

Efeito dos complexos de cobalto e processamento nas reações de troca em misturas reativas PET/PC

Alexey Melo Giornes

Tese 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 Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação do Professor Luis Claudio Mendes e Professor Marcos Lopes Dias.

Rio de Janeiro

2006

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Tese de Doutorado:

Efeito dos complexos de cobalto e processamento nas reações de troca em misturas reativas PET/PC

Autor: Alexey Melo Giornes

Orientadores: Luis Claudio Mendes

Marcos Lopes Dias

Data da defesa: 30 de Maio de 2006

Aprovada por:

Luis Claudio Mendes, DSc - Orientador
IMA / UFRJ

Marcos Lopes Dias, DSc - Orientador
IMA / UFRJ

Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, DSc
EQ / UFRJ

Valéria Dutra Ramos, DSc
IPRJ / UERJ

Elen Beatriz A. V. Pacheco, DSc
IMA / UFRJ

Maria Inês Bruno Tavares, DSc
IMA / UFRJ

Rio de Janeiro

2006

Giornes, Alexey Melo.

Efeito dos complexos de cobalto e processamento nas reações de troca em misturas reativas PET/PC / Alexey Melo Giornes. – Rio de Janeiro, 2006.

xi, 115 f.: il.

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

Orientadores: Luis Claudio Mendes e Marcos Lopes Dias.

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

Esta Tese de Doutorado 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 trabalho a meus pais, à minha esposa e minha família.

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho:

Aos Professores Luis Claudio Mendes e Marcos Lopes Dias pelo apoio e pelo incentivo.

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano e à Universidade Federal do Rio de Janeiro pela oportunidade de realização do Doutorado.

Aos amigos do CENPES/Petrobrás - Ana Lúcia Nazareth da Silva, Maria Cristina Brum, Raphael Alexandre Albaine Farias da Costa e Edson Santos de Lima – pela disponibilização das instalações do CENPES e por todo apoio.

Às funcionárias do Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano - Márcia Regina Benzi, Dalvanira Caetano e Léa Maria de Almeida Lopes pela colaboração nas análises.

Aos estagiários do grupo de pesquisa do Professor Luis Claudio Mendes – Alexandre França Cordeiro, Carlos Roberto M. Lima Jr., Luciana Pires Fortes e Leonardo D'Angelo – pela ajuda na análises.

À Simone Pereira da Silva pelo apoio.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa.

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

EFEITO DOS COMPLEXOS DE COBALTO E PROCESSAMENTO NAS REAÇÕES DE TROCA EM MISTURAS REATIVAS PET/PC

Alexey Melo Giornes

Orientadores: Luis Claudio Mendes

Marcos Lopes Dias

Misturas reativas de poli(tereftalato de etileno)/policarbonato (PET/PC) contendo complexos de acetilacetato de cobalto II e III, não citada previamente na literatura, foram preparadas em câmara de mistura e extrusora dupla rosca, contra-rotante, com a finalidade de avaliar a influência do tipo de processamento, e do tipo e teor de catalisador nas propriedades dos produtos de reação. Os produtos de reação da câmara de mistura mostraram uma única T_g , em torno de 100°C , indicando a formação de copolímero, independente do tipo e do teor de catalisador. Através da análise no infravermelho, observou-se o aparecimento da absorção a 1063 cm^{-1} , devido às reações de troca entre os homopolímeros e atribuída à formação da estrutura química tipo éster aromático-aromático. Além disso, foi verificado que o grau de transesterificação foi similar em todas as misturas, que a presença do catalisador de cobalto aumentou a velocidade das reações de troca com cadeias do PET e que o catalisador de cobalto II foi o mais efetivo em promover essas reações. A análise de ^{13}C NMR confirmou a presença da nova estrutura química do tipo éster aromático-aromático. A massa molar dos produtos da reação apresentou valores similares ao do PC, devido à intensa ocorrência das reações de transesterificação. A análise de SEM das superfícies de fratura dos materiais mostrou morfologia homogênea, sem separação de fase, confirmando a formação de copolímero. No caso dos produtos de reação da extrusão, somente a mistura 20/80 contendo 0,1g% de catalisador de cobalto II e III apresentou uma T_g , confirmando a formação de copolímero; os demais mostraram duas T_g , geralmente diferentes daquelas dos homopolímeros. Nas misturas catalisadas, observou-se que a temperatura de cristalização do PET foi deslocada para temperaturas superiores, indicando a

formação de copolímero. O grau de cristalinidade do PET e as massas molares, numérica e ponderal, dos produtos de reação decresceram em todas as misturas. O módulo de Young das misturas apresentou valores inferiores ao PC e pelo menos 2-5 vezes maiores que o do PET, indicando que algum grau de reação de troca ocorreu em todos os materiais. A análise de SEM revelou separação de fase.

Rio de Janeiro

2006

Abstract of Thesis presented to Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor in Science (DSc), Science and Technology of Polymers.

PROCESSING AND COBALT COMPLEXES EFFECTS ON PET/PC REACTIVE BLENDS EXCHANGE REACTIONS

Alexey Melo Giornes

Advisors: Luis Claudio Mendes

Marcos Lopes Dias

Reactive blending of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate (PET/PC) containing acetylacetonate complexes of cobalt II and III not cited previously literature were carried out in internal mixer and counter-rotate twin extruder aiming to evaluate the influence of processing, and type and amount of catalyst in the properties of reaction products. The reaction products from internal mixer have shown an unique T_g around 100°C , indicating the formation of a copolymer, independent of catalyst type and content. Through infrared analysis, it was observed the appearance of an absorption at 1063 cm^{-1} , due to exchange reactions between homopolymers which was attributed to the formation of chemical an aromatic-aromatic ester type structure. Besides, it was noticed that the transesterification degree was similar to all blends, the presence of cobalt catalyst increased the rate of PC exchange reactions with PET chains and that cobalt II catalyst was the more effective in promoting these reactions. The ^{13}C NMR analysis has confirmed the presence of the new chemical structure of aromatic-aromatic ester type. The molar mass of the reaction products has presented values similar to PC one, due to the intense occurrence of transesterification reactions. SEM analyses of fractured surfaces of these materials showed a homogeneous morphology, without phase separation, confirming the formation of copolymers. In the case of extrusion products, only the blend 20/80 containing 0.1wt% of cobalt II and III catalyst showed one T_g , confirming the formation of a copolymer; the others ones have showed two T_g , generally different from those of the homopolymers. In the catalyzed blends, it was observed that PET crystallization temperature was shifted to higher temperatures, indicating the copolymer formation. PET degree of crystallinity and number and weight-average molar mass of reaction

products have decreased in all blends. The Young's modulus of the blends presented values lower than PC one and at least 2-5 times higher than that of PET, indicating that some degree of exchange reaction has happened in all materials. SEM analyses have revealed phase separation.

Rio de Janeiro

2006

Parte desta Tese de Doutorado foi apresentada nos seguintes congressos:

- V Encontro Regional da ABPol Leste (2004) – Rio de Janeiro
Título: DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE COPOLÍMEROS PET/PC CATALISADA POR SAIS DE COBALTO (Resumo).

- XXVII Jornada de Iniciação Científica da UFRJ (2005) – Rio de Janeiro
Título: SÍNTESE DE COPOLÍMERO PET/PC POR REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR SAL DE COBALTO (Resumo).

- VIII Congresso Brasileiro de Polímeros (2005) – Águas de Lindóia
Título: MISTURA REATIVA DE PET/PC COM CATALISADOR DE ACETIL-ACETONATO DE COBALTO (Resumo expandido).

- IV Encontro da SBPMAT (2005) - Recife
Título: COBALT COMPLEXES CATALYZING TRANSESTERIFICATION REACTION IN PET/PC REACTIVE BLENDING (Resumo).

Parte desta Tese de Doutorado será publicada no seguinte periódico:

- International Journal of Polymeric Materials (2006)
Título: MISCIBILITY OF PET/PC BLENDS INDUCED BY COBALT COMPLEXES (Trabalho Completo).

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	1
2.OBJETIVO	3
3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1.TRANSESTERIFICAÇÃO	4
3.1.1. Misturas de poliésteres	5
3.1.1.1. Misturas PET/PBT	6
3.1.1.2. Misturas PET/PEN	6
3.1.1.3. Misturas com outros poliésteres	7
3.1.2. Misturas contendo PC	7
3.1.2.1. Misturas PC/PBT	7
3.1.2.2. Misturas PC/PET	7
3.1.3. Inibidores de transesterificação	10
3.1.4. Métodos de acompanhamento de reações de transesterificação	11
3.2. CATALISADORES DE TRANSESTERIFICAÇÃO	14
3.2.1. Seletividade	14
3.2.2. Atividade	15
3.2.3. Efeito do ligante	17
3.2.4. Novos catalisadores	18
3.3. COMPATIBILIZAÇÃO VIA TRANSESTERIFICAÇÃO	20

3.4. APLICAÇÃO	21
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1. PRODUTOS QUÍMICOS	23
4.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	24
4.3. SELEÇÃO DOS CATALISADORES	25
4.4. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS PET/PC (50/50) COM DIFERENTES CATALISADORES	26
4.5. PROCESSAMENTO	27
4.5.1. Processamento em câmara de mistura	27
4.5.2. Em extrusora dupla rosca	27
4.6. SOLUBILIDADE	27
4.7. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	28
4.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	28
4.9. PREPARAÇÃO DOS FILMES	28
4.10. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA POR INJEÇÃO	29
4.11. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	29
4.11.1. Análise qualitativa	29
4.11.2. Análise quantitativa	30
4.12. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO-13 (¹³ C NMR)	30
4.13. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)	31
4.14. PROPRIEDADES MECÂNICAS	31

4.15. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)	32
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1. SELEÇÃO DO CATALISADOR	33
5.2. AVALIAÇÃO FÍSICO-MECÂNICA DOS PRODUTOS DA MISTURA REATIVA DE PET/PC COM CATALISADORES DE COBALTO	35
5.2.1. Material Processado Em Câmara De Mistura	35
5.2.1.1. Solubilidade	35
5.2.1.2. Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	36
5.2.1.3. Análise termogravimétrica (TGA)	38
5.2.1.4. Análise espectroscópica no infravermelho	40
5.2.1.4.1. Análise qualitativa das misturas por espectroscopia no infravermelho	41
5.2.1.4.2. Análise quantitativa das frações solúvel e insolúvel das misturas no infravermelho	47
5.2.1.5. Ressonância magnética nuclear de carbono-13	48
5.2.1.6. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)	56
5.2.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	57
5.2.2. Material Processado Em Extrusora	60
5.2.2.1. Solubilidade	60
5.2.2.2. Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)	61
5.2.2.3. Análise termogravimétrica (TGA)	67
5.2.2.4. Análise espectroscópica no infravermelho	68

5.2.2.4.1. Análise qualitativa das misturas por espectroscopia no infravermelho	68
5.2.1.4.2. Análise quantitativa das frações solúvel e insolúvel das misturas no infravermelho	72
5.2.2.5. Ressonância magnética nuclear de carbono-13	74
5.2.2.6. Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)	80
5.2.2.7. Propriedades mecânicas	81
5.2.2.8. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	84
6. CONCLUSÕES	93
7. SUGESTÕES	94
8. REFERÊNCIAS	95

1. INTRODUÇÃO

O uso de misturas poliméricas para a obtenção de novos materiais, tanto para redução do custo quanto para melhoria de propriedades é bastante difundido, tanto no meio acadêmico quanto industrial. As misturas entre plásticos e borrachas visando a obtenção de materiais resistentes ao impacto são exemplos desta prática cada vez mais comum. Um fator interessante é o direcionamento para pesquisas sobre o potencial que tais misturas possuem. Levando-se em conta que a maioria das misturas é feita através do simples processamento de polímeros no estado fundido, torna-se elevada a obtenção de materiais possíveis e comercialmente úteis que podem ser desenvolvidos.

Misturas poliméricas são caracterizadas pelo comportamento entre as fases, o que determina se são miscíveis ou imiscíveis. Misturas imiscíveis apresentam múltiplas fases amorfas, sendo que cada fase de uma mistura completamente imiscível apresenta apenas um dos componentes. Se uma mistura é parcialmente miscível, cada fase contém alguma quantidade do outro material presente em sua fase amorfa. Misturas completamente miscíveis possuem apenas uma fase amorfa¹. Grandes esforços têm sido realizados na tentativa de entendimento da relação entre a estrutura polimérica e a miscibilidade. As propriedades mecânicas, térmicas, reológicas, entre outras, são fortemente dependentes do estado de miscibilidade dos componentes. Estas propriedades são determinadas pela termodinâmica de interação entre os componentes, sendo a interação uma função das características físicas e químicas²⁻⁹.

O processamento reativo de misturas é uma tecnologia bastante promissora no preparo de novos materiais poliméricos. Esta tecnologia tem algumas características vantajosas como complementação de processos de polimerização, alta flexibilidade e versatilidade, baixo investimento de capital e baixo impacto ao meio-ambiente.

Quanto ao impacto ambiental, o descarte de materiais plásticos na natureza tem sido fator crítico nos últimos anos, sendo um dos principais motivos de sua má reputação, principalmente por parte dos meios de comunicação. Diversas campanhas contra os plásticos têm surgido, baseadas apenas no impacto visual que possuem, já que possuem volume muito maior que a massa, dando a falsa impressão de grandes quantidades de material presente no meio-ambiente. Tal fato

ocorre principalmente no caso das embalagens plásticas, como por exemplo, as garrafas de refrigerantes.

Dentre os diversos materiais poliméricos estudados em misturas, um grande destaque é dado aos poliésteres. Esta família de polímeros tem como principal característica reagirem entre si ou com outros materiais que contenham grupos reativos em sua estrutura. As reações podem dar origem a novos materiais, que vão desde copolímeros em bloco ou aleatórios, até misturas compatibilizadas por agentes específicos gerados “in situ”.

O mercado mundial de poli(tereftalato de etileno) (PET) apresentou um grande crescimento nas duas últimas décadas, principalmente o mercado de garrafas para bebidas, introduzidas inicialmente no mercado brasileiro como uma opção para as garrafas de vidro. Após um curto período, as embalagens PET, como são conhecidas, tornaram-se o principal veículo de comercialização de bebidas carbonatadas, molhos, óleos e uma série de outros produtos, trazendo vantagens como transparência, praticidade, versatilidade e resistência.

Outro polímero que obteve uma nova faixa do mercado foi o policarbonato (PC), que inicialmente estava direcionado para mercados mais específicos, nos quais o consumo não sofria grandes avanços. Impulsionado pelo mercado de “compact discs” (CDs) e “digital video discs” (DVDs), que vem crescendo de forma acelerada no mercado nacional, a demanda por novos “grades”, cuja pureza do material e propriedades óticas são importantes, trouxe um grande investimento em tecnologia e aumento de produção por parte das empresas produtoras.

Entretanto, estes dois novos mercados exibiram alguns problemas, já que a grande quantidade de garrafas de PET descartada causa problemas ambientais e a indústria de CDs não tem encontrado uma forma adequada para descarte do resíduo produzido, já que esse material não pode ser reutilizado na fabricação dos discos.

A reciclagem desses resíduos pode ajudar na redução do impacto ambiental, com a produção de materiais de engenharia que possuam qualidade, atendendo mercados específicos como o setor automotivo.

2. OBJETIVO

O trabalho proposto tem como objetivo principal o estudo da eficiência de catalisadores metálicos na transesterificação de misturas PET/PC. Estas misturas, já disponíveis comercialmente, foram preparadas através de processos reativos, utilizando catalisadores como alternativa aos processos utilizados atualmente, que se baseiam na utilização de agentes compatibilizantes ou modificadores de impacto.

Serão utilizados o PET grau garrafa e PC grau CD virgens, buscando a avaliação da influência dos diversos tipos de materiais nas propriedades finais das misturas.

Além disso, o estudo visa a futura aplicação nas misturas contendo materiais reciclados, buscando o barateamento, sem detrimento das propriedades físicas dos novos materiais obtidos. A investigação das propriedades mecânicas das misturas transesterificadas de PET/PC, fornecerá uma visão mais abrangente do desempenho, ajudando no estabelecimento de novas aplicações, principalmente nos setores elétrico e automotivo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. TRANSESTERIFICAÇÃO

Transesterificação é uma reação geral, que ocorre principalmente entre substâncias que possuem grupos éster reativos em sua molécula. No caso de polímeros, pode ser considerada uma troca de segmentos moleculares entre as macromoléculas que contêm grupos reativos, como no caso dos poliésteres. As reações de transesterificação ocorrem a temperaturas próximas ou acima do ponto de fusão dos constituintes poliméricos, por meio de reações de troca. Interações entre segmentos moleculares podem surgir de uma variedade de mecanismos, tais como forças dipolo-dipolo, atração ácido-base, interações íon-íon e ligações de hidrogênio¹⁰.

À medida que essas reações ocorrem, as misturas convertem-se inicialmente a copolímeros em bloco e finalmente copolímeros aleatórios, independentemente da origem da reação, isto é, nas extremidades ou no meio da cadeia. A Figura 1 mostra um exemplo de como estas reações podem se processar, considerando-se as várias possibilidades de interação entre grupos reativos que podem ser obtidas nesse tipo de reação.

