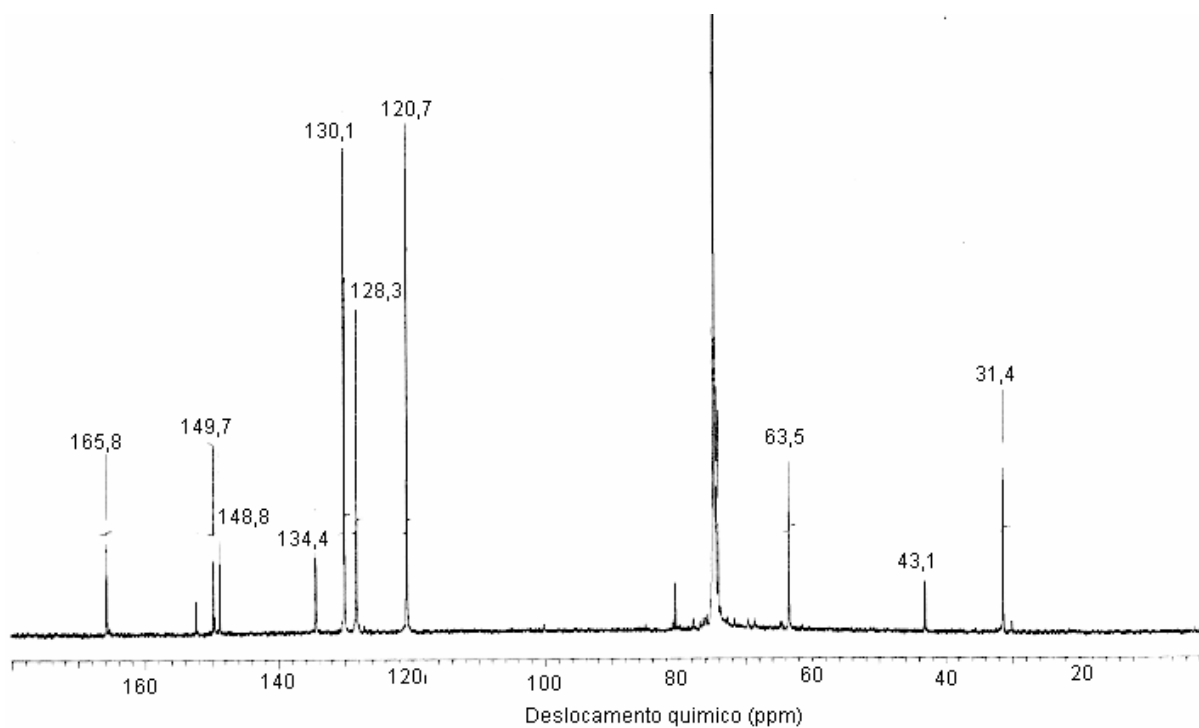


Figura 26- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR da mistura PET/PC com 0,0065 g%

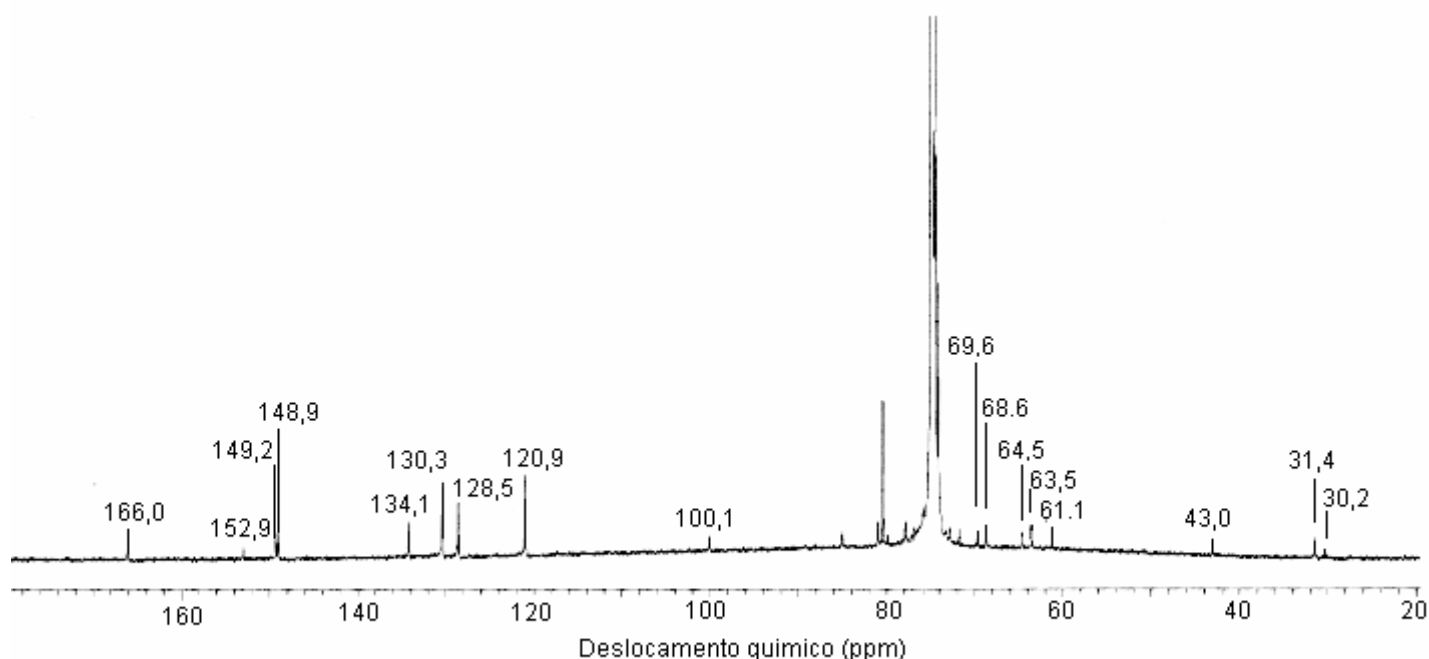


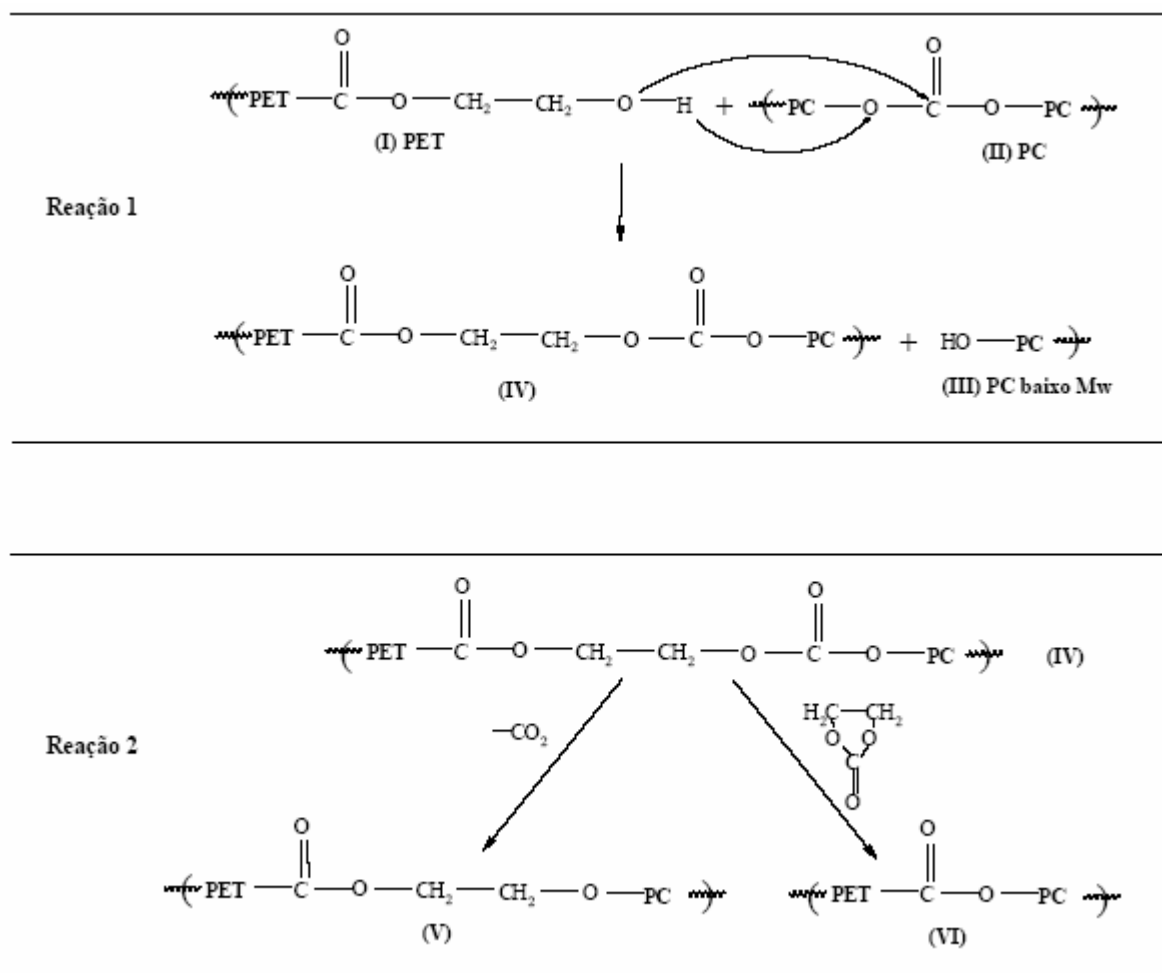
Figura 27- Espectro de  $^{13}\text{C}$  NMR da mistura PET/PC com 0,075 g%

Surpreendentemente, foi observado o aparecimento de um pico a 61,2 ppm. O surgimento desse novo deslocamento químico está relacionado ao mecanismo de reação. De acordo com trabalho anterior (GIORNES *et al.*, 2006), os mecanismos prováveis das reações de troca seriam a alcoólise e/ou acidólise dos grupos terminais do PET sobre as moléculas de PC. O mecanismo predominante foi a alcoólise (Figura 28).