Os materiais obtidos possuem muitas vezes propriedades intermediárias aos materiais de origem, podendo apresentar também compatibilidade entre as fases amorfas. Além disso, as novas cadeias formadas provavelmente irão acelerar e facilitar a compatibilização e reação das cadeias que não sofreram reações químicas.

As transreações entre misturas de poliésteres dependem fortemente de sua compatibilidade inicial e das condições de processamento. Isso inclui temperatura, tempo de mistura, método de preparação, viscosidade entre as fases e presença de catalisadores e inibidores. Muitas vezes, conclusões distintas a respeito das propriedades são obtidas porque foram realizadas em condições diferentes.

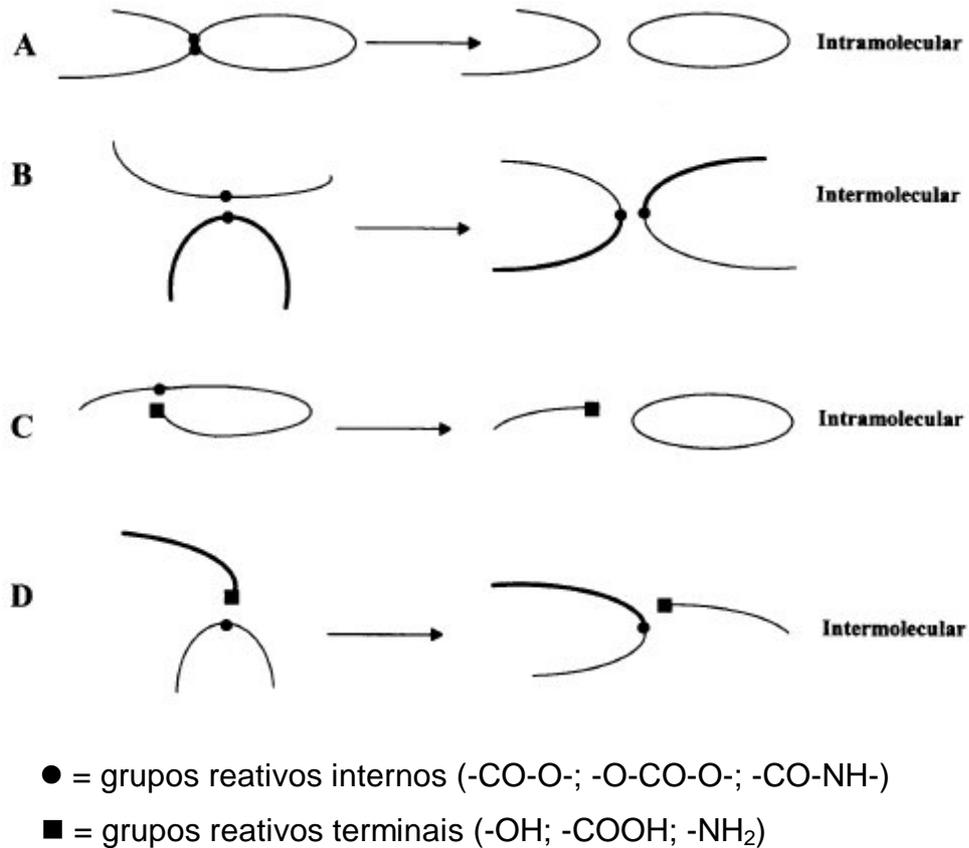


Figura 1 – Representação esquemática de mecanismos de reações de troca que podem ocorrer em polímeros com grupos funcionais reativos: A) grupos internos da mesma cadeia; B) grupos internos de duas cadeias diferentes; C) grupos internos e terminais da mesma cadeia; D) grupos internos e terminais de diferentes cadeias¹¹.

3.1.1. Misturas de poliésteres

As misturas de poliésteres são bastante conhecidas e extensamente estudadas, atraindo interesse científico e industrial considerável, já que tais materiais são considerados polímeros de alto desempenho.

Dentre os poliésteres mais utilizados nas reações de transesterificação, destacam-se o poli(tereftalato de etileno) (PET), o poli(tereftalato de butileno) (PBT), o poli(naftalato de etileno) (PEN) e o policarbonato (PC).

Diversos trabalhos relatando ensaios de miscibilidade, compatibilização e propriedades de misturas entre esses materiais já foram publicados. Existem inúmeros trabalhos sobre misturas de PET/PC¹²⁻²¹, PET/PBT^{22,23}, PET/PEN^{24,25}, PET/Poliarilatos²⁶, entre outros. A maioria desses trabalhos relaciona a modificação

das propriedades dos polímeros formados com a transesterificação que ocorre na maior parte dos casos. Entretanto, nem todas as misturas citadas são totalmente compatíveis. Algumas exibem comportamento diferente de acordo com o método de preparação, miscibilidade entre os componentes, presença de catalisadores, etc.

3.1.1.1. Misturas PET/PBT

Existem diversos tipos de mistura PET/PBT comerciais conhecidos como Valox©(GE Plastics), Celanex© (Celanese)²⁷; sendo que alguns produtos possuem fibra de vidro em algumas formulações. Eles oferecem alto brilho, resistência mecânica e rigidez, resistência à chama, etc. Estas misturas poliméricas são usadas principalmente na indústria eletro-eletrônica, carcaças de aparelhos eletrodomésticos, indústria automobilística, etc.

Os diversos trabalhos sobre as misturas PET/PBT apresentam conclusões contraditórias sobre a transesterificação^{28,29}. Alguns sugerem que tais misturas são imiscíveis¹⁰. Outro fator de interesse nessas misturas é a degradação térmica, que ocorre quando submetidas a vários processamentos, causada pela presença dos catalisadores de transesterificação usados na síntese dos poliésteres²³.

3.1.1.2. Misturas PET/PEN

A utilização de misturas PET/PEN é recente, possuindo como potenciais aplicações as embalagens de bebidas em geral, repositores energéticos, frascos para molhos, condimentos e outras aplicações que necessitem de melhores propriedades térmicas, químicas, barreira a gases e luz ultravioleta³⁰. Entretanto, o alto custo da matéria-prima para a produção de PEN atua como um fator limitante do emprego desse material.

Há vários trabalhos na literatura que se concentram no estudo das propriedades dessas misturas, principalmente compatibilidade²⁴, extensão de cadeia³¹ e influência das reações de troca na massa molar²⁵.

As misturas desses polímeros são opacas devido à separação de fases. Entretanto, a possibilidade de haverem reações de transesterificação podem produzir materiais transparentes devido à compatibilização do sistema³¹.

3.1.1.3. Misturas com outros poliésteres

Diversas combinações de polímeros também são possíveis, formando uma grande variedade de produtos derivados das misturas. Existem várias misturas contendo além dos polímeros citados acima, polímeros líquido-cristalinos (LCP), poliariatos (PAr), poli(ciclohexadimetanol-co-terefalato de etileno) (PETG), poli(ϵ -caprolactona) (PCL), etc¹⁰.

3.1.2. Misturas contendo PC

3.1.2.1. Misturas PC/PBT

Este é outro grupo de mistura de poliésteres, dentre os quais comercialmente destacam-se o Makrolon[®] (Bayer), Valox[®] e Xenoy[®] (GE Plastics)²⁷, produzidos em diversos tipos, podendo conter fibra de vidro em alguns produtos. São materiais que possuem boa transparência, alta resistência ao impacto, elevada resistência térmica, alta estabilidade dimensional e boas propriedades de isolamento elétrico.

Suas aplicações estão direcionadas para a indústria automobilística, caixas de distribuição elétrica, garrafões de água, chapas maciças para tetos, forros e divisórias, equipamentos médicos, telefonia móvel (componentes de celulares), etc.

As propriedades dessas misturas também são influenciadas pelo grau de transesterificação entre os componentes, que determina a miscibilidade¹⁰. As propriedades finais do copolímero formado são dependentes das condições de mistura do material fundido durante o processamento. Montaudo et al¹¹, descreveram o mecanismo de troca presente nas reações de transesterificação que ocorrem durante o processamento do material fundido.

3.1.2.2. Misturas PC/PET

As misturas desses polímeros podem ser encontradas comercialmente como Makroblend[®] (Bayer) e Xenoy[®] (GE Plastics)²⁷. Possuem elevada resistência química, alta resistência ao impacto (inclusive a baixas temperaturas) e rigidez, alta resistência à abrasão, elevada estabilidade dimensional e resistência ao UV.

Como principais aplicações, destacam-se painéis de instrumentos e pára-choques de automóveis, difusores de ar, carcaças de espelho retrovisor, ferramentas elétricas, bombas, equipamentos de jardinagem e medidores de energia e água; conectores e interruptores elétricos, e telefones celulares.

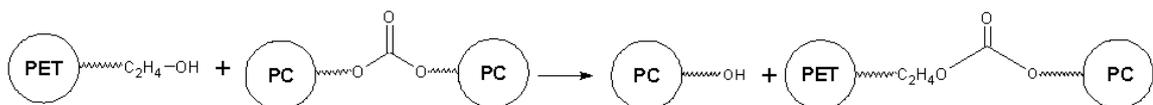
Como estas misturas são de interesse para estudos mais aprofundados, será feita uma descrição mais detalhada das propriedades e dos diversos aspectos que estão envolvidos na sua obtenção.

Existe uma grande controvérsia a respeito da miscibilidade das misturas PET/PC. Devido à grande variedade de misturas preparadas sob diferentes condições, foram publicados resultados controversos de total miscibilidade em todas as composições e miscibilidade parcial^{13, 32}.

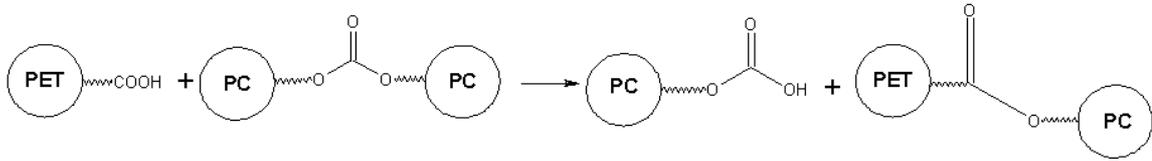
Barlow et al^{33, 34} encontraram uma única T_g para composições contendo 60-70% em peso de PET, enquanto composições abaixo dessa faixa mostraram dois valores de T_g . Eles concluíram que o PET e o PC foram completamente miscíveis na fase amorfa para composições ricas em PET, ao passo que misturas ricas em PC separam-se em duas fases amorfas. Concluíram que foi pequena a extensão de reações de troca entre os grupos éster e carbonato.

Pilati e colaboradores realizaram um extenso estudo sobre misturas PET/PC, no qual inicialmente determinaram que elas são miscíveis devido à presença de catalisadores residuais no PET³⁵. Estes catalisadores, usados na síntese do PET, induzem ao aparecimento de reações de troca entre os componentes, gerando copolímeros que propiciam a compatibilização entre as duas fases. O esquema abaixo foi proposto por Pilati³⁵ para explicar algumas das possíveis reações que acontecem durante o processamento da mistura PET/PC.

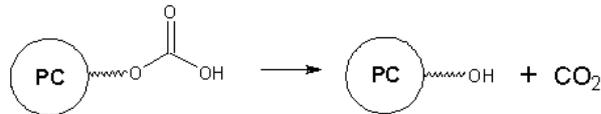
(I) Reação entre o grupo hidroxila terminal do PET com grupo carbonato do PC (alcoólise), com a quebra da cadeia do PC e formação de copolímero PET/PC



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



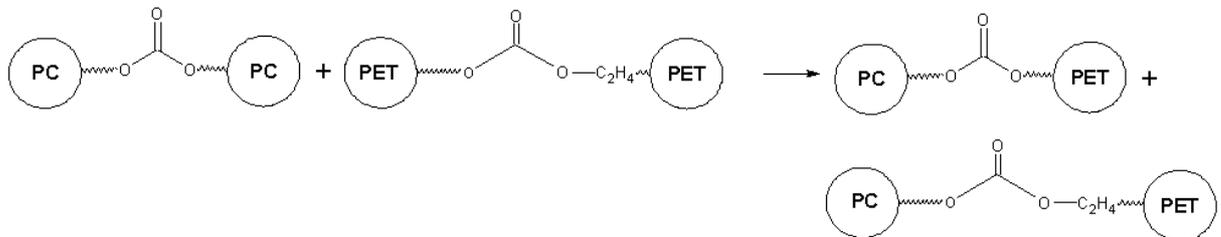
(III) Grupos $\sim\text{OCOOH}$ formados na reação II sofrem uma decomposição de acordo com a reação



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



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



Mais tarde, o mesmo grupo realizou vários estudos comparativos entre catalisadores usuais do PET e uma nova família de catalisadores baseados em metais de transição do grupo dos Lantanídeos, cuja seletividade e atividade mostraram-se superiores a dos catalisadores convencionais³⁶⁻⁴⁰.

Tanaka et al¹⁴ determinaram que as misturas PET/PC são imiscíveis em todas as composições e que os copolímeros formados não são eficientes como homogeneizadores da mistura preparada.

Diversos outros trabalhos relacionam a miscibilidade parcial entre as fases à extensão das reações de transesterificação, ao tipo de catalisador usado na síntese do PET e uso de inibidores^{12, 15, 18, 21, 41, 42}.

3.1.3. Inibidores de transesterificação

Poliésteres são preparados através de reações de policondensação em massa, na qual os catalisadores continuam presentes após a síntese, promovendo novas reações que podem levar à degradação do polímero. O uso de inibidores de transesterificação justifica-se pela alta atividade apresentada pelos catalisadores usados nesse processo, principalmente aqueles usados na síntese de polímeros como o PET, por exemplo.

Uma das substâncias mais usadas como inibidores são os fosfitos. Eles são substâncias altamente reativas que têm amplo uso em vários campos. Esses compostos trivalentes de fósforo são caracterizados por possuir par de elétrons não compartilhado que confere um alto grau de reatividade química. Eles servem como intermediários da síntese de inúmeros compostos organofosforados⁴³. Além desta propriedade, a facilidade de oxidação do fosfito favorece seu uso como antioxidantes e desativadores de peróxidos. A adição como estabilizante durante a síntese ou no processamento de polímeros resulta em melhorias como prevenção da descoloração de polímeros pelo calor ou luz ultravioleta, redução da perda de viscosidade intrínseca, redução da formação de espuma (agente antiespumante), etc⁴⁴. Dentre os principais fosfitos utilizados, destacam-se o di-n-octil fosfito (DNOP) e o trifenil fosfito (TPP) que têm se mostrado eficientes inibidores de reações de troca entre poliésteres.

Fiorini et al³⁶ utilizaram vários catalisadores na mistura reativa de PET/PC. Foi observado que a mistura que continha além do catalisador residual de PET uma pequena quantidade de DNOP não apresentou nenhuma variação no registro de torque da extrusora, conforme mostrado na Figura 2, para a mistura PET/PC (50/50) a 270°C e 30 rpm. As curvas foram tomadas após o aparecimento do pico de fusão. Os picos presentes no gráfico são decorrentes da ação de cada catalisador. A reação entre os polímeros causa um aumento do torque, que é proporcional à atividade do catalisador empregado. Desta forma, o aparecimento de picos em tempos de processamento menores indica maior atividade do catalisador.

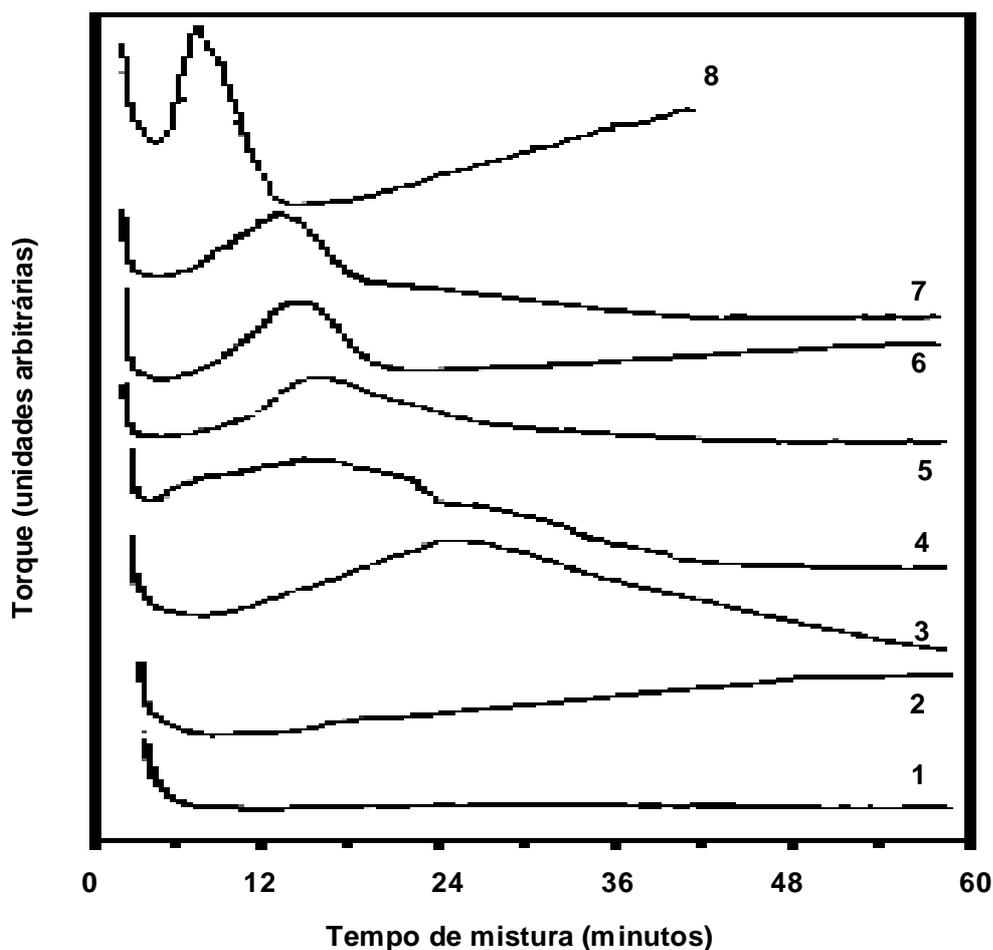


Figura 2 – Curvas de torque em misturador Brabender durante processamento de misturas PET/PC. O catalisador residual no PET é: 1) Ca + Sb em presença de DNOP; 2) $Tb(acac)_3 \cdot diPy$; 3) $Er(NO_3) \cdot B_{12}C_4$; 4) Ca + Sb; 5) $Ce Ac_3$; 6) EuL_3 ; 7) SmL_3 ; 8) $Ti(OBu)_4$ (onde L=o-formilfenolato; $B_{12}C_4$ =benzo-12-crown-4; acac=acetilacetato; diPy=2,2'-dipiridil; Ac=acetato)³⁶

3.1.4. Métodos de acompanhamento de reações de transesterificação

As propriedades físicas dos produtos formados na transesterificação variam de acordo com o grau das reações de troca entre os componentes da mistura. Várias técnicas podem ser usadas para a identificação e acompanhamento de reações de transesterificação.

A técnica mais comum é a espectroscopia no infravermelho (IR). Os espectros são únicos para cada substância e desta forma refletem a estrutura da cadeia, especialmente as forças intramoleculares presentes entre elas. A Figura 3 mostra

um exemplo de acompanhamento da reação de transesterificação realizada em uma mistura de PAr/PET. Observa-se no tempo igual a zero minutos a existência de duas bandas de absorção de carbonila, indicando que elas são diferentes. Uma delas é referente à carbonila de éster do PET presente na fração insolúvel e a outra pertencente ao PAr na fração solúvel. Com o início do processamento, as reações de troca começam a ocorrer, deslocando as bandas de absorção para um valor intermediário aos valores iniciais, indicando a formação de um único tipo de carbonila, tanto na fração solúvel quanto insolúvel¹⁰.

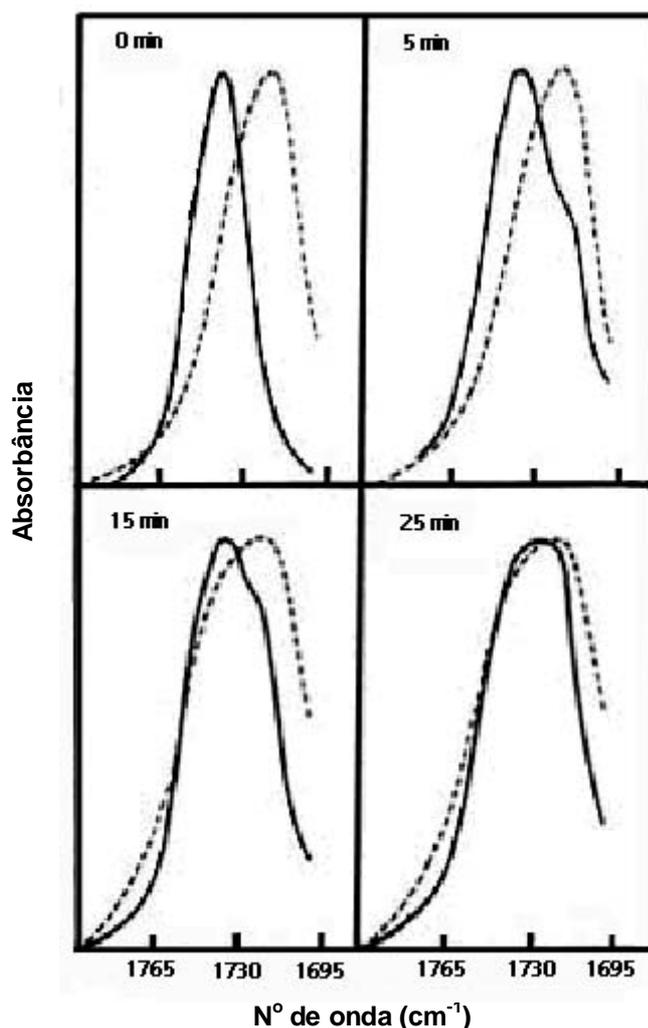


Figura 3 – Variação do máximo de absorção correspondente à banda atribuída ao estiramento da ligação C=O em amostras de PAr/PET processadas a 297°C após tempos diferentes: (—) fração solúvel ; (---) fração insolúvel¹⁰

Outra técnica muito usada é a ressonância magnética nuclear (NMR), que é uma ferramenta capaz de analisar a microestrutura do polímero e oferecer uma

noção da miscibilidade e mudanças químicas entre os pares de poliésteres. Também é capaz de fornecer dados sobre a cinética de transreação.

As transreações podem ser facilmente acompanhadas por meio de métodos físicos que detectam o comportamento térmico ou termo-mecânico dos produtos de reação. As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise térmica diferencial (DTA) e análise termodinâmico-mecânica (DMTA) são usadas como métodos primários de estudo de reações de troca. Nestes tipos de análises são observadas, por exemplo, variações na temperatura de transição vítrea (T_g), na qual a presença de uma ou mais T_g 's determina o grau de miscibilidade entre os polímeros que constituem a mistura.

A Figura 4 mostra o comportamento da T_g em uma mistura PAr/PC, onde até o tempo equivalente a 1 h de processamento a 250°C, os valores de T_g das fases ricas em PC e PAr permaneceram constantes. Logo após, uma nova T_g aparece a 444K, atribuída a uma nova fase do copolímero que é formado durante a reação. A medida que a transreação ocorre, a T_g da fase rica em PAr e do copolímero em bloco diminui e a T_g da fase rica em PC aumenta, resultando ao final de 4h de processamento em um único produto contendo apenas um copolímero aleatório de PAr/PC¹⁰.

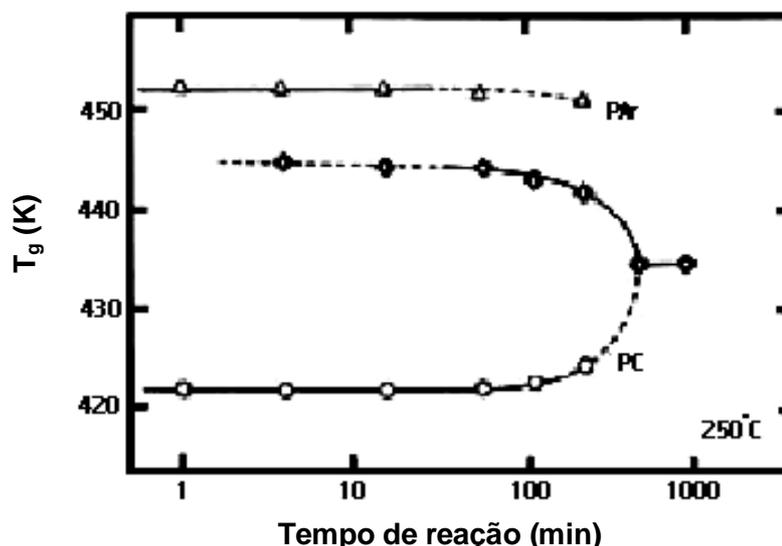


Figura 4 – Mudança da T_g com o tempo de reação em misturas de PAr/PC¹⁰

Também é possível acompanhar o grau de transesterificação de misturas de poliésteres, usando-se testes de solubilidade das amostras produzidas, nas quais um dos polímeros é solúvel e o outro não. A indicação de frações solúvel e insolúvel

em proporções diferentes da mistura original pode determinar o grau de reação entre os polímeros³⁶.

A degradação seletiva também pode ser realizada para esse tipo de reação. A técnica consiste em usar produtos que reagem seletivamente com determinadas partes da cadeia de um copolímero, oferecendo a possibilidade de avaliar o comprimento dos segmentos de cadeia de uma mistura. Um exemplo é o uso de piperidina e cloreto de metileno em misturas PC/PET^{35, 36, 39}. A piperidina degrada os segmentos de PC presentes na cadeia, deixando os segmentos de PET intactos.

Uma outra técnica utilizada é a medição da tensão interfacial entre os dois polímeros de uma mistura⁴⁵. O cálculo do ângulo de contato pode ser usado para medir a energia livre e avaliar a adesão entre polímeros. Dessa forma, o ângulo de contato também pode ser usado para o cálculo da tensão interfacial entre os polímeros. Misturas poliméricas miscíveis apresentam baixos valores de tensão interfacial, ao passo que misturas imiscíveis possuem altos valores.

3.2. CATALISADORES DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Os compostos à base de metais de vários grupos da tabela periódica catalisam tanto as reações de condensação e transesterificação, quanto à reação de degradação da cadeia e apresentam capacidades diferentes de promover certas reações. Assim, o tipo de catalisador pode influenciar significativamente as propriedades das misturas envolvendo poliésteres.

3.2.1. Seletividade

A seletividade é uma característica importante dos catalisadores, principalmente aqueles usados em reações de transesterificação. Alguns catalisadores têm além da própria função de catálise, a capacidade de influenciar características específicas como cor, cristalinidade, massa molar, etc. Vários trabalhos demonstram o efeito de inúmeros catalisadores na taxa de cristalização do polímero³, degradação térmica durante o processamento⁴, massa molar⁴⁶, extensão de reações de troca³⁸ e compatibilização de misturas de poliésteres^{37, 40}.

Muitas vezes são empregadas misturas dos mais diversos catalisadores, visando um equilíbrio de propriedades no polímero a ser produzido. Alguns são

específicos para determinadas etapas da reação, como os usados nos estágios de transesterificação de glicol etilênico e tereftalato de dimetila (DMT) (derivados de Ca, Mn, Mg, Zn, Ti, Sn, etc) ou aqueles usados no estágio de policondensação (derivados de Sb, Ti, Ge, etc)³ dos processos de preparação de poliésteres via DMT.

A Figura 5 apresenta um exemplo da influência de diferentes catalisadores na temperatura de cristalização de amostras de PET. Os pontos indicam as propriedades do PET produzido com o respectivo catalisador, deixando clara a influência do tipo de metal do catalisador. Pode-se observar que o catalisador de Mn/Sb é mais efetivo no processo de policondensação que os demais, por ser capaz de produzir um polímero de maior viscosidade intrínseca (maior massa molar). A linha reta representa a variação de propriedades que podem ser obtidas pelo catalisador contendo titânio, indicando que ele é mais efetivo para reações de transesterificação.

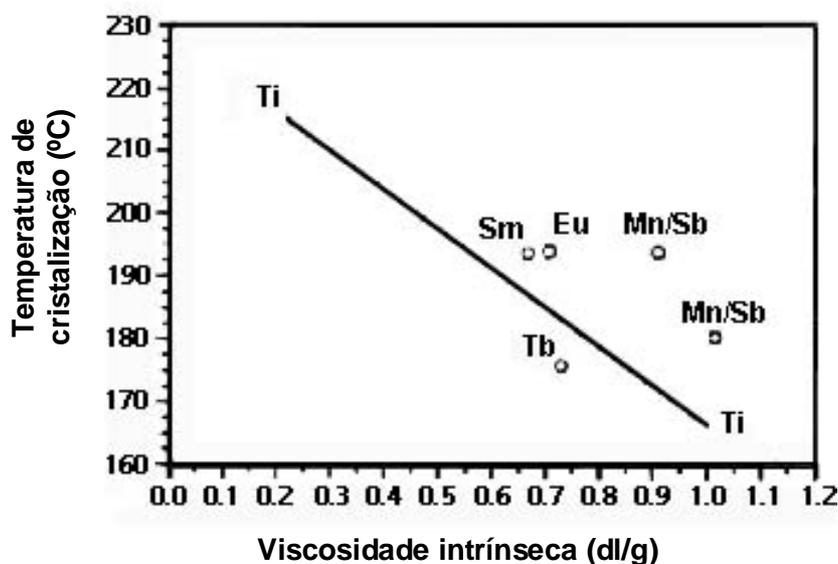


Figura 5 - Temperatura de cristalização e viscosidade intrínseca para amostras de PET preparadas com vários catalisadores³

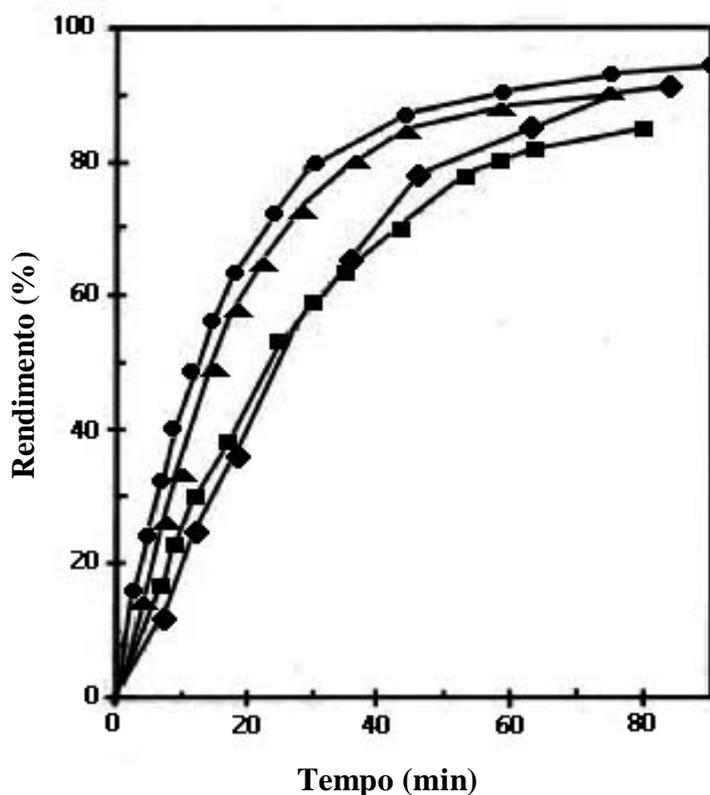
3.2.2. Atividade

A atividade de um catalisador é definida como a razão entre a quantidade de um produto que se deseja obter pela quantidade de catalisador empregado na reação. No processo de policondensação para produção de poliésteres, alguns catalisadores são extremamente ativos em converter monômeros e oligômeros em

polímeros, mas a partir de um certo grau de conversão podem promover também quebra das cadeias. Alguns são extremamente ativos, levando à degradação do polímero mesmo após a síntese, ou durante o processamento. Determinados catalisadores podem ser mais ativos em determinados estágios, como por exemplo os catalisadores de Sb que são mais ativos durante a policondensação⁴³. Catalisadores que possuem maior atividade não são necessariamente os mais adequados nesse caso, já que podem induzir à degradação dos polímeros devido à intensa reação de quebra da cadeia principal.

Fiorini et al³⁶ descreveram a atividade catalítica de vários catalisadores de transesterificação em misturas PET/PC (1:1). Foi estabelecido que dentre vários catalisadores residuais decorrentes da síntese do PET, o grau de transesterificação obedecia a seguinte ordem: $Ti(OBu)_4 \gg SmL_3 > EuL_3 > Ca+Sb > CeAc_3 \approx Er(NO_3)_3 \cdot B_{12}C_4 > Tb(acac)_3 \cdot diPy \approx 0$ (onde L=o-formilfenolato; $B_{12}C_4$ =benzo-12-crown-4; acac=acetiactonato; diPy=2,2'-dipiridil)

No mesmo ano, Ignatov et al⁴⁷ realizaram um estudo da atividade catalítica na síntese de PET, utilizando catalisadores com atividades diferentes (Ca, Ti, Sm e Eu), através da medição da produção de metanol durante a síntese. A Figura 6 indica que catalisadores contendo metais do grupo dos lantanídeos são mais ativos que catalisadores convencionais como o acetato de Ca $[Ca(ac)_2]$, com os quais a conversão de 50% foi atingida no dobro do tempo dos primeiros.



—◆—Ti(OBu)₄ —■— Ca(ac)₂ —▲— SmL₃ —●— Eu(acac)₃diPy

Figura 6 – Rendimento de metanol no primeiro estágio da síntese do PET na presença de vários catalisadores⁴⁷

3.2.3. Efeito do ligante

O ligante é outro 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 ou atividades.

Ignatov et al³⁷ mostraram que na síntese do PET para ser usado em misturas PET/PC, a extensão das reações de troca dependia da natureza do ligante, afetando a miscibilidade entre as fases do sistema PET/PC. Foram utilizados catalisadores com ligantes do tipo acetato, ftalato, acetilacetato, oxalato e tartarato, de vários metais de transição e alcalinos terrosos. Foi determinado que os catalisadores mais ativos eram os que continham ligantes do tipo acetilacetato, seguido por tartarato, oxalato e ftalato.