Em relação ao teor de complexo de cobalto, o espectro da mistura com 0,00625 g% de catalisador apresentou os mesmos deslocamentos químicos encontrados no PET e PC puros. Com 0,05 e 0,075 g% de complexo de cobalto, apresentaram-se espectros semelhantes aos das misturas processadas a 10 e 20 minutos. Assim, as observações feitas acima são válidas para as amostras com alto teor de catalisador.

Em alguns espectros foi observado o surgimento de um pico a aproximadamente 100 ppm, que pode ser  $=\text{CH}_2$ . Esse assinalamento necessita de um estudo mais pormenorizado.

Figura 28- Mecanismo de alcoólise do grupo hidroxila terminal do PET com a ligação carbonato



Devido à sobreposição de absorções no infravermelho não foi possível detectar a nova estrutura por essa técnica. Então, o mecanismo de alcoólise foi efetiva em ambos os casos, gerando uma nova estrutura do tipo éter aromático-alifático e do DEG. A extensão da reação de troca foi limitada pela formação do éter.

### 5.7 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO DE TAMANHO (SEC)

Através da cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), foram determinados o massa molecular ponderal média ( $M_w$ ), massa molecular numérica média ( $M_n$ ) e a polidispersão ( $M_w/M_n$ ) do PET, PC e das misturas PET/PC utilizando o clorofórmio como solvente para a fração solúvel (rica em PC).

A análise de SEC indicou que ocorreu um nível de degradação bastante elevada no PC, somente pelo processamento, sendo o  $M_n$  o que apresentou maior redução de massa com cerca de 38%. O  $M_w$  foi menos sensível ao processamento (Tabela 10).

Na mistura sem catalisador, observou-se que o  $M_w$  foi muito sensível à ação do catalisador residual de antimônio, enquanto que o  $M_n$  foi recomposto pelas reações de troca ocorridas durante o processamento. A massa molar do produto de reação é praticamente da mesma ordem de grandeza do PC virgem. Assim as reações de troca superaram o efeito da temperatura e do processamento sobre o PC. A queda na polidispersão foi resultante da ação do resíduo catalítico do PET sobre o  $M_w$ .

Considerando as misturas catalisadas com 0,05 g/% e em tempos variados, observou-se que a queda de  $M_w$  é mais acentuada, em relação à mistura não catalisada, até 10 minutos de processamento em virtude de efeito degradativo adicional do catalisador de cobalto. Acima desse tempo, verificou-se o aumento de  $M_w$ , devido às reações de troca ocorridas durante o longo tempo de processamento. Em relação ao  $M_n$ , observou-se que houve uma redução até 10 minutos de processamento comparando-se com a mistura não catalisada. Os valores foram inferiores por causa da prevalência da ação catalítica do complexo de cobalto sobre as reações de troca. Em maior tempo de processamento, verificou-se o efeito contrário, resultando em um material com maior massa molar. A polidispersão foi inferior a do PC puro e similar àquela da mistura sem catalisador.

Observando-se o efeito da concentração de catalisador nas misturas catalisadas processadas a 10 minutos, exceto para a menor e maior concentração de catalisador, houve a queda de  $M_w$  nas demais concentrações. Na mistura com 0,0065 g/% de complexo, o efeito catalítico do cobalto sobre as reações de troca foi menor, o que se comprova pelo valor elevado de  $M_w$ . Surpreendentemente, acima de 0,05 g/% de complexo, verificou-se tendência do aumento do  $M_w$ . Em geral, o  $M_n$  apresentou valores da ordem de grandeza do PC puro, independente da concentração em consequência das reações de troca. Os valores de polidispersão não apresentaram qualquer tendência em relação à concentração do catalisador. Conclui-se que a concentração de catalisador é fator preponderante para as reações de troca.

Os resultados são melhores visualizados nas figuras 29 e 30.

Tabela 10 – Massas moleculares e polidispersão das frações solúveis em clorofórmio das misturas PET/PC

Amostra	Catalisador (g/%)	Tempo de processamento (min.)	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	Polidispersão
PET	-	10	-----	-----	-----
PC*	-	-	78997	40153	2.0
PC	-	10	72793	24973	2.9
PET/PC	-	10	58227	36030	1.6
PET/PC	0,05	5	49488	27829	1.8
PET/PC	0,05	10	50219	32591	1.5
PET/PC	0,05	20	67151	38737	1.7
PET/PC	0,00625	10	95081	34923	2.7
PET/PC	0,0125	10	61316	33499	1.8
PET/PC	0,025	10	71654	36411	2.0
PET/PC	0,05	10	50219	32591	1.5
PET/PC	0,075	10	80639	38511	2.1

\* Policarbonato sem estar processado

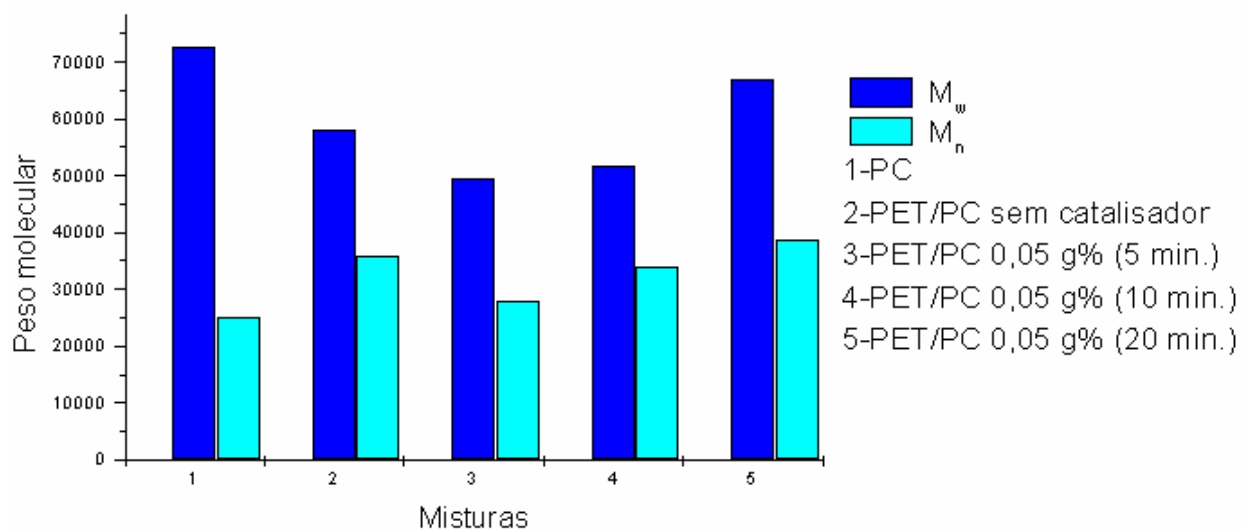


Figura 29 –Variação dos pesos moleculares do PC e mistura PET/PC processadas em diferentes tempos

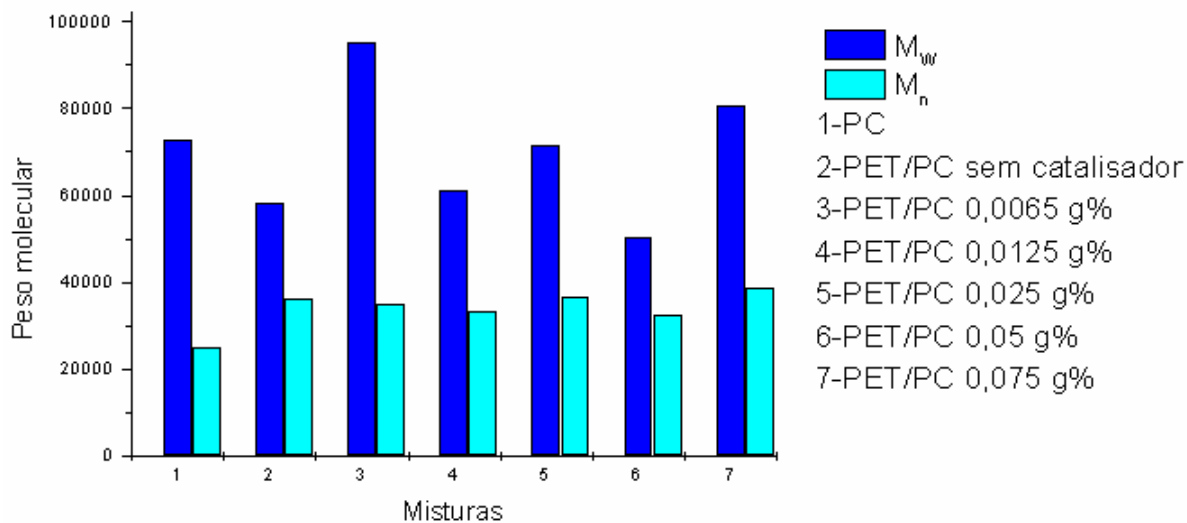


Figura 30 – Variação dos pesos moleculares do PC e mistura PET/PC com diferentes teores de catalisador, processadas em 10 minutos