3.2.4. Novos catalisadores

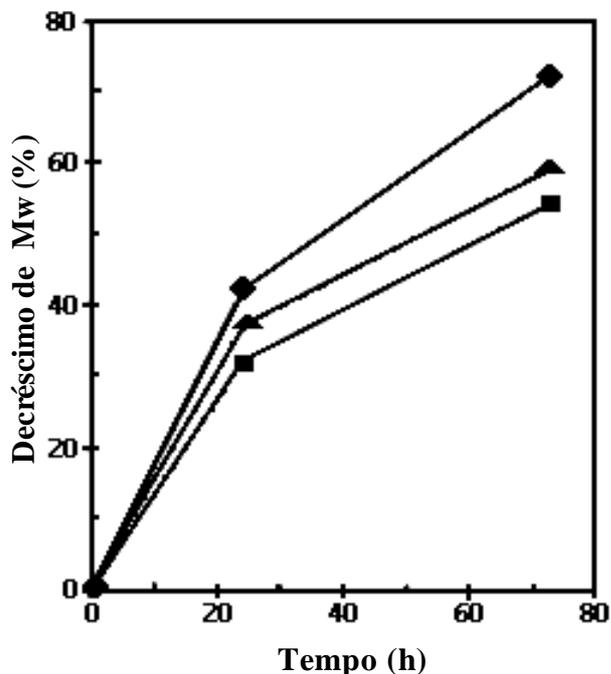
Os catalisadores convencionais utilizados na síntese de poliésteres muitas vezes apresentam-se pouco adequados para as reações de transesterificação, tanto pela baixa atividade e seletividade, quanto pela quantidade presente no polímero. A baixa concentração de catalisador residual de síntese presente no polímero muitas vezes requer longos períodos de processamento, já que se torna importante a sua difusão no material fundido.

Vários estudos³³⁻³⁵ em misturas de poliésteres mostraram a influência da presença do catalisador de síntese, conduzindo a resultados contraditórios sobre as propriedades das misturas, como foi exemplificado anteriormente no caso da mistura PET/PC. De um modo geral, as propriedades da mistura PET/PC são determinadas pelo grau de transesterificação ocorrido durante o processamento no estado fundido, uma vez que está intimamente ligado à atividade e seletividade do catalisador presente na reação.

Na metade da década de 90, Fiorini et al iniciaram uma série de estudos sobre uma nova família de catalisadores, baseada em metais de transição do grupo dos lantanídeos (La, Ce, Sm, Tb, Eu, Er)^{3, 36-40, 48, 49}. Esses catalisadores são altamente seletivos, apresentando uma atividade dependente do tipo de metal utilizado e do ligante presente. Estudos com estes catalisadores foram conduzidos inicialmente em misturas reativas de PET/PC³⁶. Foram realizados testes comparativos entre a atividade e o grau de transesterificação entre os polímeros, permitindo também um controle da estrutura do copolímero formado.

Em um trabalho subsequente⁴⁷, foram realizadas diversas sínteses de PET utilizando os catalisadores à base de metais do grupo dos lantanídeos, que apresentaram alta atividade e seletividade frente aos processos de transesterificação, policondensação e degradação. O uso dos catalisadores à base de lantanídeos foi capaz de produzir um PET com maior estabilidade térmica e hidrolítica após processamento, conservando grande parte da viscosidade intrínseca inicial do polímero não processado. A Figura 7 apresenta um gráfico comparativo do decréscimo da massa molar de amostras de PET comercial e sintetizada com catalisadores de lantanídeos após o teste de envelhecimento. O resultado do teste mostrou que o catalisador contendo La como metal possui maior estabilidade

térmica que o PET comercial por apresentar menor decréscimo da massa molar ponderal média M_w após 70 horas de envelhecimento.



—◆— PET comercial —■— PET [La(ac)₃] —▲— PET [Sm(ac)₃]

Figura 7 – Teste de envelhecimento do PET no ar a 200°C⁴⁷

O uso desses novos catalisadores foi estendido mais tarde em novos trabalhos de mistura reativa de PET/PC (50/50), empregando-se quantidades equivalentes às usadas no PET comercial^{37, 39,40}. Em todos os trabalhos, verificou-se que as misturas apresentaram miscibilidade, dependente da concentração de catalisador. Observou-se que havia uma concentração mínima de catalisador que resultava no aparecimento de apenas uma temperatura de transição vítrea, indicativa da miscibilidade dos componentes da mistura. A Figura 8 mostra a dependência da T_g com a concentração de catalisador. Foi observado o aparecimento de duas transições vítreas até a concentração de 0,045%. A partir daí, qualquer aumento da concentração irá produzir um copolímero que possui apenas uma T_g , indicando a miscibilidade entre as fases. Em todos os testes, os catalisadores foram misturados mecanicamente aos grânulos de PET e PC, sendo processados normalmente em extrusora.

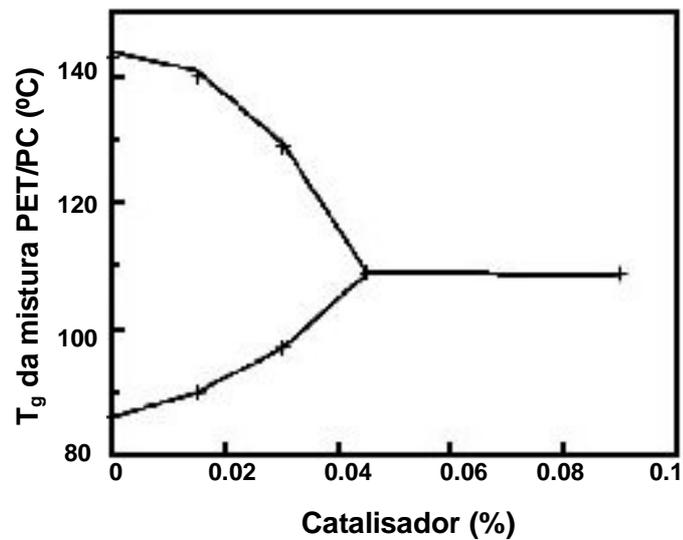


Figura 8 – Dependência dos valores de T_g com a concentração de catalisador [Sm(acac)₃]³⁹

O desenvolvimento desse trabalho conduziu a um processamento denominado pelos autores como extrusão em uma etapa (“one-step extrusion”). O alto grau de atividade dos catalisadores permitiu que o processamento das misturas ocorresse quase instantaneamente na extrusora. As reações de troca que antes necessitavam de longos tempos de processamento (10-30 minutos), passaram a acontecer em um tempo de residência inferior a 1 minuto (tempo de residência normal de uma extrusora). Isso é bastante adequado quando se trata de misturas poliméricas, já que a maioria delas é preparada em equipamentos como extrusoras.

Estudos recentes da síntese de PBT utilizando catalisadores combinados de Ti(OBu)₄-La(acac)₃ e Ti(OBu)₄-Hf(acac)₃ mostraram-se bastante promissores, assim como na síntese do PET, na preparação de novos tipos de PBT, com melhores características de processamento e cristalização do polímero^{48,49}. Melhorias no processo de preparação também foram notadas, principalmente na produtividade.

3.3. COMPATIBILIZAÇÃO VIA TRANSESTERIFICAÇÃO

Grande parte das misturas poliméricas existentes são imiscíveis devido às interações que ocorrem entre materiais de estruturas químicas diferentes. A imiscibilidade conduz, na maioria dos casos, a materiais com propriedades inferiores

às dos polímeros constituintes. O mesmo ocorre com os poliésteres, que muitas vezes necessitam de agentes compatibilizantes.

A reação de transesterificação surge como um recurso que permite a compatibilização de misturas de poliésteres. A formação de copolímeros em bloco durante o processamento no estado fundido causa um efeito compatibilizante que melhora as propriedades da mistura. Sendo assim, estudos mais aprofundados da influência da transesterificação na compatibilização de misturas de poliésteres têm sido cada vez mais freqüentes^{10, 16-19, 32, 50-55}.

Os fatores importantes a serem observados nas reações de troca são o tipo de processamento, a seqüência de adição dos polímeros, o tempo e a temperatura de processamento, etc⁵⁰. O uso de catalisadores tanto na síntese quanto na promoção de reações de troca de poliésteres pode produzir materiais com diferentes graus de transesterificação. Dependendo da intensidade dessas reações, podem ser formados copolímeros altamente aleatórios que são completamente miscíveis.

No caso de misturas PET/PC, alguns autores afirmam que a miscibilidade, mesmo que parcial, está intimamente relacionada à formação de um copolímero em bloco que age como compatibilizante das misturas^{18,19,32}. Ma et al¹⁸ obtiveram resultados significativos em misturas ternárias de PET/PC/TCET. O TCET é o copolímero formado pela mistura PET/PC durante 16h de processamento a 280°C sob fluxo de nitrogênio. Após a preparação do TCET, foram preparadas as misturas ternárias (PET/PC/TCET), usando o TCET como agente compatibilizante. O aumento da quantidade do componente TCET na mistura levou ao deslocamento das transições vítreas, aproximando os valores até atingir uma única transição.

3.4. APLICAÇÃO

O uso de catalisadores de transesterificação, como foi visto, é objeto de vasta aplicação na síntese e preparação de poliésteres e suas misturas. Muitas dessas misturas só são possíveis na presença desses compostos. Os inúmeros metais de transição e até mesmo ligantes utilizados na preparação destes catalisadores fornecem inúmeras opções de síntese e são capazes de influenciar as propriedades finais dos materiais.

Outro campo de aplicação potencial desses catalisadores é a reciclagem de polímeros, na qual a presença de determinados tipos de metais de transição,

residuais da síntese do poliéster, pode levar à degradação do material reciclado e à perda de propriedades. Normalmente, os catalisadores convencionais da síntese do PET podem causar esse tipo reação, o que leva à diminuição de massa molar e formação de subprodutos durante a reciclagem. No caso da obtenção de misturas de polímeros reciclados, alguns trabalhos foram realizados, com o propósito de utilizar alguns destes catalisadores para a compatibilização de misturas usando PET/PC reciclado⁵⁶⁻⁶⁰.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

De acordo com a literatura, as misturas de PET e PC podem ser catalisadas por diversos catalisadores de transesterificação, utilizando condições reacionais e de processamento variadas. Dentre os catalisadores empregados, o acetilacetonato de Samário ($\text{Sm}(\text{acac})_3$) foi o mais efetivo^{36, 38, 39}.

Sendo assim, neste trabalho fez-se necessária a avaliação de quais catalisadores teriam uma característica similar ao $\text{Sm}(\text{acac})_3$. Inicialmente foram testados vários catalisadores disponíveis, sendo alguns conhecidamente usados na síntese do PET.

Após essa etapa, o catalisador selecionado foi utilizado na mistura PET/PC, visando avaliar a influência em parâmetros como processamento, tipo e concentração de catalisador, razão mássica entre PET/PC e extensão das reações de transesterificação.

O trabalho foi dividido em três etapas distintas: seleção do catalisador, processamento em câmara de mistura e processamento em extrusora, descritas a seguir com mais detalhes.

4.1. PRODUTOS QUÍMICOS

Os produtos, reagentes e solventes utilizados na elaboração desta Tese foram os seguintes:

- Poli(tereftalato de etileno), (PET), sob a forma de grânulos, fornecido pela BRASKEM, usado como recebido (Tabela 1);
- Policarbonato à base de Bisfenol A, MFI = 2,5 g/10 min, produzido pela GE Plastics South America, usado como recebido;

Tabela 1 – Características dos polímeros fornecidas pelos fabricantes

PROPRIEDADE	PET (BG1180-W)	PC (LEXAN 15X(R))
Viscosidade intrínseca (ASTM D 4603) (dl.g ⁻¹)	0,80±0.02	---
Melt flow index (ASTM D 1238) (300°C/1,2Kg) (g/10min)	---	2,5
Absorção de água (ASTM D 570) (24h/23°C) (%)	---	0,35
Densidade (ASTM D 792) (g.cm ⁻³)	1,39	1,2
Ponto de fusão (°C)	247±3	---

- Catalisadores comerciais de acetilacetato de cobalto II e III produzidos por J.T. Baker Chemical CO, usados como recebidos;
- Cloreto de metileno, produzido por Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P. A., usado como recebido;
- 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-isopropanol, fabricado pela Nihon Ita Glass, Japão.
- Clorofórmio produzido por Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P. A., usado como recebido;
- Tetracloroetano produzido por Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza P. A., usado como recebido.

4.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Os seguintes equipamentos foram utilizados neste trabalho:

- Cromatógrafo de permeação em gel Waters, modelo 510, equipado com detetores de índice de refração (Waters 410) e aquisição de dados em software Millennium versão 2.10 da Waters Associates Incorporated;
- Calorímetro diferencial de varredura (DSC), Perkin-Elmer, modelo DSC-7;
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Perkin-Elmer, modelo 1720-X;
- Microscópio eletrônico de varredura, Jeol, modelo JSM-5610LV;

-
- Reômetro de torque Haake tipo Rheocord modelo 9000, equipado com câmara de mistura tipo Rheomix 600 e rotores tipo Roller;
 - Reômetro de torque Haake tipo Rheocord modelo 9000, equipado com extrusora dupla rosca tipo Rheomex TW 100;
 - Dinamômetro Instron, modelo 4204, com célula de carga 100 KN;
 - Micro Injetora RAY RAN modelo RR3400 com pressão máxima de injeção de 9,6 bar;
 - Micrômetro Digimatic, Mitutoyo série 293;
 - Moinho de facas Budapest Vegipari Gepgyar, modelo E-98;
 - Moinho Primotécnica, modelo P1003;
 - Moinho Mikro Feinmühle-Cullati, MFC;
 - Peletizador Brabender Duisburg, modelo G-7;
 - Balança Helmac HM 100;
 - Balança Mettler AG204.

4.3. SELEÇÃO DOS CATALISADORES

Como foi citado anteriormente, os diferentes metais de transição presentes nos catalisadores, usados nas sínteses de poliésteres, são de grande importância em relação à seletividade, atividade e grau de reações ocorridas durante o processamento reativo. Assim, a influência do tipo de metal presente no catalisador na extensão das reações de transesterificação e conseqüentemente nas propriedades pode ser acompanhada através da utilização de catalisadores contendo diferentes metais de transição e o mesmo tipo de ligante.

Nesta fase, foram utilizados sete catalisadores distintos no processamento de misturas contendo PET/PC (50/50), adicionando-se o equivalente a 500 ppm de catalisador (0,05%). Os catalisadores estudados foram: acetilacetonato de cobalto (II e III), acetilacetonato de níquel, acetilacetonato de vanádio, acetilacetonato de manganês, acetilacetonato de samário.

Para fins comparativos, foi utilizado um catalisador cujo metal e o ligante eram diferentes da série dos acetilacetonatos. Foi utilizado o tetrabutóxido de titânio, muito utilizado, inclusive na síntese do PET⁶¹.

Na Figura 9 tem-se a representação esquemática da estrutura química da série dos acetilacetonatos. O número de ligantes é dependente do número de oxidação do metal. As razões da escolha do catalisador de cobalto estão colocadas na seção resultados e discussões desta Tese.

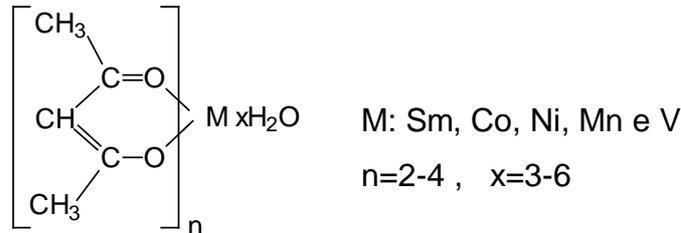


Figura 9 - Estrutura química dos catalisadores de acetilacetonato

4.4. PREPARAÇÃO DAS MISTURAS PET/PC (50/50) COM DIFERENTES CATALISADORES

As misturas foram preparadas em câmara de mistura Haake Reomix 600 a 270°C, 60 rpm, durante 10 minutos, utilizando os diversos catalisadores. Esses parâmetros foram escolhidos conforme a literatura disponível^{36,38,39}. Antes do processamento, os polímeros foram secos em estufa a vácuo a 100°C, por 6 horas. Após a mistura, o material foi moído. O material foi submetido à análise de calorimetria diferencial de varredura.

Com o objetivo de verificar a presença de resíduo catalítico no PET, foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X. O resíduo inorgânico obtido pela queima em mufla foi caracterizado usando um equipamento Rigaku (modelo RIX 3100). A cinza obtida foi prensada para formar um disco e foi usada para detecção de elementos leves e pesados. Foram encontrados óxidos de antimônio e cobalto, indicando que no PET havia óxido de antimônio (0,17%) e acetato de cobalto (0,03%) como catalisadores residuais da síntese do polímero. No caso do PC, não foi realizada essa análise devido ao catalisador da síntese não deixar resíduo de metal. Considerou-se como mistura não-catalisada (sem catalisador) aquela que continha apenas esses catalisadores residuais.