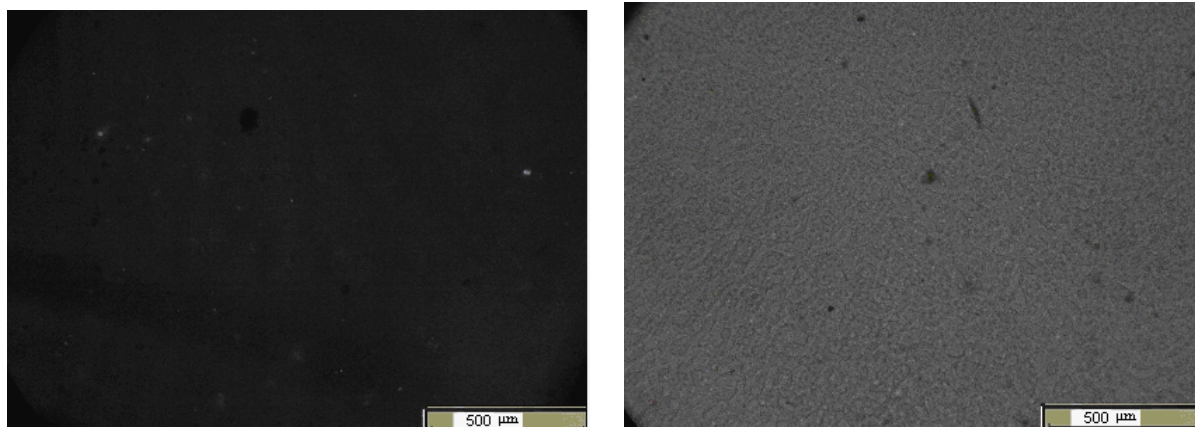
## 5.8 MICROSCOPIA ÓTICA

A Figura 31 (a e b) apresenta as fotomicrografias do PET puro fundido e PET após resfriamento. Observa-se que no estado fundido o material é homogêneo, conforme esperado. Após 3 minutos a 280 ° C, o material foi resfriado e observou-se o início da cristalização em torno de 191 ° C. A fotomicrografia do PC (Figura 32) apresenta um fundido homogêneo, conforme esperado.

A mistura sem catalisador (Figura 33 a) também apresentou um fundido homogêneo indicando que os materiais são miscíveis no estado fundido, mesmo considerando as diferenças nos índices de refração do PET (1,65) e do PC (1,58). A mistura sob resfriamento (Figura 33 b) mostrou o início da cristalização em temperatura inferior a do PET puro (175 ° C), indicando que a presença do PC reduz a velocidade de cristalização do PET. Esse fato ocorre devido a fatores de difusão e/ou ocorrência das reações de transesterificação. A fotomicrografia mostra que o PET é a matriz.

Nas misturas catalisadas, a influencia do tempo e da concentração do catalisador de cobalto seguem a mesma tendência. Nas misturas com 5 e 20 minutos de processamento, Figuras 34a e 35a, respectivamente, apresentaram o fundido homogêneo contendo ainda bolhas decorrentes da liberação de gases (gás carbônico e/ou carbonato de etileno) em decorrência das reações de troca. (LICIARDELLO *et al.*, 2003)

Durante o resfriamento (Figura 34b e 35b), observou-se que a cristalização do PET se iniciava em temperatura muito inferior ( entre 140-145°C) as observadas para o PET e para a mistura não catalisada. Observou-se também que as bolhas permaneceram retidas pelas lâminas de vidro. No maior tempo de processamento verificou-se que as bolhas tinham diâmetro superior ao observados na reação em 5 minutos, em virtude da maior liberação de gases e da coalescência das bolhas. A intensidade de luz refletida pelos cristais é menos intensa no maior tempo de processamento, indicando menor grau de cristalinidade.



a) no estado fundido

b) após resfriamento

Figura 31 - Micrografia ótica do PET

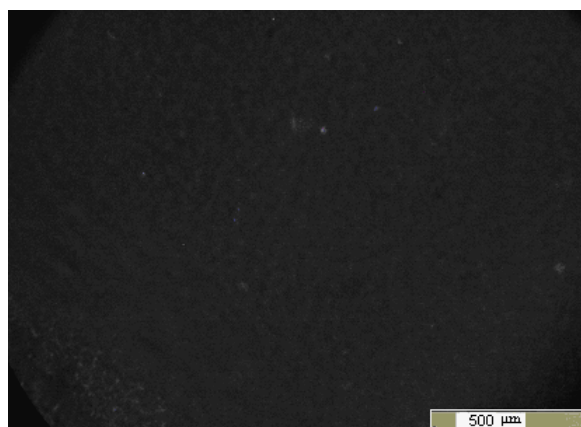
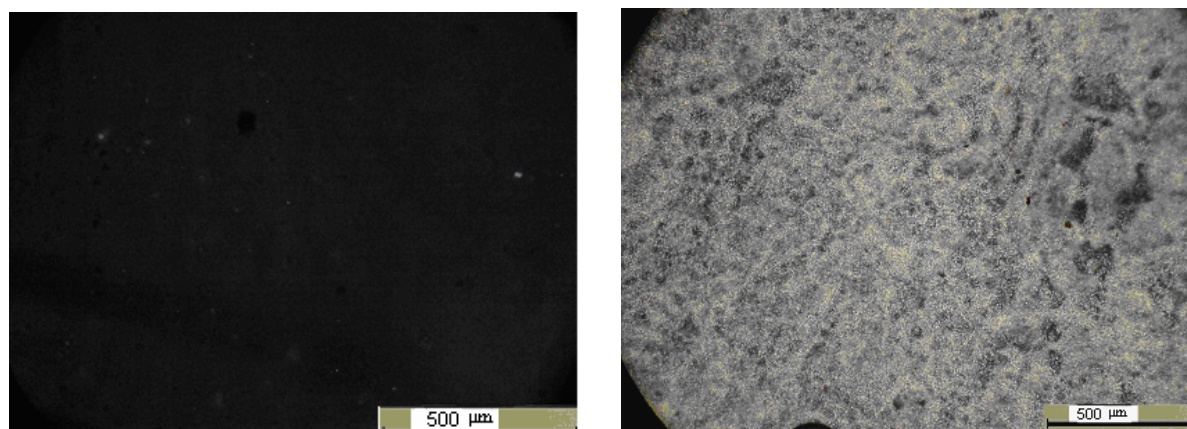