4.5. PROCESSAMENTO

Neste trabalho, a mistura foi preparada utilizando-se a câmara de mistura e a extrusora dupla rosca do equipamento Haake Reomix 600.

4.5.1. Processamento em câmara de mistura

Neste processo, foi preparada a mistura de PET/PC (50/50) em câmara de mistura Haake Reomix 600 a 270°C, 60 rpm, durante 10 minutos empregando-se concentrações de 0,05 e 0,1 m% de cada catalisador de acetilacetato. Antes do processamento, os polímeros foram secos em estufa a 100°C, por 6 horas. O material processado foi moído e utilizado nas análises.

4.5.2. Em extrusora

As misturas de PET/PC foram processadas em extrusora de dupla rosca Rheomex TW 100, acoplada ao reômetro de torque Haake 9000 contendo 0,05 e 0,1% de catalisadores de cobalto II e III, nas composições PET/PC: 80/20, 60/40, 50/50, 40/60 e 20/80. As seguintes condições foram usadas:

- Perfil de temperaturas de 230, 250, 260 e 270°C;
- Velocidade de rotação de 100 rpm;
- Parafusos: 31,1 mm (entrada) e 20 mm (saída) e 331 mm de comprimento;
- Cilindro: 341 mm de comprimento;
- Tempo de residência: aproximadamente 1 minuto;
- Temperatura do banho de resfriamento: 25°C.

Os materiais foram secos em estufa a 100°C, por 6 horas antes do processamento. Logo após, o extrusado foi picotado e utilizado na confecção de corpos de prova por injeção. A caracterização físico-química desse material foi feita no corpo de prova injetado.

4.6. SOLUBILIDADE

Após o processamento, parte das misturas PET/PC foram trituradas em micro moinho, para serem submetidas a processo de extração. As amostras foram

extraídas durante 24 horas com cloreto de metileno (CH_2Cl_2) em Soxhlet, utilizando-se cerca de 2g de amostra, de acordo com a ASTM D 297⁶². O solvente foi evaporado e a quantidade de cada fração foi determinada. As frações solúveis e insolúveis foram posteriormente caracterizadas.

4.7. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A análise calorimétrica foi realizada usando um calorímetro diferencial de varredura (DSC) Perkin-Elmer DSC-7. Inicialmente, a amostra foi aquecida de 40 a 300°C, numa taxa de aquecimento de 200°C/min sob atmosfera de nitrogênio, mantida nessa temperatura por 2 minutos para eliminar a história térmica. A seguir, foi resfriado até 30°C, na mesma taxa. Finalmente, foi realizado o segundo aquecimento até 300°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura de fusão (T_m) foi medida como o máximo do pico de fusão endotérmico do segundo aquecimento. As temperaturas de cristalização no aquecimento e no resfriamento, T_{ch} e T_{cc} , respectivamente, foram determinadas quando necessário. A T_g e o calor de fusão ΔC_p foram obtidos no segundo processo de aquecimento. O valor da T_g foi também estimado usando-se as equações de Fox and Couchman⁶³ visando avaliar a miscibilidade do sistema. A fração cristalina do PET (X_c) foi calculada pela razão da área do pico endotérmico do PET (ΔH_m) levando-se em consideração a entalpia de fusão do PET 100% cristalino (136 J/g)⁶⁴.

4.8. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica da amostra foi avaliada por termogravimetria, realizada em equipamento Perkin-Elmer TGA-7 na faixa de 30-700°C, a 20°C/min sob atmosfera de nitrogênio. As temperaturas de iniciais e finais de degradação e o perfil das curvas foram avaliados.

4.9. PREPARAÇÃO DOS FILMES

Para avaliação qualitativa e quantitativa das mudanças estruturais nos materiais iniciais foram preparados filmes em solução e por compressão da mistura. O filme em solução foi obtido a partir da dissolução da amostra integral da mistura

em 1, 1, 2, 2 – tetracloro-etano (5% m/v), a 110°C. Após a completa dissolução da amostra, a solução que era límpida e transparente, foi vazada sobre uma célula de KBr, o solvente evaporado, resultando em um filme homogêneo.

O filme por compressão da fração insolúvel da mistura foi preparado em prensa Carver, a 280°C, usando 2,7 MPa de carga, durante cerca de 3 minutos. Inicialmente, foi permitido ao material fundir sem pressão, por cerca de 1 minuto. A seguir, o conjunto foi colocado sob pressão durante 2 minutos. Após esse tempo, a pressão foi relaxada e o conjunto foi removido da prensa, permitindo ao material resfriar espontaneamente, até cerca de 30°C. O filme obtido apresentava espessura inferior a 50 µm.

4.10. PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA POR INJEÇÃO

O material obtido por extrusão foi peletizado a fim de ser usado posteriormente em Micro Injetora RAY RAN modelo RR3400 para a confecção de corpos de prova do tipo IV (ASTM D 638⁶²) para testes de resistência à tração. As condições de processamento foram: temperatura de injeção de 285°C, temperatura do molde de 80°C e ciclo de injeção de 2-5 minutos. Foram desprezados os dois primeiros corpos de prova a cada troca de composição utilizada.

4.11. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Foram realizadas análises qualitativa e quantitativa de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Foi realizada uma observação qualitativa do espectro no infravermelho das amostras integrais, visando obter informações sobre o aparecimento ou desaparecimento de bandas no espectro da mistura em relação aos dos homopolímeros. Foi utilizado um espectrofotômetro Perkin-Elmer Modelo 1720X. O grau de inserção das unidades de PC no PET e vice-versa foi avaliado quantitativamente para cada sistema.

4.11.1. Análise qualitativa

A análise qualitativa de FT-IR de cada amostra integral foi feita a partir do filme vazado, obtido da dissolução da amostra em 1,1,2,2-tetracloro-etano, descrito

anteriormente. O espectro no infravermelho foi obtido considerando-se 40 scans e resolução de 2 cm^{-1} . As regiões de estiramento simétrico e assimétrico da carbonila foram avaliadas visando observar o deslocamento e/ou alargamento dos picos, novas absorções, etc. Também foi medido o grau de transesterificação e a perda de cristalinidade do PET, considerando as razões de duas bandas características: $1063\text{ cm}^{-1}/1580\text{ cm}^{-1}$ e $1340\text{ cm}^{-1}/1580\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Para esse cálculo, não é necessária a medida da espessura do filme porque a relação entre as bandas foi calculada no mesmo filme, sendo o efeito da espessura desconsiderado.

4.11.2. Análise quantitativa

Nessa parte da análise, o grau de inserção das unidades de PC no PET e vice-versa foi avaliado para cada sistema. Todos os espectros foram obtidos considerando 40 scans e resolução de 2 cm^{-1} . Inicialmente, foi determinada a absorptividade molar (ϵ) da banda característica a 558 cm^{-1} do PC, a partir do espectro de filme de PC puro, obtido por compressão. Baseado na Lei de Lambert-Beer, o valor de ϵ dessa banda foi calculado após traçar graficamente a absorbância *versus* espessura o filme. A absorbância da banda a 558 cm^{-1} no espectro do filme da fração insolúvel moldado por compressão foi medida usando-se o máximo de absorção; foi também determinada a espessura do filme. Utilizando-se desses dados, a Lei de Lambert-Beer foi aplicada e a quantidade de PC na fração insolúvel foi calculada. A quantidade de PET nessa fração foi determinada para o complemento de 100%. Por diferença, a quantidade de PET e PC na fração solúvel foi também determinada. O resultado foi uma média de três análises.

4.12. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO-13 (^{13}C NMR)

Com a finalidade de obter informações adicionais da estrutura química do produto da reação da mistura reativa de PET/PC, foi usada a técnica de ressonância magnética nuclear de carbono 13. Cerca de 0,3g de amostra foi dissolvido em 1,1,2,2-tetracloro-etano, a 110°C . A solução límpida e transparente foi avaliada em equipamento Varian, modelo Mercury 300.

4.13. CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)

A determinação da massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e a polidispersão (M_w/M_n) de todas as amostras foi realizada por meio de cromatografia de exclusão por tamanho, nas seguintes condições:

- Fluxo: 1,0 mL/min;
- Solvente: clorofórmio (CHCl_3);
- Concentração da amostra: 0,2 %;
- Volume de injeção: 200 μL ;
- Detetor: Refratômetro diferencial Waters 410;
- Colunas: uma coluna Styragel HT 3 com faixa de massa molar 500-30.000 e uma coluna Styragel HT6E com faixa de massa molar 5.000-1.107.000 em série;
- Temperatura: 25°C;
- Curva de calibração: padrões monodispersos de poliestireno com massas molares de $2,5 \times 10^2$ a $1,4 \times 10^6$.

O uso de dois solventes diferentes foi adotado devido à insolubilidade do PC em HFIP e, ao contrário, à insolubilidade do PET em CHCl_3 . Poderia ter sido usado o 1,1,2,2-tetracloro-etano, porém, como não é prática no IMA usar este solvente em SEC e considerando possíveis danos à coluna, decidiu-se pela análise com dois solventes diferentes. Assim, a análise da fração solúvel (rica em PC) foi feita em CHCl_3 , enquanto a fração insolúvel (rica em PET) foi feita em HFIP.

4.14. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os corpos de prova obtidos por injeção foram submetidos a ensaios de tração em equipamento Instron Modelo 4204, a temperatura ambiente. Foram usados em cada teste um total de cinco corpos para cada amostra para determinação da média aritmética dos resultados obtidos. As condições de ensaio foram as seguintes:

- corpos de prova do tipo IV (ASTM D638);
- velocidade de separação das garras de 7,5 mm/min;
- célula de carga de 100KN;
- tipo de garra: mecânica;

- distância entre garras: 55,0 mm;
- distância entre marcas: 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.

4.15. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

A morfologia da mistura foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura, empregando-se microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM-5610LV a partir de pedaços de amostras processadas na câmara de mistura e de corpos de prova injetados do material obtido em extrusora, fraturados por criogenia (imersos em nitrogênio líquido durante 10 minutos e fraturados manualmente). As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro e as micrografias foram obtidas com aceleração de feixe de elétrons de 15 KV, com aumentos de 500 e 10000 vezes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das avaliações conduzidas nas amostras processadas.

5.1. SELEÇÃO DO CATALISADOR

A partir de ensaio de calorimetria diferencial de varredura foi estudado o efeito dos diversos catalisadores na mistura obtida em câmara de mistura. A Figura 10 apresenta as curvas de DSC da mistura PET/PC (50/50) com diferentes catalisadores, além do PET e do PC puros.

Observa-se que a curva térmica do PC, de natureza amorfa, apresenta somente a temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 140°C . Ao contrário, o PET apresenta além da T_g em torno de 80°C , um pico relativo à cristalização, cujo máximo está aproximadamente em 160°C , e um pico de fusão entre $230\text{-}260^\circ\text{C}$, referente à temperatura de fusão cristalina, T_m .

A mistura PET/PC não-catalisada apresenta perfil semelhante à curva do PET individualmente. Nota-se o deslocamento do pico de cristalização para temperatura mais baixa (aproximadamente 140°C), na região onde ocorre a T_g do PC. Provavelmente, a T_g do PC esteja sobreposta a esse pico. Este comportamento é indicativo de que o sistema é imiscível ou atingiu uma miscibilidade parcial.

O mesmo foi observado para as misturas com catalisadores de níquel, vanádio e titânio. Comportamento oposto foi observado nas curvas térmicas das misturas contendo catalisadores de manganês, samário e cobalto (II e III), onde se observa a ausência dos picos de cristalização e de fusão do PET. Nota-se nesses ensaios a presença de apenas uma temperatura de transição vítrea, em torno de 100°C , indicativa de que foi obtido um sistema miscível. Esse resultado era esperado apenas para o catalisador de samário, bastante estudado em misturas reativas de PET/PC.

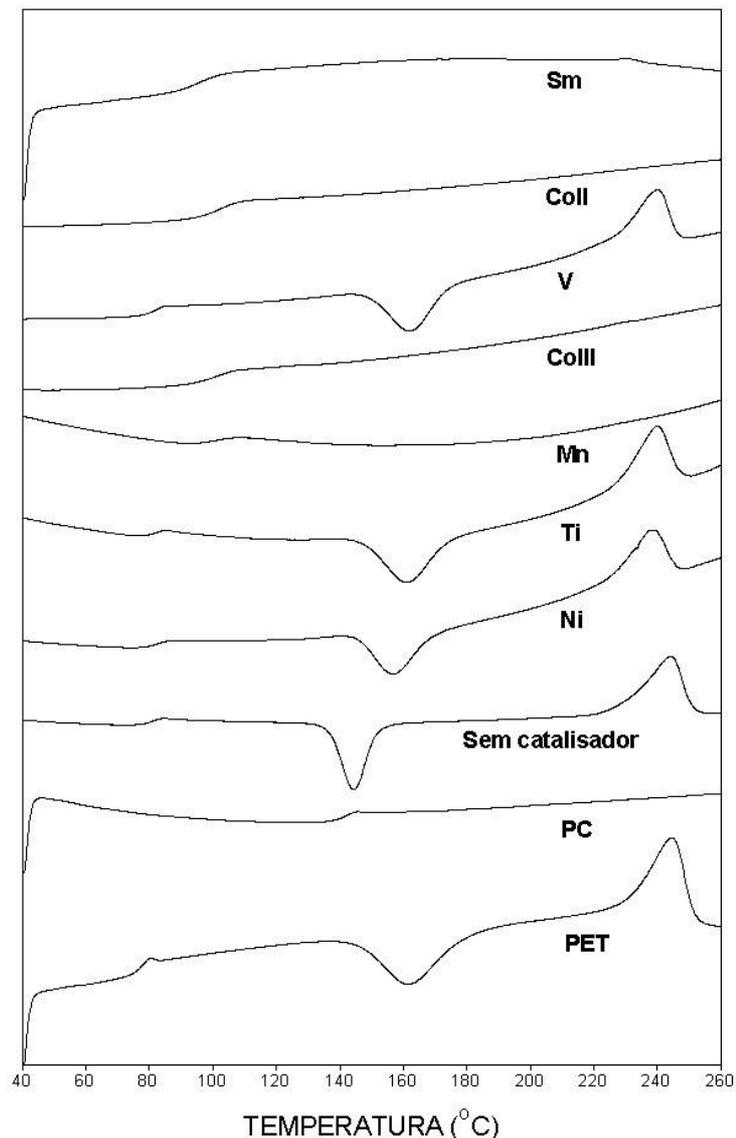


Figura 10 – Curvas de DSC da mistura de PET/PC (50/50) com diferentes catalisadores em câmara de mistura

A partir dos resultados, foi estabelecido que os catalisadores usados no trabalho seriam os acetilacetonatos de Co II e III. Inicialmente por terem formado um sistema miscível. Em segundo lugar, por tornar possível a avaliação da influência do número de oxidação do metal no complexo sobre a reação entre os polímeros. Além disso, esse tipo de catalisador é mais barato que o de Sm, o que poderia trazer um benefício em relação ao custo do material produzido. Trata-se também de um metal bastante comum nos catalisadores utilizados na síntese do PET, onde agrega características especiais ao polímero.

Outro parâmetro a ser avaliado é a influência da concentração do catalisador. Trabalhos anteriores demonstraram que concentrações diferentes de catalisador podem ser determinantes no grau de transesterificação, e conseqüentemente, nas propriedades do material final, principalmente no caso de catalisadores que possuem menor atividade ou seletividade.

5.2. AVALIAÇÃO FÍSICO-MECÂNICA DOS PRODUTOS DA MISTURA REATIVA DE PET/PC COM CATALISADORES DE COBALTO

Para facilitar a apresentação e a compreensão das análises efetuadas no material, os resultados serão apresentados considerando-se o tipo de processamento, câmara de mistura ou extrusão.

5.2.1. Material Processado Em Câmara De Mistura

Serão mostrados a seguir os resultados da avaliação físico-química dos produtos de reação provenientes desse processamento.

5.2.1.1. Solubilidade

A Tabela 2 apresenta a quantidade de fração extraída em cloreto de metileno (CH_2Cl_2). O PC foi completamente solúvel e o PET praticamente insolúvel. Em relação às misturas, a não-catalisada apresentou toda a porção de PC extraída, permanecendo o PET insolúvel. Na catalisada, foi observado que a quantidade de PC na fração extraída foi menor ou próxima à teoricamente esperada, exceto com a mistura contendo Co III (0,1 %). A diferença na solubilidade foi atribuída à existência de reações de troca catalisadas pelos complexos de cobalto.

Observa-se que o catalisador contendo Co II foi mais efetivo em inserir o PC no PET em relação ao seu análogo com Co III. No caso do catalisador contendo Co II, a variação de massa de PC incorporada ao PET foi independente da concentração do catalisador. Provavelmente foi formado um copolímero de mesma composição.

O catalisador contendo Co III apresentou um comportamento anômalo. Não é possível encontrar uma relação entre o seu teor na mistura e o percentual de fração

solúvel. Porém, pode-se afirmar que na mistura com Co III (0,1%), a incorporação de PC no PET foi inferior ao da mistura com 0,05% do mesmo catalisador.