Figura 32 - Micrografia ótica do PC no estado fundido

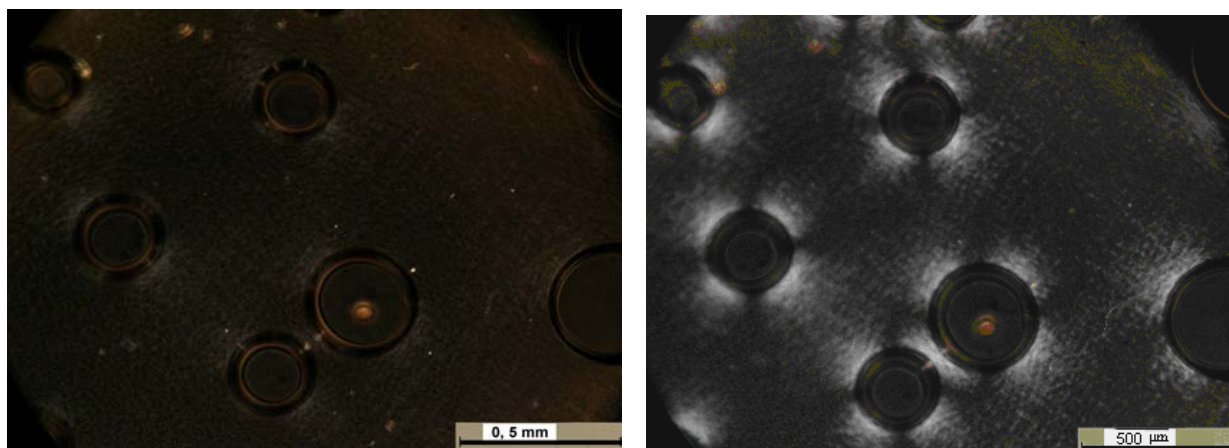


a) no estado fundido

b) após resfriamento

Figura 33- Micrografia ótica da mistura PET/PC sem catalisador

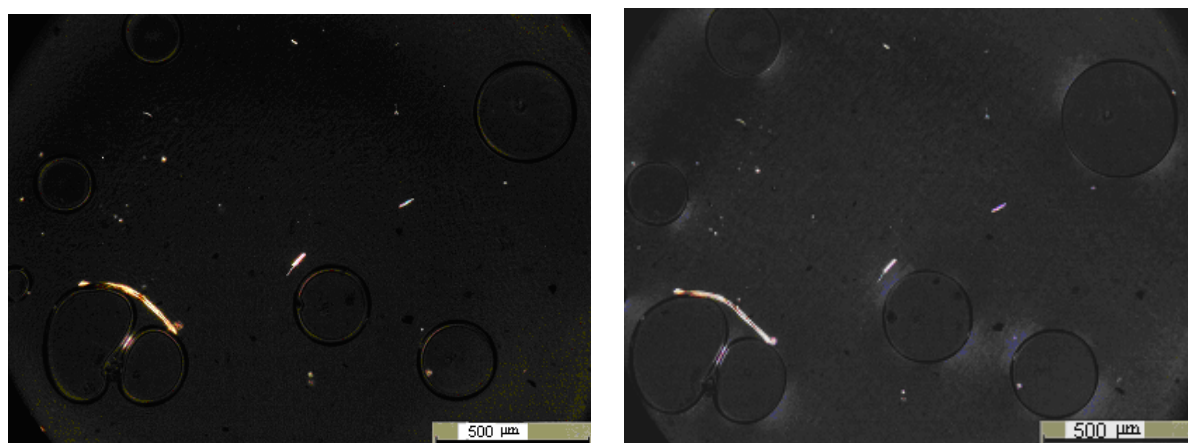




a) no estado fundido

b) após resfriamento

Figura 34- Micrografia ótica da mistura PET/PC com 0,05 g% de catalisador em 5 minutos de processamento



a) no estado fundido

b) após resfriamento

Figura 35 - Micrografia ótica da mistura PET/PC com 0,05 g% de catalisador em 20 minutos de processamento

Em relação ao efeito da concentração do complexo de cobalto, as misturas catalisadas com 0,0125 g% e 0,075 g% no estado fundido (Figura 36a e 37a), apresentaram-se homogêneas, contendo bolhas de liberação de gases de dimensões variadas, em função da diferença de velocidade das reações de troca, que continuam ocorrendo no estado fundido. Sob resfriamento (Figura 36b e 37b), a mistura com menor concentração de catalisador iniciou a cristalização em torno de 172 °C, abaixo

da temperatura de cristalização do PET (191°C) e similar a da mistura sem catalisador (175°C), indicando que em baixos teores de catalisador de cobalto prevaleceu o efeito do catalisador residual. Em maior concentração do complexo, a temperatura de cristalização do PET ocorreu em torno de 137°C, em decorrência da maior velocidade das reações de troca. A intensidade de luz refletida pelos cristais é pouco perceptível, indicando a redução de cristalinidade do PET. As bolhas de gases são perceptíveis em ambos os casos, apresentando maior diâmetro na mistura com maior teor de catalisador, conforme detalhado anteriormente.

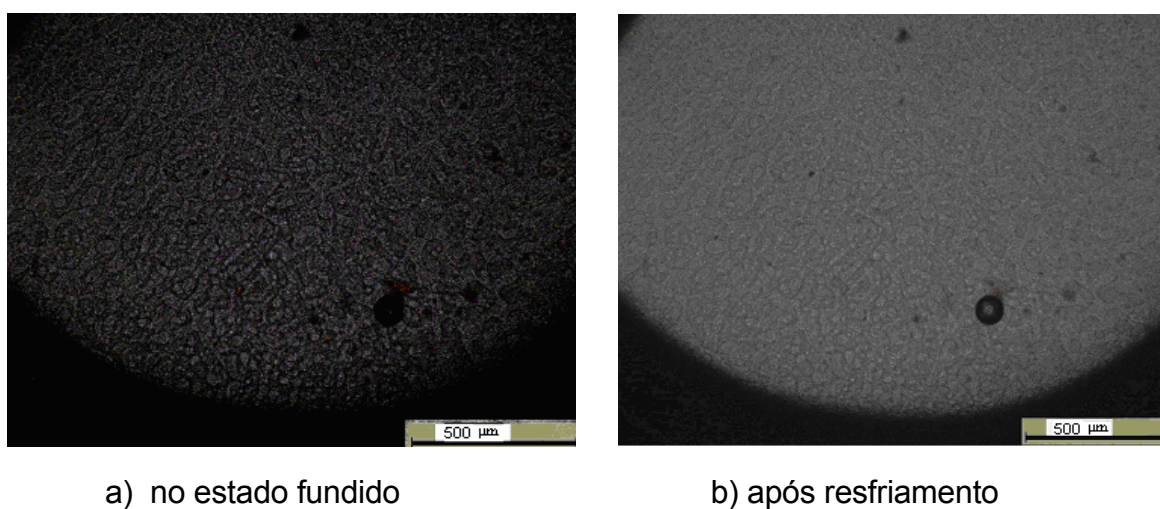


Figura 36 - Micrografia ótica da mistura PET/PC com 0,00625 g% de catalisador em 10 minutos de processamento

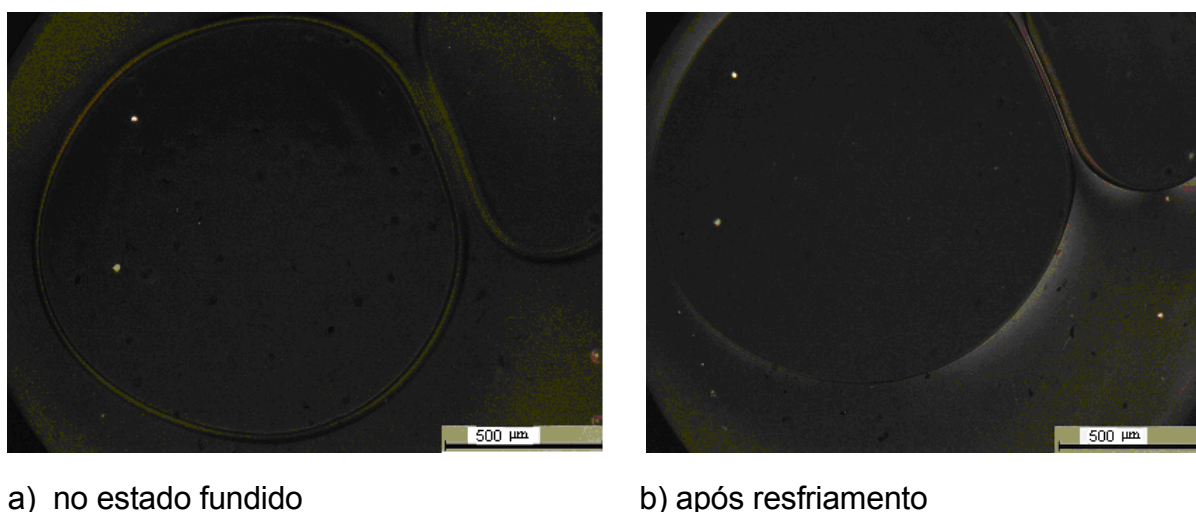


Figura 37 - Micrografia ótica da mistura PET/PC com 0,075 g% de catalisador em 10 minutos de processamento

Suzuki e colaboradores (1988) observaram que na mistura PET/PC (50/50) sem catalisador e processada em extrusora há o mesmo tipo de formação de bolhas encontradas neste estudo. Atribuíram então o surgimento das bolhas a continuidade da reação e a perda de gás carbônico produzido durante a reação da mistura PET/PC.

### 5.9 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X A ALTO ÂNGULO (WAXS)

A difratometria de raios-X foi utilizada para avaliar as modificações na estrutura cristalina do PET das misturas. Os difratogramas de WAXS do PET, PC e das misturas PET/PC são apresentados nas Figuras 38 e 39. Os valores de  $2\theta$  e as respectivas distâncias interplanares nos planos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  são mostrados na Tabela 11.

O plano a desaparece nas misturas processadas com adição de catalisador, independente da concentração de catalisador e do tempo de processamento. Observa-se que a intensidade dos picos nos planos  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$  diminuem e tendem a desaparecer tanto em função do tempo de processamento, como da concentração de catalisador.

O difratograma do PET apresentou os 3 halos cristalinos característicos a, b e c, respectivamente, relacionados ao ângulo de Bragg em 25,9 / 17,2 e 14,3. Esses halos representam a porção ordenada dos segmentos metilênico ( $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ ) e aromático ( $\vec{a}$ ) da estrutura do PET. Como esperado, o difratograma do PC apresentou perfil de uma estrutura completamente amorfa.

Na mistura sem catalisador, a curva de WAXS apresentou-se semelhante a do PET, com um halo amorfo mais pronunciado, em decorrência da presença do PC.

Em relação a influência do tempo de processamento, observou-se que as curvas têm perfis semelhantes. Não há evidência do halo referente ao plano  $\vec{a}$ . Há uma diminuição significativa dos halos referentes aos planos  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ . Isto é indicativo da perda de cristalinidade do PET em função da ocorrência das reações de troca.

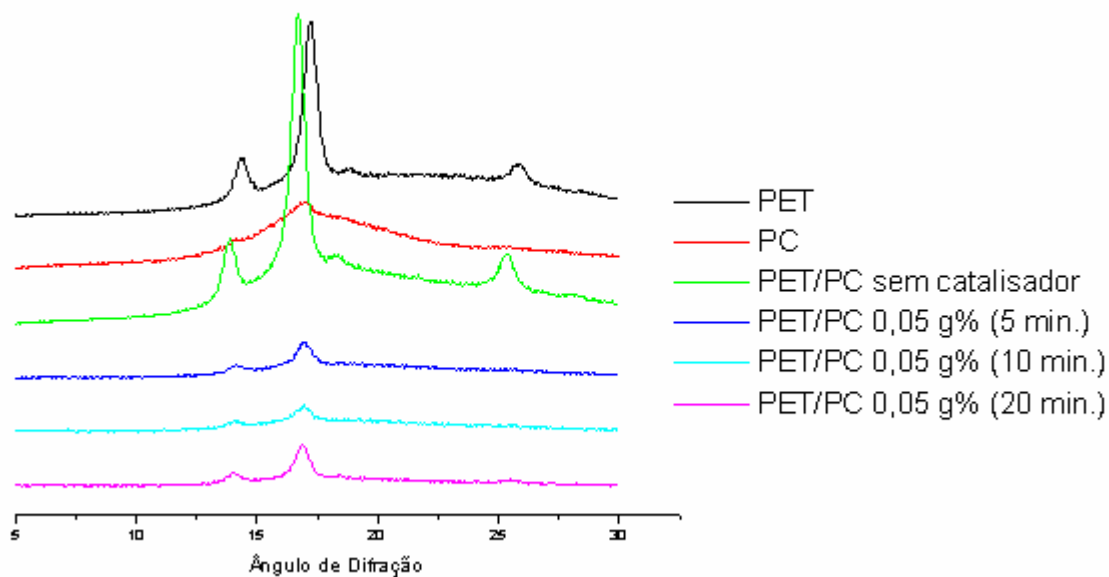


Figura 38- - Curvas de Waxes do PET, PC e misturas PET/PC, processadas em diferentes tempos

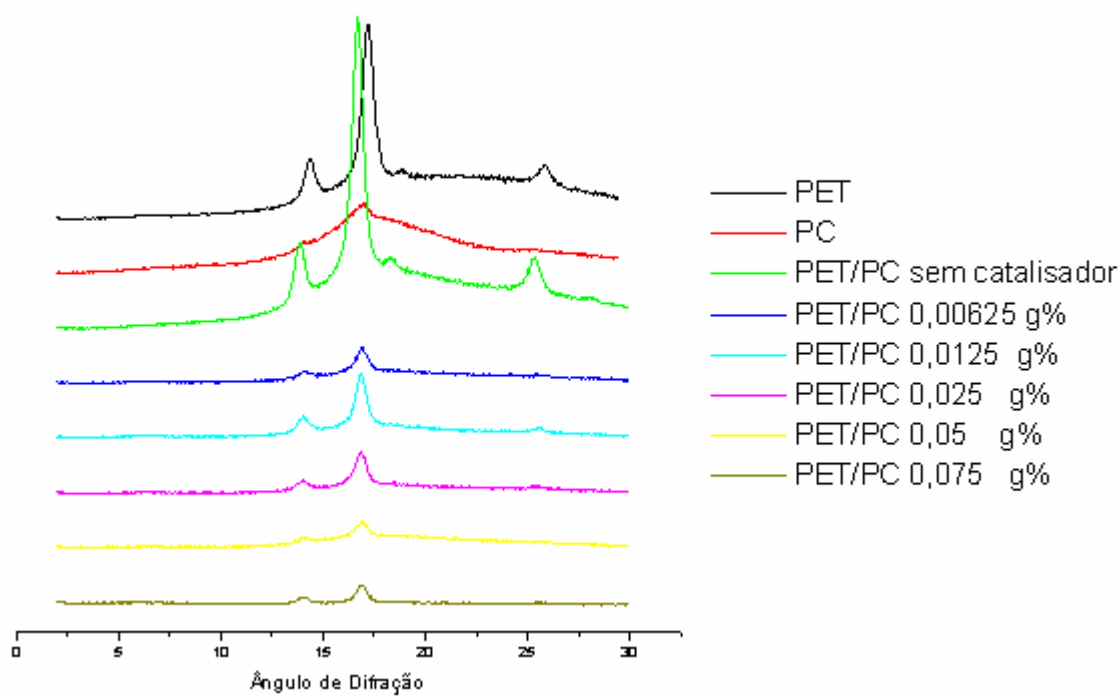


Figura 39-Curvas de WAXS de PET, PC e misturas PET/PC com diferentes teores de catalisador, processadas em 10 minutos

Com relação ao efeito da concentração de catalisador, observou-se que o efeito foi semelhante ao do tempo de processamento, isto é, quanto maior a concentração do complexo de cobalto menos cristalino é o material. A Tabela 11 indica que houve pouca influência tanto do tempo de processamento quanto da concentração do catalisador nos parâmetros de rede do PET, exceto para o plano  $a$  que desapareceu.

Tabela 11 -Influência da concentração e do tempo de processamento na variação das distancias entre as cadeias nos planos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ , à medida que ocorrem alterações nos ângulos de Bragg

Amostra	Tempo de reação (min.)	Catalisador (g%)	Plano $a$		Plano $\vec{b}$		Plano $\vec{c}$	
			$2\theta$ (°)	D(Å)	$2\theta$ (°)	D(Å)	$2\theta$ (°)	D(Å)
PET	10	-	25,9	3,44	17,2	5,16	14,3	6,20
PC	10	-	-	-	-	-	-	-
PET/PC	10	-	25,3	3,52	16,7	5,31	13,8	6,40
PET/PC	5	0,05	-	-	16,9	5,25	14,0	6,33
PET/PC	10	0,05	-	-	17,0	5,22	14,2	6,24
PET/PC	20	0,05	-	-	16,8	5,28	14,0	6,33
PET/PC	10	0,00625	-	-	16,9	5,25	14,1	6,28
PET/PC	10	0,0125	-	-	16,8	5,31	13,9	6,37
PET/PC	10	0,025	-	-	16,9	5,24	14	6,33
PET/PC	10	0,05	-	-	17,0	5,22	14,2	6,24
PET/PC	10	0,075	-	-	16,9	5,25	14,0	6,33

Os resultados de WAXS estão de acordo com aqueles obtidos pelo DSC, isto é, tanto tempo de processamento quanto a concentração do complexo de cobalto afetam a cristalização do PET, devido a ocorrência das reações de troca e de degradação do PET.

## 5.10 PROPRIEDADE TÊNซิล

Nas Figuras 40 e 41 são apresentadas as curvas tensões *versus* deformação do PET e das misturas, em relação ao tempo de processamento e a concentração de catalisador. Por motivos operacionais não foi possível moldar corpos de prova do PC. Para fins comparativos foram usados os valores indicados na carta técnica desse material, fornecida pela GE Plastic (Lexan®,2006). Nesse caso não foi mencionada a condição do ensaio tênil. A Tabela 12 apresenta os parâmetros mecânicos obtidos das curvas tensesis.

Conforme esperado, a curva mecânica do PET apresentou a região elástica, a região do escoamento plástico, a região do estiramento a frio, formação de fibra e finalmente a ruptura, comportamento clássico de um polímero semicristalino.

Em relação ao tempo de processamento (Figura 40), as misturas apresentaram o perfil similar a curva mecânica do PET, exceto a mistura processada por 20 minutos, que rompeu antes do ponto de escoamento, apresentando-se como material muito frágil. Nas misturas observou-se uma melhoria na tensão de ruptura em relação ao PET puro. A incorporação do PC ao PET teve pouca influência no alongamento, exceto na mistura processada com 20 minutos. O tempo de processamento reduz proporcionalmente o alongamento na ruptura, em decorrência das reações de troca e de degradação dos materiais.

Considerando-se o efeito do teor de complexo de cobalto (Figura 41), todas as misturas apresentaram tensão de ruptura superior ao do PET. Observou-se que as misturas com até 0,0125 g% de complexo apresentaram a curva mecânica similar a da mistura não-catalisada. A partir dessa concentração até 0,075 g%, houve queda progressiva da tensão de ruptura, o material perdeu a característica dúctil e tornou-se frágil. Este comportamento foi semelhante ao encontrado para o tempo de processamento. Isso significa que o tempo de processamento e teor de complexo atuam de modo semelhante.