Tabela 2 – Fração solúvel em CH_2Cl_2 das misturas de PET/PC (50/50)

		Concentração de catalisador (%)	Solubilidade (%)
PET		-	0,3
PC		-	100,0
	Não-catalisado *	0	50,2
PET/PC	Co(acac) ₂	0,05	30,5
		0,1	31,5
	Co(acac) ₃	0,05	38,0
		0,1	54,0

* catalisador residual contendo uma mistura de trióxido de antimônio e acetato de cobalto

5.2.1.2. Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A Figura 11 e a Tabela 3 mostram as curvas térmicas e os parâmetros térmicos dos materiais, respectivamente. A curva térmica do PET mostra a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de cristalização no aquecimento (T_{ch}) e a temperatura de fusão T_m . A curva do PC mostrou apenas a T_g , como esperado. Para a mistura não-catalisada, a curva foi similar à do PET; a T_{ch} ocorreu em mais baixa temperatura e a T_g do PC foi encoberta pelo pico de cristalização do PET. Com relação à mistura catalisada, as curvas térmicas mostraram apenas uma T_g em torno de 100°C, a ausência dos picos de cristalização e de fusão do PET, revelando que um material amorfo e miscível foi formado. A T_g calculada pela equação de Fox e Couchman⁶⁴ apresentou valor em torno de 100°C, confirmando a obtenção de um sistema completamente miscível.

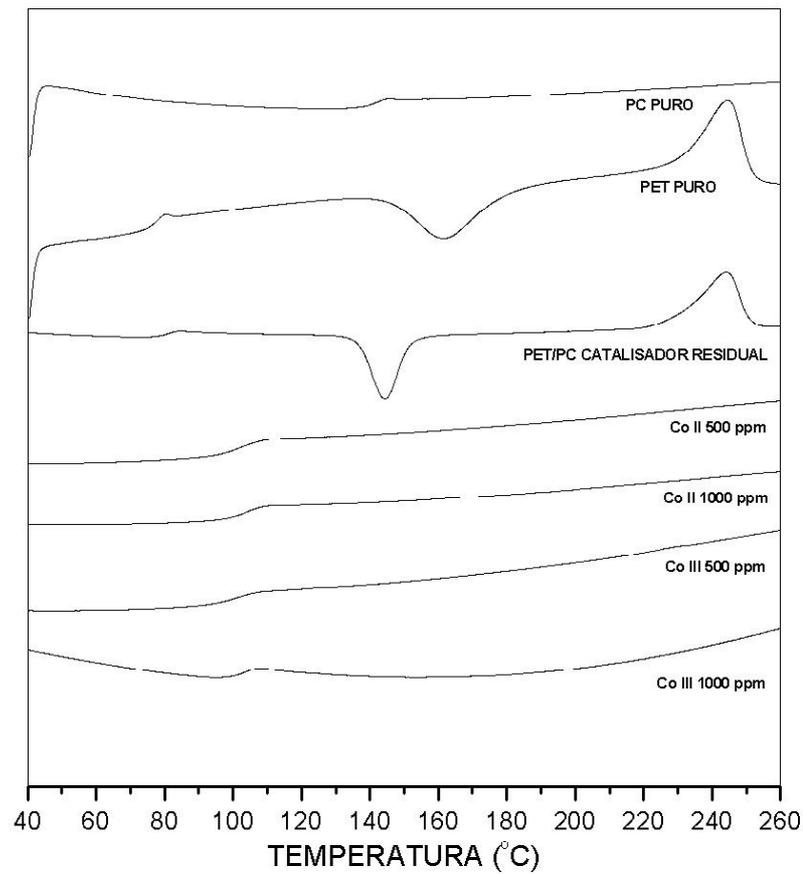


Figura 11 – Curvas de DSC para o PET, PC e misturas PET/PC contendo diferentes catalisadores de cobalto

Tabela 3 – Parâmetros de DSC para o PET, PC e misturas PET/PC contendo diferentes catalisadores de cobalto

	T_g (°C)	ΔC_p (J/g°C)	T_{ch} (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)	X_c (%)
PET	79	0,285	162	245	34,56	25,4
PC	143	0,242	---	---	---	---
Não-catalisada*	80	0,092	141	244	18,23	26,8
Co III 0,10 %	102	0,265	---	---	---	---
Co III 0,05 %	101	0,230	---	---	---	---
PET/PC Co II 0,10 %	103	0,274	---	---	---	---
Co II 0,05 %	101	0,268	---	---	---	---
Fox	99 ^a	---	---	---	---	---
Couchman	101 ^b	---	---	---	---	---

* catalisador residual contendo uma mistura de óxido de antimônio e acetato de cobalto

^a calculado pela equação de Fox; ^b calculado pela equação de Couchman

Os parâmetros térmicos dos homopolímeros estão de acordo com os dados técnicos informados pelos fabricantes. A mistura não-catalisada apresentou claramente a T_g do PET e possivelmente a T_g do PC encontra-se situada na mesma região da T_{ch} do PET, que sofreu uma diminuição de cerca de 20°C em relação ao homopolímero, individualmente. O grau de cristalinidade e a T_m do PET nessa mistura são equivalentes ao do PET sozinho, indicando que houve pouca ou nenhuma inserção de PC no esqueleto de PET.

Nas misturas catalisadas ocorreram grandes mudanças. A ausência de cristalinidade no PET e o aparecimento de apenas uma T_g indicaram que um novo material, amorfo e miscível, foi formado. Neste estudo, a variação da T_g foi independente do tipo e do teor do catalisador utilizado.

A T_g calculada pelas equações de Fox e Couchman apresentaram valores em torno de 100°C, confirmando a obtenção de um sistema completamente miscível.

5.2.1.3. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA dos homopolímeros e das misturas são mostradas na Figura 12. A degradação térmica do PET e do PC ocorreu em um único estágio. O PC apresentou maior resistência térmica que o PET como evidenciado pelos maiores valores de temperaturas inicial e final de degradação. O PC e o PET deixaram cinzas em torno de 25 e 10%, respectivamente. Em relação à mistura não-catalisada, a curva térmica de degradação foi similar a dos homopolímeros, apresentando um único degrau de perda de massa. Entretanto, a degradação iniciou a uma temperatura similar à do PET e terminou em uma temperatura próxima à de degradação final do PC. A curva térmica da mistura contendo Co III (0,1%) foi escolhida como representativa. Apresentou a degradação térmica em dois degraus. O segundo é maior que o primeiro e ocorreu entre as curvas dos homopolímeros. A degradação dessa mistura iniciou-se em uma temperatura inferior à do PET e terminou em uma temperatura similar à do PC, deixando também resíduo carbonífero. Na Tabela 4 estão listados os parâmetros da análise de TGA.

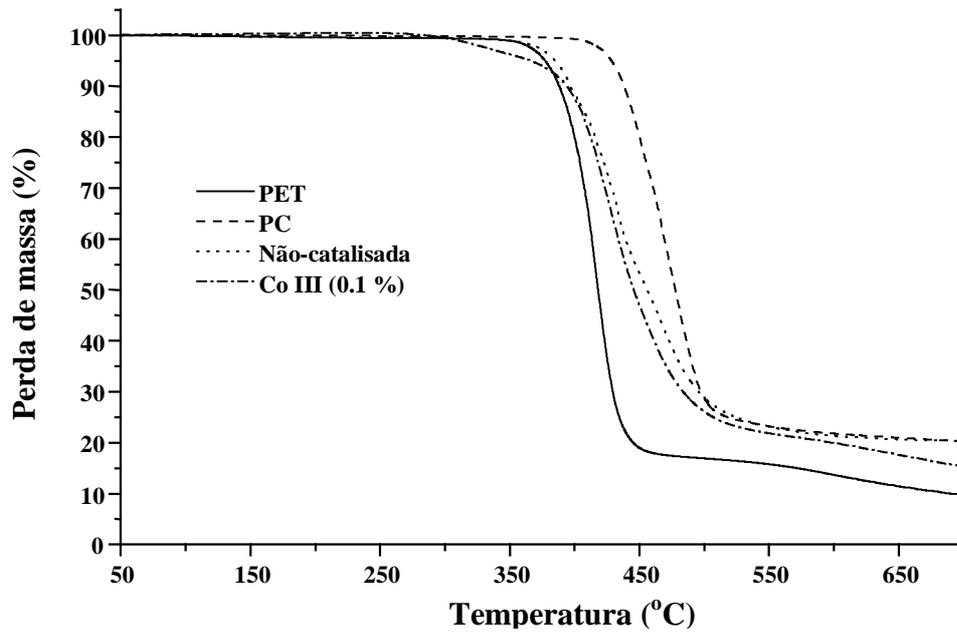


Figura 12 – Curvas de TGA do PET, PC e misturas PET/PC

Tabela 4 – Parâmetros de TGA para PET, PC e misturas PET/PC

	Temperatura de degradação (°C)		Resíduo (%)
	Início	Final	
PC	430	498	25
PET	394	432	10
PET/PC Não-catalisada*	390	471	25
(50/50) Co III 0,1 m%	305	470	15

* catalisador residual contendo uma mistura de óxido de antimônio e acetato de cobalto

As temperaturas de degradação inicial e final do PC são cerca de 30 e 60°C superiores às do PET, indicando maior estabilidade térmica. Surpreendentemente, a mistura catalisada começa a degradar mais rapidamente quando comparada à mistura não-catalisada.

5.2.1.4. Análise espectroscópica no infravermelho

A análise no infravermelho foi conduzida em duas etapas. Na primeira, foram investigadas as principais modificações no espectro das misturas integrais. Na segunda, foi realizada a determinação quantitativa da composição de PET e PC nas frações solúvel e insolúvel das misturas⁶⁵⁻⁶⁷.

Para fins comparativos foram analisados os homopolímeros, PET e PC, a mistura não-catalisada e as misturas catalisadas com diferentes tipos e quantidades de catalisador.

Na Figura 13 são apresentadas esquematicamente as estruturas dos homopolímeros e dos possíveis produtos de reação com as respectivas frequências de absorção no infravermelho. Essas frequências serão avaliadas nos espectros dos materiais estudados.

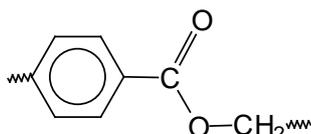
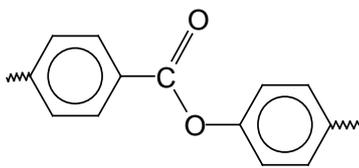
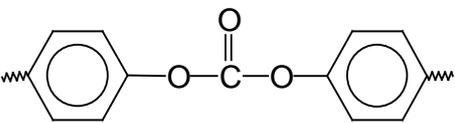
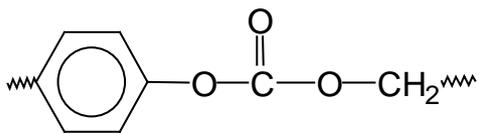
	Unidade repetitiva	Frequência de Absorção (cm ⁻¹)
PET	Éster alifático: 	1720 (C=O)
Produto de reação	Éster aromático: 	1740 (C=O) 1070 (-O-C-C)
PC	Carbonato aromático: 	1780 (C=O)
Produto de reação	Carbonato alifático-aromático: 	1770 (C=O) 1040 (-O-C-C)

Figura 13 – Estruturas químicas encontradas na mistura PET/PC

5.2.1.4.1. Análise qualitativa das misturas por espectroscopia no infravermelho

Foram avaliadas três regiões: estiramento simétrico da carbonila (C=O) a $1800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, estiramento assimétrico da carbonila C-C(=O)-O e estiramento da ligação álcool carbono-oxigênio (O-C-C) ambas a $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Como os espectros das misturas foram similares, foi selecionado o espectro da mistura contendo Co III (0,1%) e comparado com os homopolímeros e a amostra não-catalisada (Figura 14). O pico de carbonila do PC ocorreu a 1773 cm^{-1} e do PET a 1720 cm^{-1} . Nas duas misturas, pode-se notar tanto uma diminuição na área do pico de carbonila do PC, bem como o alargamento e deslocamento do pico do PET para uma frequência mais alta (1725 cm^{-1}). As características apresentadas na amostra catalisada sugerem a formação de uma nova estrutura.

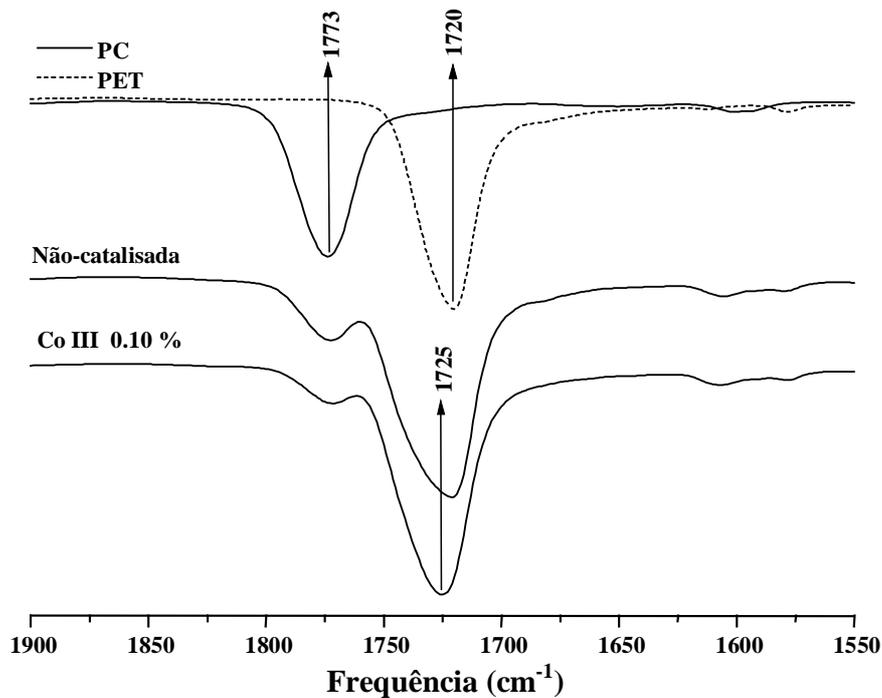


Figura 14 – Espectro no infravermelho das misturas na região entre $1550\text{ e }1900\text{ cm}^{-1}$

Os espectros dos homopolímeros, da mistura não-catalisada e da mistura contendo Co III (0,1%) na região de estiramento assimétrico da carbonila são mostrados na Figura 15. O estiramento assimétrico da carbonila (C=O) do PET apareceu como duas bandas a $1263\text{ e }1245\text{ cm}^{-1}$, enquanto o do PC apresentou uma banda com o máximo em 1230 cm^{-1} . Para o PET, o estiramento da ligação

álcool carbono-oxigênio (C-O-C) ocorreu a 1125 cm^{-1} e para o PC, a 1080 cm^{-1} . Considerando a mistura não-catalisada, as absorções nessa região do infravermelho foram praticamente aquelas encontradas no PET. Para o PC foram observados tanto o deslocamento da absorção de 1230 para 1223 cm^{-1} , quanto o decréscimo de intensidade da absorção a 1080 cm^{-1} . Adicionalmente foi observado o surgimento de uma nova absorção a 1063 cm^{-1} . Em relação à mistura catalisada, as absorções relacionadas ao estiramento assimétrico da carbonila do PET tornaram-se mais estreitas, enquanto a do PC apareceu a 1223 cm^{-1} . Observando-se a absorção referente ao estiramento da ligação álcool, notou-se algumas mudanças. A intensidade da absorção a 1125 cm^{-1} no PET diminuiu e o máximo do pico foi deslocado para uma frequência menor (1118 cm^{-1}), enquanto a absorção do PC a 1080 cm^{-1} ficou sobreposta. Semelhantemente ao encontrado para a mistura não-catalisada, foi detectada uma nova absorção a 1063 cm^{-1} . A absorção a 1100 cm^{-1} atribuída à vibração do anel aromático (C-H) tornou-se mais fina, enquanto as absorções relacionadas ao grau de ordem do PET (1340 e 970 cm^{-1}) praticamente desapareceram.

Com a finalidade de determinar o grau de transesterificação, considerando a nova absorção a 1063 cm^{-1} , e da perda do grau de ordem do PET, considerando a absorção a 1340 cm^{-1} , foi selecionada uma banda invariável do PET a 1580 cm^{-1} (CH - anel aromático). As razões entre as absorções a $1063/1580\text{ cm}^{-1}$ (grau de transesterificação) e $1340/1580\text{ cm}^{-1}$ (perda do grau de ordem do PET) foram calculadas e os resultados estão listados na Tabela 5. Aparentemente não houve grandes alterações nos valores do grau de transesterificação, sendo possível afirmar ser este parâmetro independente do tipo e do teor de catalisador na mistura. A cristalinidade do PET não foi afetada pelo catalisador residual, porém diminuiu drasticamente (em torno de 85%) nas misturas com catalisador de cobalto, atingindo valores muito baixos. A perda do grau de ordem do PET também foi independente do tipo e do teor do catalisador na mistura.