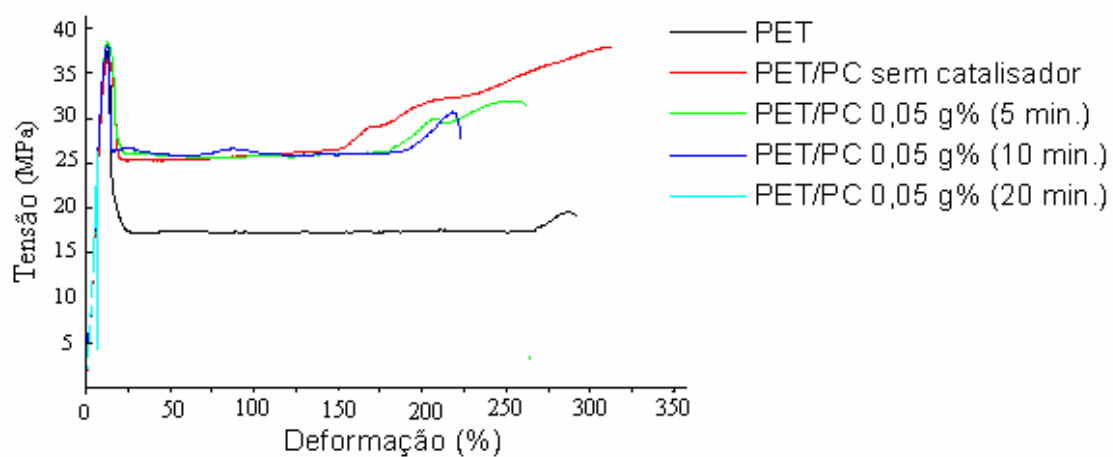


Figura 40 -Curva tensão *versus* deformação de PET e PET/PC, processadas em diferentes tempos

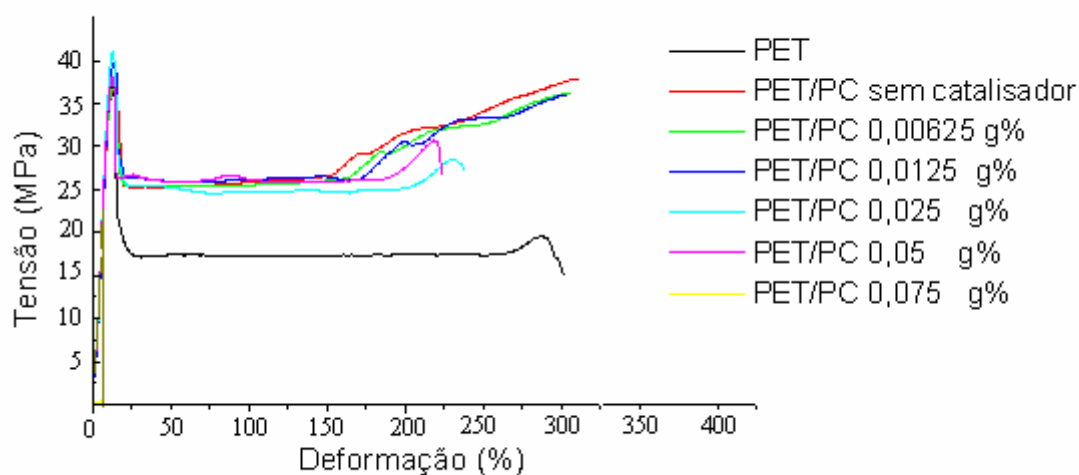


Figura 41– Curva tensão *versus* deformação de PET e PET/PC com diferentes teores de catalisador processadas em 10 minutos

Tabela 12- Parâmetros mecânicos obtidos das curvas t ênseis do PET e misturas PET/PC

Amostra	Catalisador (g%)	Alongamento na ruptura (%)	Tensão na ruptura (MPa)	Módulo (MPa)	Alongamento no ponto de escoamento (%)	Tensão no ponto de escoamento (MPa)
PC <sup>*</sup>	-	160	67	2350	-	-
PET <sup>b</sup>	-	287 ± 21	19,4 ± 9,8	347 ± 22	12,5 ± 1,1	37,7 ± 1,0
PET/PC <sup>b</sup>	-	309 ± 18	38,0 ± 1,7	352 ± 43	12,8 ± 0,1	36,6 ± 1,0
PET/PC <sup>a</sup>	0,05	261 ± 15	31,9 ± 16,2	435 ± 59	13,2 ± 0,1	38,6 ± 1,0
PET/PC <sup>b</sup>	0,05	218 ± 60	31,4 ± 5,1	554 ± 47	12,9 ± 0,1	38,3 ± 1,0
PET/PC <sup>c</sup>	0,05	71 ± 13	26,2 ± 4,4	480 ± 63	-	-
PET/PC <sup>b</sup>	0,00625	304 ± 35	36,6 ± 3,7	359 ± 14	12,8 ± 0,1	37,1 ± 1,0
PET/PC <sup>b</sup>	0,0125	302 ± 33	36,5 ± 3,3	362 ± 36	12,8 ± 0,1	39,7 ± 1,0
PET/PC <sup>b</sup>	0,025	232 ± 73	28,6 ± 3,5	376 ± 33	13,1 ± 0,1	41,1 ± 0,8
PET/PC <sup>b</sup>	0,05	218 ± 60	31,4 ± 5,1	554 ± 24	12,9 ± 0,1	38,3 ± 1,0
PET/PC <sup>b</sup>	0,075	65 ± 12	22,7 ± 10,4	499 ± 19	-	-

\* Dados fornecidos pelo fabricante (2006) / <sup>a</sup> 5 minutos, <sup>b</sup> 10 minutos e <sup>c</sup> 20 minutos de processamento



Os parâmetros apresentados na Tabela 12 indicam que a mistura sem catalisador tem valores de parâmetros mecânicos muito semelhantes ao PET, exceto que, conforme mencionado, a tensão da ruptura é duas vezes a do PET puro.

Quando se observa o efeito do tempo de processamento sobre as propriedades da mistura catalisada, verifica-se que, até 10 minutos o módulo tende a crescer. O módulo aumentou cerca de 60% em relação ao PET puro, porém é infinitamente inferior ao módulo do PC. Após esse tempo, o módulo decresce, porém ainda é superior ao do PET. Os valores são decorrentes da competição entre as reações de transesterificação e degradação. Até 10 minutos, de processamento os parâmetros no ponto de escoamento foram semelhantes ao do PET. Após esse tempo, o material não escoou em virtude da mudança de dúctil para frágil. Os parâmetros na ruptura apresentaram tendência de queda, tanto pelas reações de troca quanto pela degradação.

O efeito da concentração do complexo mostrou que até 0,0125 g% os parâmetros foram similares ao do PET e da mistura não-catalisada, exceção feita à tensão na ruptura, que praticamente dobrou em relação ao PET. Acima dessa concentração, o módulo apresentou tendência de aumento, atingindo valores entre 40-60%, considerando o módulo do PET, porém muito inferior ao do PC. Os parâmetros no escoamento não apresentaram alterações significativas, exceto a com 0,075 g% de complexo que apresentou comportamento frágil. A tensão na ruptura das misturas foram superiores a do PET, porém inferior a do PC. Com maior quantidade de catalisador, o valor da tensão é praticamente igual ao PET puro. O alongamento na ruptura mostra uma clara tendência de queda.

Tanto o elevado tempo de processamento, quanto o alto teor de complexo não mostraram melhoria acentuada nas propriedades mecânicas dos materiais processados. O efeito do catalisador foi prejudicial às propriedades finais.

Não foram encontrados na literatura relatos sobre propriedade mecânica da mistura PET/PC preparadas em misturador interno.

KONG e colaboradores (2002) mostraram uma tendência à diminuição dos parâmetros de ruptura semelhante aos resultados encontrados nesta Tese, tanto para a mistura PET/PC 50/50 sem catalisador quanto com catalisador.

Surpreendentemente resultados encontrados na literatura para mistura PET/PC 50/50 reciclada processada em extrusora a 270°C, mostraram valores de modulo superior aos encontrados nesta Tese (FRAISE *et al.*, 2005).

### 5.11 PROPRIEDADE DE IMPACTO

A resistência ao impacto em função do tempo de processamento e da concentração de catalisador é mostrada na Tabela 14. Os resultados são melhores visualizadas pelas Figuras 42 e 43.