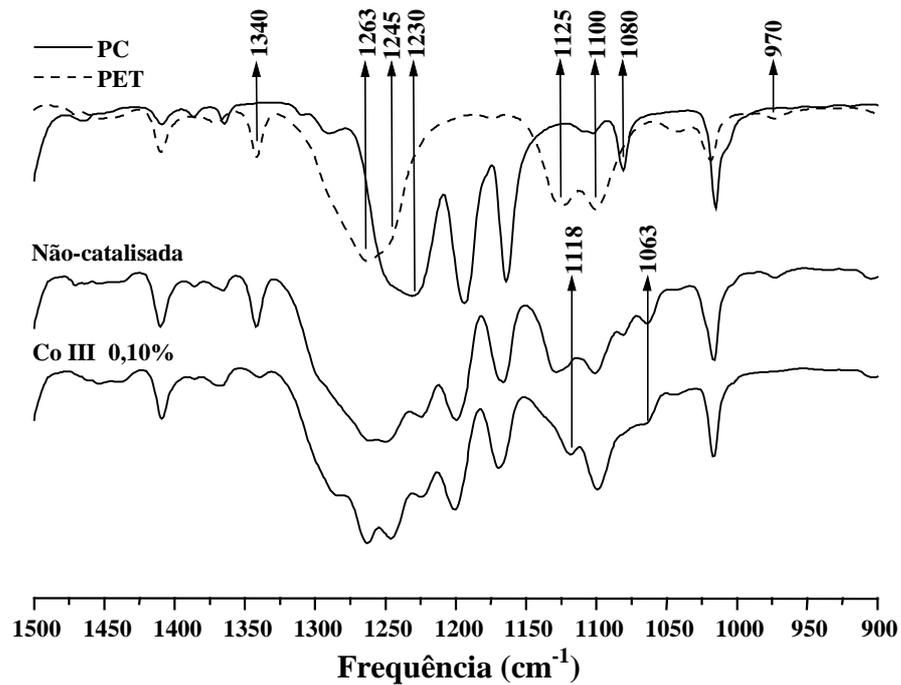


Figura 15 – Espectro no infravermelho das misturas na região entre 900-1600 cm^{-1}

Tabela 5 – Grau de transesterificação e grau de ordem do PET das misturas

	Tipo catalisador	Grau de transesterificação ^b	Grau de ordem do PET ^c	Cristalinidade ^d (%)
PET	---	---	7,04	25,4 ^b
	Não-catalisada ^a	5,03	7,40	26,8 ^b
PET/PC (50/50)	CoIII (0,1 %)	5,44	1,13	4,0
	CoIII (0,05 %)	4,45	1,14	4,0
	CoII (0,1 %)	4,57	0,91	3,2
	CoII (0,05 %)	4,69	1,13	4,0

a) catalisador residual contendo uma mistura de óxido de antimônio e acetato de cobalto;

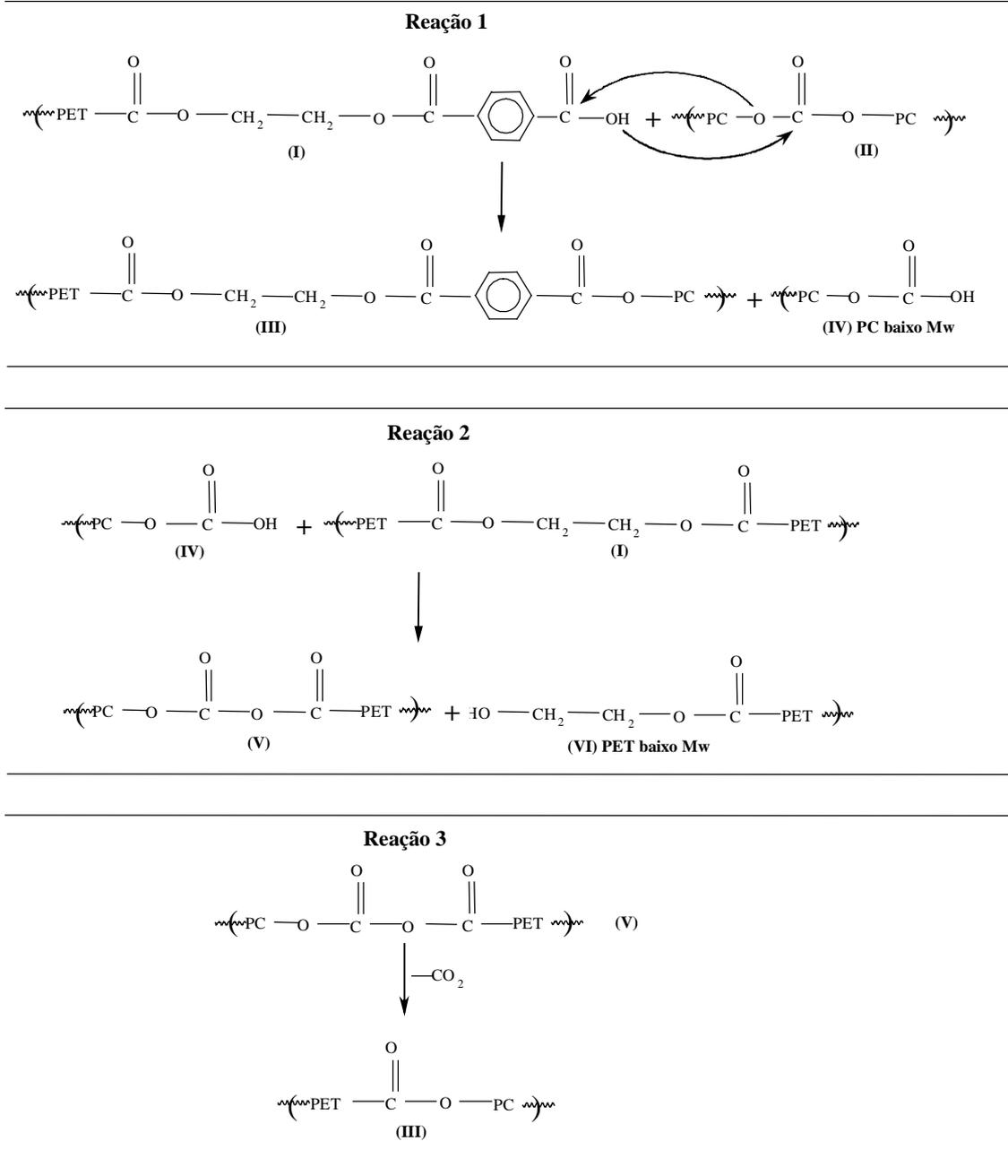
b) razão da altura do pico a 1063 e 1580 cm^{-1}

c) razão da altura do pico a 1340 e 1580 cm^{-1}

d) valor de referência das medidas de DSC.

As reações de troca entre o PET e o PC que ocorreram durante o processamento podem ser discutidas de acordo com os seguintes esquemas de reação abaixo:

Esquema 2 – Acidólise do grupo carboxila terminal do PET com a ligação carbonato do PC



Em relação ao Esquema 1, o ataque do grupo hidroxila terminal do PET à ligação carbonato do PC ocorreu por ativação do catalisador residual do PET, gerando como produtos de reação PC de baixa massa molar (estrutura III) e carbonato alifático-aromático (estrutura IV – reação 1). Os produtos gerados reagem conforme as reações 2 e 3.

Na reação 2, a estrutura IV pode sofrer descarboxilação ou perder uma molécula de carbonato de etileno. Se ocorresse a reação de descarboxilação, haveria formação de uma estrutura do tipo éter alifático-aromático cujas principais absorções seriam 1240 e 1040 cm^{-1} . Uma rigorosa avaliação do espectro no infravermelho das misturas revelou não haver a absorção a 1040 cm^{-1} indicando, portanto, a ausência desse éter na mistura.

Em relação à perda de uma molécula de etileno, ocorreria a formação de uma estrutura do tipo éster aromático-aromático. De fato, foi observado no espectro no infravermelho a presença de uma nova absorção a 1063 cm^{-1} , atribuída à presença desta estrutura. A molécula de carbonato de etileno é instável acima de 200°C e pode ter sido eliminada durante o processamento.

Entretanto, para interpretar a perda do grau de ordem do PET, foi sugerido que o catalisador de cobalto catalisou o ataque do PC de baixa massa molar (estrutura III) à ligação éster do PET (reação 3). As estruturas resultantes seriam do tipo éster aromático-aromático (VI) e PET de baixa massa molar (VII). Assim, considerando-se as reações do Esquema 1, pode-se inferir que a alcoólise foi uma das principais reações de troca na mistura reativa de PET/PC. O catalisador residual catalisou a inserção de cadeias de PET no PC, enquanto ao contrário, o complexo de cobalto foi capaz de ativar a inserção de moléculas de PC no PET.

No Esquema 2, inicialmente ocorreu o ataque da carboxila terminal do PET à ligação carbonato do PC por ativação do catalisador residual do PET, gerando os produtos de reação éster aromático-aromático (estrutura III) e PC de baixa massa molar (estrutura IV). A presença da estrutura III confirmaria o aparecimento da absorção a 1063 cm^{-1} nos espectros no infravermelho das misturas.

Considerando a perda do grau de ordem do PET, o ataque à ligação éster do PET pela molécula de PC de baixa massa molar ocorreu de acordo com a reação 2. O fragmento de PC (IV) ativado pelo catalisador de cobalto, atacou a ligação éster do PET, resultando nas estruturas V (novo carbonato aromático-aromático) e VI (PET baixa massa molar). Em seguida, ocorreu a descarboxilação da estrutura V, gerando éster aromático-aromático (III) (reação 3). Considerando-se as reações de troca do esquema 2, pode-se inferir que a acidólise, assim como a alcoólise, também foi uma reação de troca preponderante no sistema estudado.

5.2.1.4.2. 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.

A absorvidade molar (ϵ) foi calculada a partir da curva de absorbância da absorção a 558 cm^{-1} do PC *versus* espessura de filme (Figura 16). O valor de ϵ ($34,3738\text{ l.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) foi usado para determinar a composição da fração insolúvel, a partir de filme prensado, através da aplicação da Lei de Lambert-Beer. A composição da fração solúvel foi calculada por diferença. Na Tabela 6, é mostrada a composição de cada fração. Em geral, a incorporação de PC no PET foi maior quando o catalisador de cobalto foi empregado. O catalisador de cobalto II promoveu maior grau de inserção do PC no PET em relação ao Co III. Essa tendência foi praticamente independente da concentração. Em relação às misturas preparadas com o catalisador de Co III, diferentes copolímeros foram obtidos, dependendo da quantidade de catalisador. Em todos os casos, copolímeros aleatórios com até 40% de PC no PET e 30% de PET no PC foram formados. A miscibilidade do sistema foi atingida quando pelo menos 20% de inserção mútua aconteceu. Os resultados estão em concordância com as análises de solubilidade e DSC.

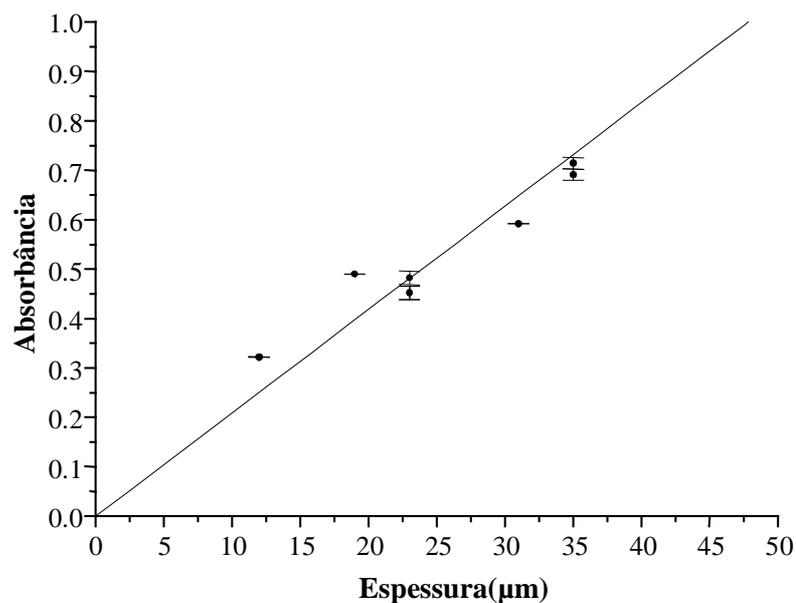


Figura 16 – Representação gráfica da reta de absorbância x espessura do filme

Tabela 6 – Composição das misturas por FTIR

		Fração insolúvel*		Fração solúvel*	
		X _{PET}	X _{PC}	X _{PET}	X _{PC}
	Co III 0,1 %	0,81	0,19	0,24	0,76
PET/PC	Co III 0,05 %	0,69	0,31	0,20	0,80
(50/50)	Co II 0,1%	0,59	0,41	0,30	0,70
	Co II 0,05 %	0,61	0,39	0,26	0,74

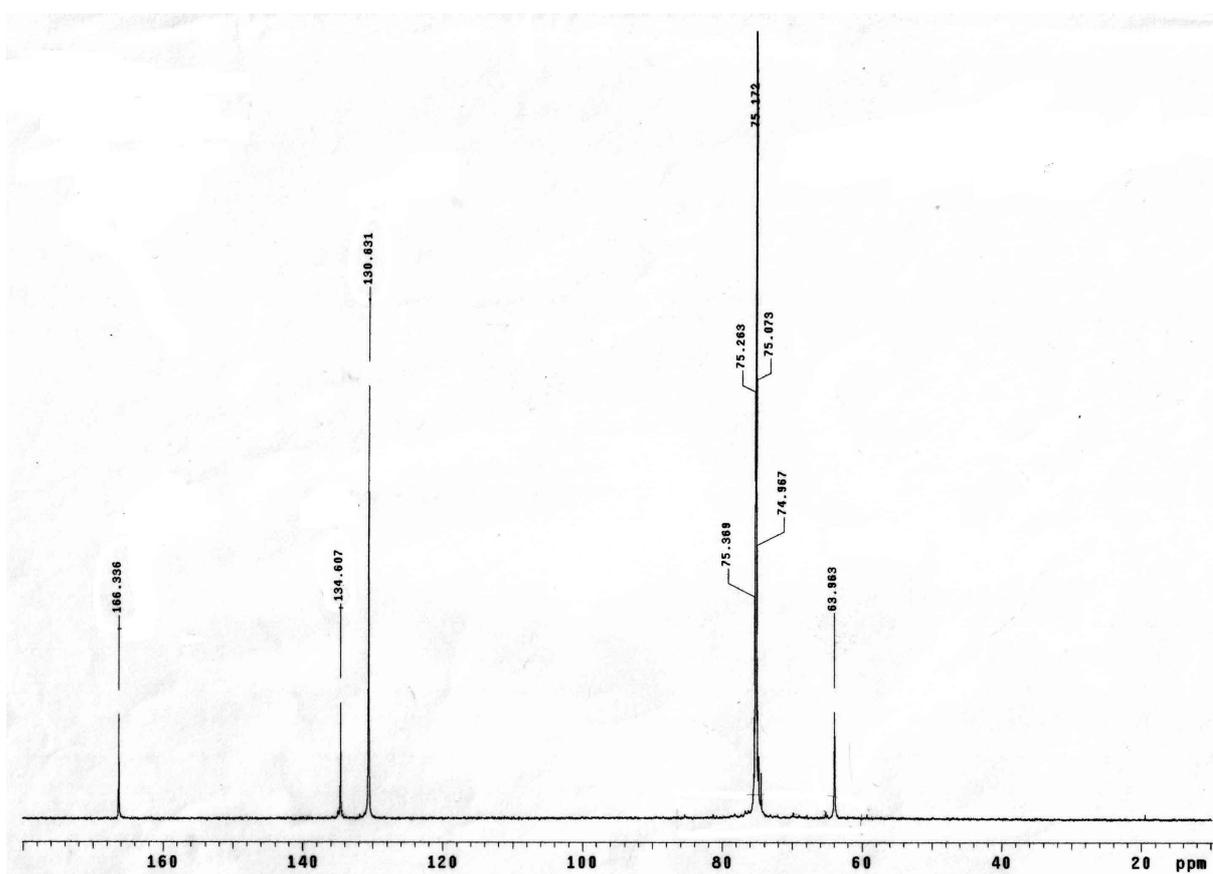
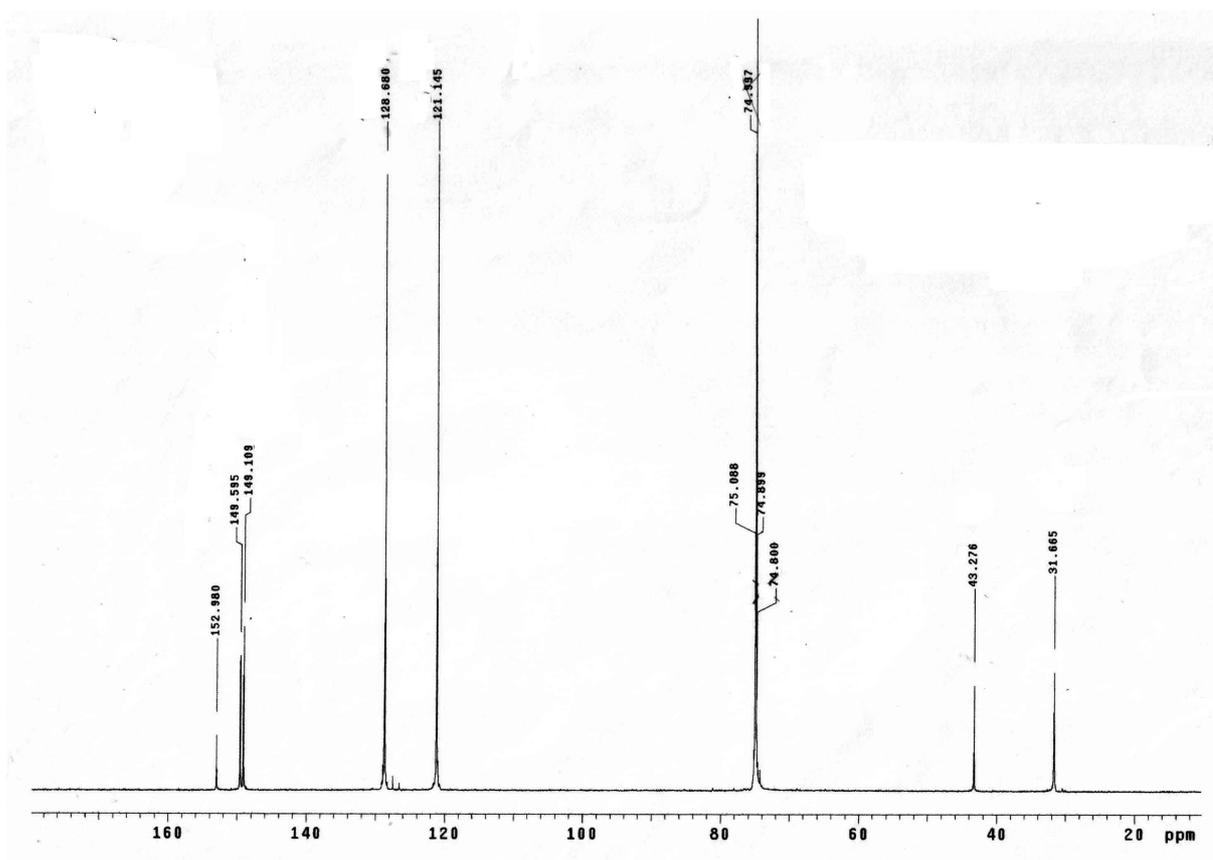
*X_{PET} e X_{PC} são frações mássicas