Tabela 14- Propriedade de impacto de PET, PC e misturas PET/PC

Amostra	Resistência ao Impacto (J/m)
PC*	880
PET	19 ± 0,7
PET/PC sem catalisador	34 ± 1,9
PET/PC 0,05 g% (5 min.)	26 ± 2,5
PET/PC 0,05 g% (10 min.)	40 ± 1,3
PET/PC 0,05 g% (20 min.)	22 ± 0,9
PET/PC 0,00625 g%	35 ± 1,5
PET/PC 0,0125 g%	37 ± 3,6
PET/PC 0,025 g%	38 ± 2,8
PET/PC 0,05 g%	40 ± 1,3
PET/PC 0,075 g%	89 ± 0,9

\* Dado fornecido da literatura (Lexan,2006)

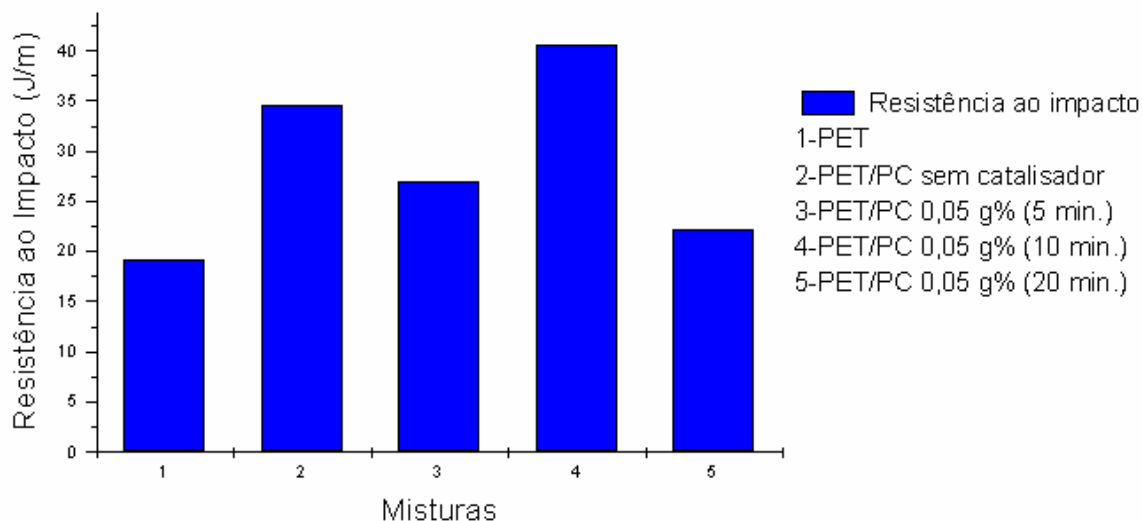


Figura 42- Variação da resistência ao impacto do PET, PC e misturas PET/PC processadas em diferentes tempos

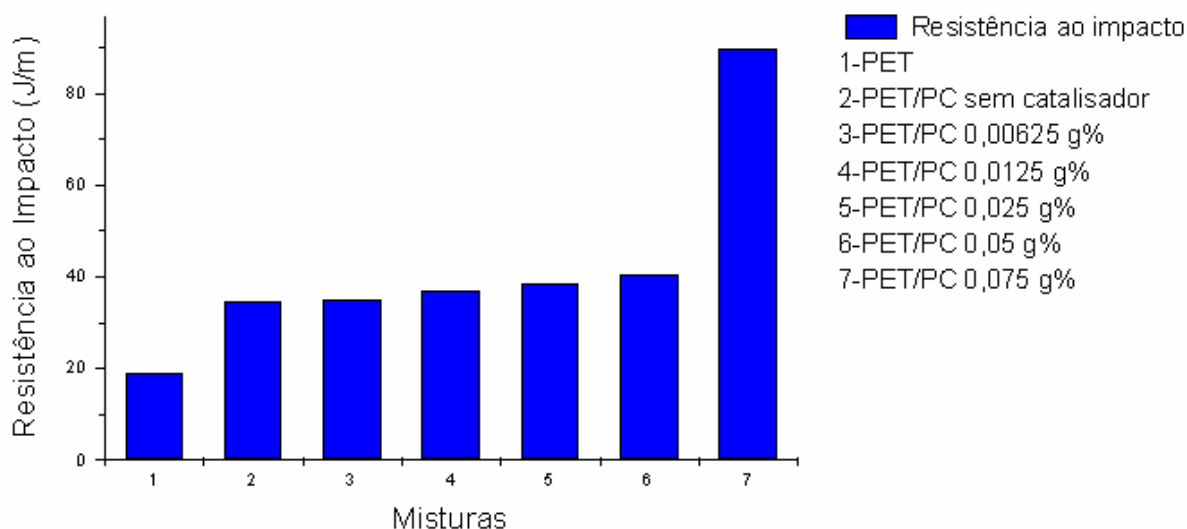


Figura 43- Variação da resistência ao impacto do PET e das misturas PET/PC com diferentes teores de catalisador, processadas em 10 minutos

Surpreendentemente, não há linearidade dos valores de resistência ao impacto em relação ao tempo de processamento. Esperava-se que houvesse o aumento desta propriedade com o aumento das reações de troca, que é função do tempo de processamento, conforme discutido anteriormente. Alguns valores foram quase 2

vezes maiores que do PET , porém muito inferiores ao PC. Isto indica que as reações de troca não são o principal fator para melhoria da propriedade.

Similarmente, o mesmo comportamento foi observado em relação à concentração de catalisador. Até 0,05 g% de catalisador, o máximo que se atingiu da resistência ao impacto foi o dobro do valor encontrado para o PET. Para se atingir o quádruplo do valor de resistência do PET foi necessário usar 0,075 g% de catalisador, ainda assim o valor foi muito inferior ao PC sozinho, confirmando que as reações de troca são fundamentais para se atingir valores altos de resistência ao impacto.

Os resultados de resistência ao impacto encontrados nesta tese foram cerca de 50% superiores aos relatados na literatura para a mistura PET/PC 50/50 processadas em extrusora, porém infinitamente menor que o valor do policarbonato(KONG et al., 2002; FRAISE *et al.*, 2005).

## 6. CONCLUSÕES

- Tanto o tempo de processamento elevado quanto a alta concentração do complexo de cobalto não conduziram a materiais com propriedades mecânicas satisfatórias.
- O mecanismo de alcoólise prevaleceu no presente estudo gerando uma estrutura do tipo éter aromático -alifático. O PC é mais suscetível as reações de troca.
- Em tempos de processamento elevados e a altas concentrações de complexo, observou-se a intensificação de reações laterais conduzindo a formação de estrutura do tipo dietileno glicol (DEG)
- A extensão de reação foi limitada pela exarcebação da concentração de DEG nas misturas e pela formação do éter aromático – alifático.
- Não foi possível elucidar porque prevaleceu o mecanismo de alcoólise em detrimento do mecanismo da acidólise.
- O efeito do catalisador (altas concentrações) provoca a degradação, principalmente no PET.

## 7. SUGESTÕES

- Verificar se o PC comercial é estabilizado e comparar com um PC não estabilizado, visando observar o seu comportamento nas misturas PET/PC com e sem catalisador.
- Utilizar outro PC de peso molecular mais elevado visando aumentar as propriedades mecânicas dos produtos de reação.
- Estudar a reologia do sistema PET/PC.

## 8. REFERÊNCIAS

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

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

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

ALVES, N.M., MANO, J.F., RIBELLES, J.L.G. Molecular mobility in polymers studies with thermally stimulated recovery. II. Study of the glass transition of semicrystalline PET and comparison with DSC and DMA results. **Polymer**, **43**, p. 3627-3633, 2002.

Apostila do manual da Haake

Banach, T.E.; Berti, C.; Colonna, M.; Marianucci, E.; Messori, M.; Pilatti. (2001); "New catalysts for poly(butylene terephthalate) synthesis 1. Titanium-lanthanides and titanium-hafnium systems"; **Polymer** **42**, 7511-7516

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.

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

Cheah, K.; Cook, W.D. (2003); "Structure-property relationships of blends of polycarbonate" ; **Polymer Engineering and Science** **43**, 1727-1735. **37**, 1961-1966

Echevarría, G.G.; Eguizábal, J.I.; Nazábal, J. (1999); "Interfacial tension as a parameter to characterize the miscibility level of polymer blends" ; **Polymer Testing** **19**, 849-854.

Fiorini, M.; Berti, C.; Ignatov, V.; Toselli, M.; Pilati, F. (1995); "New catalysts for poly(ethylene terephthalate)-bisphenol A polycarbonate reactive blending"; **Journal of Applied Polymer Science** **55**, 1157-1163.

Fiorini, M.; Pilati, F.; Berti, C.; Toseli, M.; Ignatov, V. (1997); "Reactive blending of poly(ethylene terephthalate) and bisphenol-A polycarbonate:effect of various catalysts 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.

Freitag, D.; Grigo, U.; Müller, P.R.; Nouverthne,W. "Polycarbonates" **Encyclopedia of polymer science and engineering**,**11**, 648-718.

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.

Giornes, A.M. Efeito dos complexos de cobalto e do processamento nas reacoes de troca em misturas reativas PET/PC. 2006 .Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.Orientadores: Luis



Cláudio Mendes e Marcos Lopes Dias.

Giornes,A.M.; Mendes,L.C.; Dias,M.L.; Cordeiro, A.F.;Benzi,M.R. (2006); “ Miscibility of PET/PC blends induced by cobalt complexes“; **International Journal of polymeric materials**.

Gomes, E.V.D.2005 **Misturas de Poli(hidroxitirato) com poliésteres oligoméricos em presença de acetilacetato de samário**, Dissertação(Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Heloisa Mano,Universidade Federal do Rio de Janeiro,Rio de Janeiro,2005. Orientadores: Marcos Lopes Dias e Clara Marize Firemand Oliveira.

Godard,P.; Dekoninck,J.M.; Devlesaver,V. (1986); “Molten bisphenol-A polycarbonate-poly(ethylene terephthalate ) blends: 1. Identification of the reactions“; **Journal of polymer science:Part A: Polymer chemistry** **24**, 3301-3313.

Goodman, I.(1988);””Polyesters,fibers“; **Encyclopedia of polymer science and engineering**, editado por Johnh Wiley & Sons, USA, vol.12,1-75.

Gorlier,E.;Haudin, J.M.; Billon,N. (2001); “Strain-induced crystallization in bulk amorphous PET under uni-axial loading“; **Polymer** **42**, 9541-9549.

Guo, Y.Z.; Jing, W.M.; Bian, X.C.; Xiao, L.L.; De,Z.M. (2001); “Compatibilizing effect of transesterification copolymers on bisphenol-A polycarbonate/poly(ethylene terephthalate)blends“; **Macromolecular Chemistry and physics** **202**, 604-613.

Haake® Rheocard System Bulletin, LR 9002-07 E, calculo de energia.

Hagenaars,A.C.; Pesce, J.J.; Bailly, CH.; Wolf,B.A. (2001);”A Characterization of melt-polymerized polycarbonate:preparative fractionation,branching distribution and simulation“; **Polymer** **42**,7653-7661.

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.

Huang, Z.H.; Wang, L.H. (1986); "Infrared studies of transesterification in poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends"; **Macromolecular Chemistry Rapid Commun 7**, 255-259.

Ignatov, V.N.; Carraro, C.; Tartari, V.; Pippa, R.; Scapin, M.; Pilati, F.; Berti, C.; Toselli, M.; 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

Ignatov, V.N.; Carraro, C.; Tartari, V.; Pippa, R.; Scapin, M.; Pilati, F.; Berti, C.; Toselli, M.; Fiorini, M. (1997); "PET/PC blends and copolymers by one-step extrusion: 1. Chemical structure and physical properties of 50/50 blends"; **Polymer 38**, 195-200

Ignatov, V.N.; Carraro, C.; Tartari, V.; Pippa, R.; Pilati, F.; Berti, C.; Toselli, M.; Fiorini, M. (1996); "Reactive blending of commercial PET and PC with freshly added catalysts"; **Polymer 37**, 5883-5887

Ignatov, V.N.; Pilati, F.; Berti, C.; Tartari, V.; Carraro, C.; Nadali, G.; Fiorini, M.; Toselli, M. (1995); "PET synthesis in the presence of lanthanide catalysts"; **Journal of Applied Polymer Science 58**, 771-777

Jeffrey, S.K.; Porter, R.S.; (1996); "Phase Behavior and Transreaction Studies of Model Polyester/Bisphenol-A Polycarbonate Blends. 2. Molecular Weight, Composition, and End-Group Effects"; **Macromolecules 28**, 4097-4105.

Kong, Y.; Hay, J.N. (2004); "The effect of annealing on the crystallization of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends"; **Journal of Polymer Science**

**Part B-Polymer Physics 42, 2129-2136.**

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

Lee, J.K.; Im, J.E.; Lee, K.H. (2004); "Development of lamellar morphology in poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends" ; **Macromolecular Research 12**, 172-177.

Lee, S.S.; Jeong, H.M.; Jho, J.Y.; Ahn, T.O. (2000); "Miscibility of poly(ethylene terephthalate)/poly(ester carbonate) blend"; **Polymer 41**, 1773-1782

Liangbin,L.;Rui, H.; Ling, Z.; Shiming,H. (2001);"A new mechanism in the formation of PET extend chain-crystal"; **Polymer 42**, 2085-2089.

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. **Caracterização de Polímeros, determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers,2001,366p.

Lu, X.F.;Hay, J.N. (2001); "Isothermal crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)"; **Polymer 42**, 9423-9431.

Mano,E.B. "Polímeros Como Materiais de Engenharia"; Editora Edgard Blucher,LTDA São Paulo,1991.

Marchese,P.; Celli,A.; Fiorini, M. (2004); "Relationships between the molecular architecture, crystallization capacity, and miscibility in poly(butylene terephthalate)/polycarbonateblends:A comparison with poly(ethylene

terephthalate)/polycarbonate blends”; **Journal of Polymer Science:Part B:Polymer physics** **42**, 2821-2832.

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. ( 2002); “Influence of the activity of transesterification catalysts on the phase behaviour of PC-PET blends” ; **Macromolecules Chemistry Physicis** **203**, 1022-1352

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.

Misra, A., Stein, R. S., “Stress-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate),” **Journal Polymer Science Polymer Physics** **17**.

Molinuevo,C.H.; Mendez,G.A.; Muller,A.J. (1998); “Nucleation and crystallization of PET droplets dispersed in an amorphous PC matrix”; **Journal of Applied Polymer Science** **70**, 1725-1735.

Montauto, G.; Puglisi, C.; Samperi, F. (1998); “Mechanism of Exchange in PBT/PC and PET/PC Blends. Composition of the Copolymer Formed in the Melt Mixing Process”; **Macromolecules** **31**, 650-661

Muller, A.J.; Feijoo, J.L.; Alvarez, M.E.; Febles, A.C. (1987); “The calorimetric and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephatalate)”; **Polymer Engennering and Science**, **27**, 726-803.

Murff, S.R.; Barlow, J.W.; Paul, D.R. (1984); "Thermal and mechanical behavior of polycarbonate-poly(ethylene terephthalate) blends"; **Journal of Applied Polymer Science** **29**, 3231-3240.

Nascimento, C.R. "**Reciclagem de garrafas PET em presença de fosfitos orgânicos**", Tese de Mestrado. IMA, UFRJ 1997.

Nassar, T.R.; Barlow, J.W. (1979); "Polyester-polycarbonate blends: 2. Poly(ethylene terephthalate)"; **Journal of Applied Polymer Science** **23**, 85-99.

Okamoto, M. (2001); "Relationship between the end-cap structure of polycarbonates and their impact resistance"; **Polymer** **42**, 8355-8359.

Okamoto, O.; Shinoda, Y.; Kinani, N.; Okuyama, T. (1995); "Nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) and its blends in the injection-molding process"; **Journal of Applied Polymer Science** **57**, 1055-1061.

Pacheco, E.B.A.V. **Misturas reativas de PET/Polietileno de alta densidade/ionômeros e estudos mercadológicos para aplicação em reciclagem**. 1999. p. Dissertação (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999. Orientadores: Marcos Lopes Dias e Carlos Alberto Hemais.

Pakull, R.; Gigo, U.; Freitag, D. (1991); "Polycarbonates"; **Rapra Review-Reports**, **4**.

Paul, D.R.; Barlow, J.W.; Heskkula, H. (1988); "Polymer blends"; In: Mark, H. M.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Menges, G., **Encyclopedia of polymer science and engineering**, editado por Johnh Wiley & Sons, USA, Vol.12, 398-461.

Pilati, F.; Marianucci, E.; Berti, C. (1985); "Study of the reactions occurring during melt mixing of poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate"; **Journal of Applied**

**Polymer Science 30**, 1267-1275

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

Reinsch, V. E; Rebenfeld, L. (1996); "Crystallization of Poly(ethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends. I. Unreinforced Systems"; **Journal of Applied Polymer Science 59**,1913-1927.

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

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

Sarantópoulos, C. I. G. L., Oliveira, L. M. , Padula, M., Coltro, L., Alves, R. M. V., Garcia, E. E. C. Embalagens Plásticas Flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades. Campinas: CETEA/ITAL, 2002. 267 p.

Shenell, H.(1988); "Chemistry and physics of polycarbonate"; **Interscience Publishers** , New York.

Siegmann, A., Turi, E. "Structural changes in glassy poly(ethylene terephthalate)", **Journal Polymer Science Polymer Physics 17** (1974), 235-257

Starkweathr, H.W., Zoller, P., Glover, A., **Journal Polymer Science Polymer Physics 61** (1983), 295-299

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

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)"; **European Polymer Journal**

Zheng, W.G.; Wan, Z.H.; Qi, Z.N.; Wang, F.S. (1994); "Studies on the transesterification of polycarbonate poly(ethylene-terephthalate) blends. 1. Mechanisms and extent of reaction"; **Polymer International** **34**, 301-306

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.

Zlatan, D.; Duchesne, A.; Stamm, M.; Fakirov, S. (1998); "Sequence length determination in poly(ethylene terephthalate)- Bisphenol-A polycarbonate random copolymers by application of selective degradation"; **Journal of Applied Polymer Science** **68**, 429-440.

Zlatan, D.; Sarkissova, M.; Randusch, H.J.; Luepke, T.; Fakirov, S. (1998); "Crystallization-induced reordering in poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate copolymers as revealed by the behavior of the amorphous phases"; **Macromolecular Chemistry and physics** **199**, 215-221.

Wang, L.; Huang, Z.; Hong, T. (1990); "The compatibility and transesterification for blends of poly(ethylene terephthalate)/poly(bisphenol-A-carbonate)"; **Journal Macromolecules Science-Physics** **B29**, 155-169.

Wilkinson, A.N.; Nita, E.M.I.; Clemens, M.L.; Jobstl, E.; Fairclough, J.P.A. (2005); "Structure development in reactive polycarbonate-poly(ethylene terephthalate) melt blends"; **Journal of macromolecular science: Part B: Physics** **44**, 1087-1102.

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** **40**, 786-797.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)