Pode-se concluir nessa etapa que os complexos de cobalto promoveram a formação de copolímeros PET/PC miscíveis e amorfos. O catalisador residual de óxido de antimônio/acetato de cobalto presente no PET promoveu a reação de alcoólise/acidólise do componente de PC através dos grupos terminais hidroxila/carboxila do PET. Em seguida, o fragmento de PC produzido previamente na etapa anterior atacou a ligação éster do PET por ação do cobalto, conduzindo ao decréscimo do grau de ordem do PET. Como resultado, um sistema miscível PET/PC foi obtido, cuja ausência de cristalinidade e presença de uma única temperatura de transição vítrea em torno de 100°C confirmaram a formação de um copolímero aleatório.

5.2.1.5. Ressonância magnética nuclear de carbono-13 (¹³C NMR)

Além da técnica de espectrometria no infravermelho, empregada para avaliação estrutural dos homopolímeros e dos produtos de reação, foi escolhida também a técnica de espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono 13, ¹³C NMR. Esta técnica apresenta-se com maior sensibilidade que a de infravermelho e foi selecionada a fim de complementar a análise na região do infravermelho⁶⁸⁻⁷⁰.

Nas Figuras 17 e 18 são apresentados os espectros de ¹³C NMR dos homopolímeros de PET e PC.

Figura 17 – Espectro de ^{13}C NMR do PETFigura 18 – Espectro de ^{13}C NMR do PC

Na Tabela 7 são listados os principais deslocamentos químicos e seus respectivos assinalamentos referentes aos dois homopolímeros.

Tabela 7 – principais deslocamentos químicos e seus respectivos assinalamentos para o PET e as misturas catalisadas

	Deslocamento químico (ppm)	Assinalamento
PET	166,3	C=O (C ₃ e C ₈)
	134,6	C=C (C ₄ e C ₇)
	130,6	C=C (C ₅ e C ₆)
	63,9	O-CH ₂ (C ₁ e C ₂)
PC	152,9	C=O (C ₁ e C ₁₂)
	149,6	O-C=C (C ₂ e C ₁₁)
	149,1	O-C=C (C ₅ e C ₈)
	128,7	C=C (C ₄ e C ₉)
	121,1	C=C (C ₃ e C ₁₀)
	43,3	³ HC-C-CH ₃ (C ₆)
	31,7	CH ₃ (C ₇)
PET/PC (50/50) Sem catalisador	166,2; 165,9	C=O (PET)
	152,9	C=O (PC)
	150,0; 149,7; 149,3; 149,2; 149,1	O-C=C (PC)
	135,6; 134,9; 134,8; 132,5; 131,5; 131,1; 130,6	C=C (AROMÁTICO PET)
	129,9; 128,8; 128,7; 121,9; 121,2	C=C (AROMÁTICO PC)
	63,9	O-CH ₂ -CH ₂ (PET)
	43,5	³ HC-C-CH ₃ (PC)
	31,8	CH ₃ (PC)
PET/PC (50/50) CoII 0,05%	166,4; 165,4	C=O (PET)
	153,2	C=O (PC)
	149,6; 149,4; 149,2	O-C=C (PC)
	135,9; 134,5; 132,6; 131,2; 131,0; 130,6; 130,2	C=C (AROMÁTICO PET)
	128,9; 122,0; 121,3	C=C (AROMÁTICO PC)
	115,8	---
	63,9	O-CH ₂ -CH ₂ (PET)
	59,3	---
	43,5	³ HC-C-CH ₃ (PC)
	31,9	CH ₃ (PC)
19,4	---	

Tabela 7 (cont.) – principais deslocamentos químicos e seus respectivos assinalamentos para o PET e as misturas catalisadas

	Deslocamento químico (ppm)	Assinalamento
	166,4; 166,5	C=O (PET)
	153,3	C=O (PC)
	149,6; 149,4; 149,2	O-C=C (PC)
PET/PC (50/50)	135,9; 134,6; 132,7; 131,3; 131,0; 130,7; 130,3	C=C (AROMÁTICO PET)
CoIII 0,05%	128,9; 122,1; 121,4	C=C (AROMÁTICO PC)
	115,8	---
	64,0	O-CH ₂ -CH ₂ (PET)
	43,5	₃ HC-C-CH ₃ (PC)
	31,9	CH ₃ (PC)
	166,3; 165,3	C=O (PET)
	153,2	C=O (PC)
	149,8; 149,5; 149,4; 149,3; 149,2; 149,1	O-C=C (PC)
PET/PC (50/50)	135,8; 134,9; 134,8; 134,6; 132,6; 131,2; 131,1; 130,7; 130,2	C=C (AROMÁTICO PET)
CoIII 0,1%	128,9; 122,0; 121,3; 121,2	C=C (AROMÁTICO PC)
	115,9	---
	63,9	O-CH ₂ -CH ₂ (PET)
	43,5	₃ HC-C-CH ₃ (PC)
	42,9	---
	31,9	CH ₃ (PC)

Considerando-se o processamento em câmara, nas Figuras 19, 20, 21 e 22 são apresentados os espectros de ¹³C NMR da mistura PET/PC (50/50) sem catalisador, com catalisador de acetilacetato de cobalto III, com 0,05 e 0,1% e com catalisador de acetilacetato de cobalto II, com 0,05%, respectivamente.

Os espectros guardam semelhanças entre si e apresentam-se com os principais deslocamentos químicos contidos nos espectros dos homopolímeros. Em relação ao espectro da mistura não-catalisada, Figura 19, observou-se que além do pico da carbonila de PET a 166,2 ppm ocorreu seu desdobramento em um pico adicional a 165,9 ppm, que devido às reações de troca ocorridas entre os homopolímeros, gerou uma nova estrutura do tipo éster aromático-aromático, conforme visto na Figura 13.

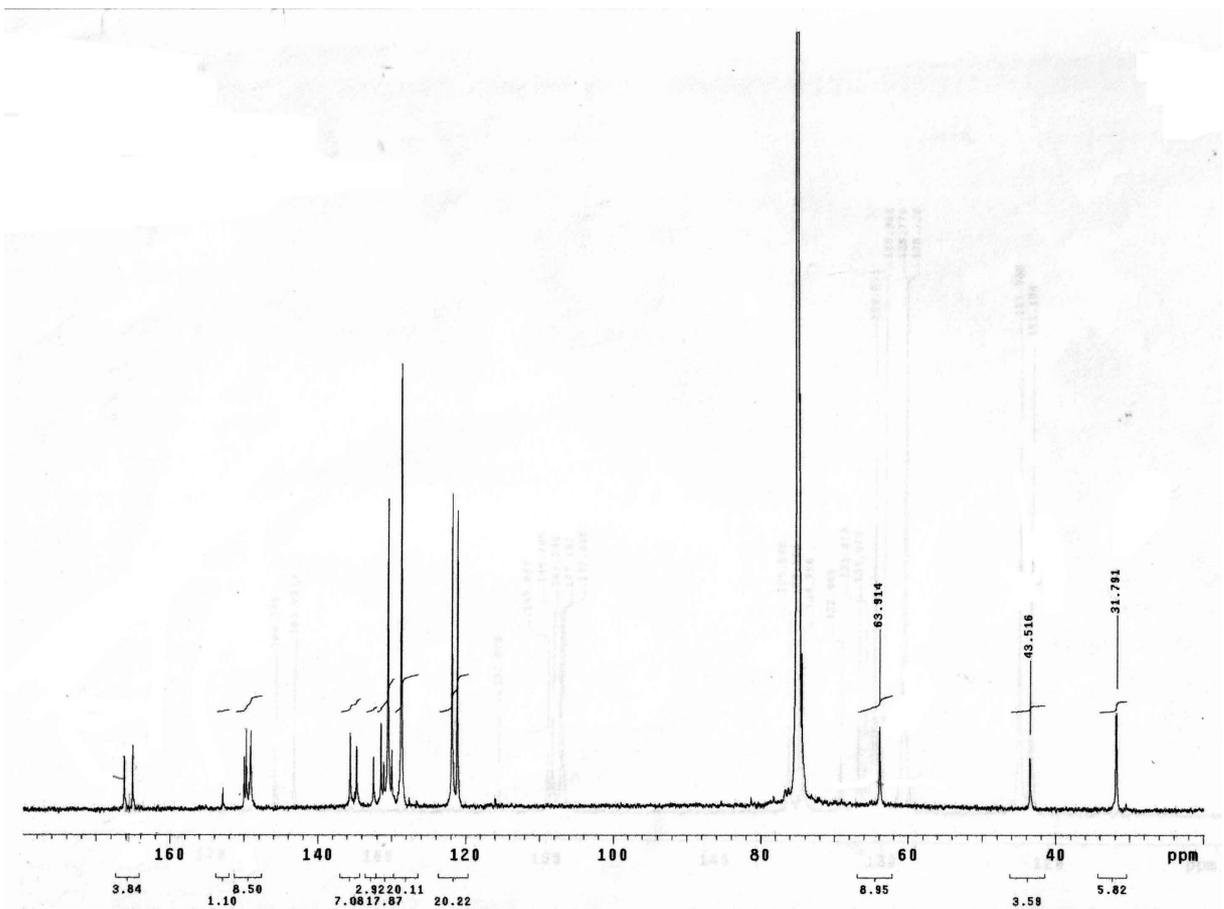


Figura 19 – Espectro de ^{13}C NMR da mistura PET/PC sem catalisador

Na região da carbonila de PC (152,9 ppm) não foi observada nenhuma alteração, isto é, verificou-se apenas a presença da carbonila de carbonato. Em contrapartida à formação do éster aromático-aromático, deveria ocorrer a formação de uma estrutura do tipo carbonato aromático-alifático. Como não há desdobramento da carbonila do PC, acredita-se que segundo o mecanismo apresentado no item 5.2.1.4.1., a nova estrutura de carbonato seja instável e através da perda de carbonato de etileno conduza à formação de éster aromático-aromático.

A descarboxilação da estrutura do carbonato aromático-alifático poderia conduzir a formação de um éter do tipo aromático-alifático. No espectro não há evidências de aparecimento de picos adicionais entre 50-70 ppm, senão aquele relativo ao de $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ do PET. Isto indica que a decomposição do novo carbonato formado ocorreu pela reação de perda de carbonato de etileno e não por descarboxilação.

Para as misturas catalisadas, observou-se que os espectros são semelhantes ao da mistura não-catalisada, exceto que ocorreu o aparecimento de alguns picos adicionais.

Nas misturas catalisadas com 0,05 e 0,1% de acetilacetonato de cobalto III (Figuras 20 e 21) verificou-se a presença da carbonila de PET (166,3ppm) e da carbonila adicional a 165,3 ppm, referente à estrutura de éster aromático-aromático, oriunda da reação de transesterificação.

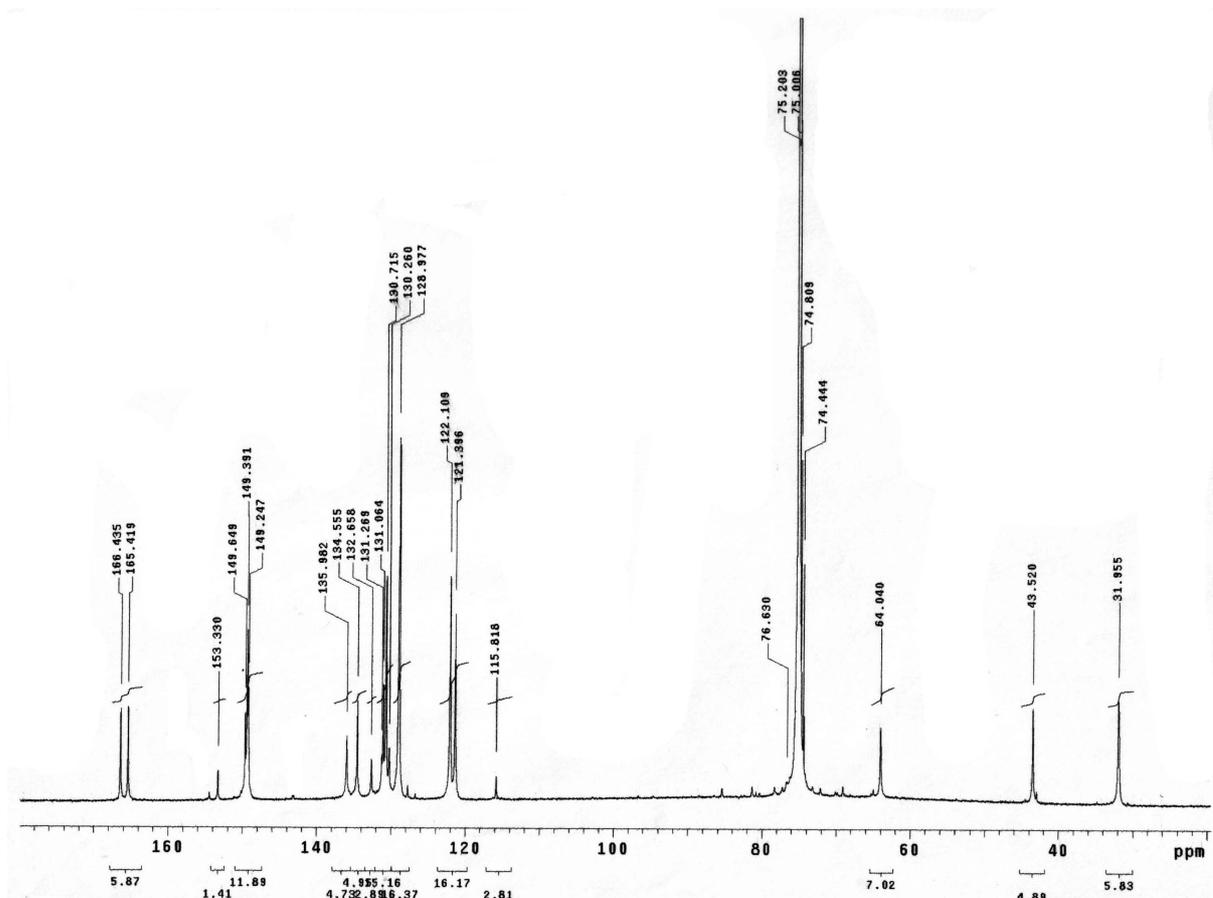


Figura 20 – Espectro de ^{13}C NMR da mistura PET/PC (50/50) com 0,05% Co III

A região da carbonila de PC permaneceu inalterada indicando, conforme mencionado anteriormente, que quando há a formação de carbonato aromático-aromático, a sua decomposição é imediata, gerando éster aromático-aromático.

Há, porém, o aparecimento de picos na região de 115 ppm que poderiam ter surgido devido à formação de grupos vinila terminal no PET^{71,72}, produzidos pela reação de degradação térmica do PET, catalisada pelo cobalto. Tal fato pode ser evidenciado pelo aumento de intensidade e desdobramento desse pico no produto de reação da mistura com 0,1% de catalisador.

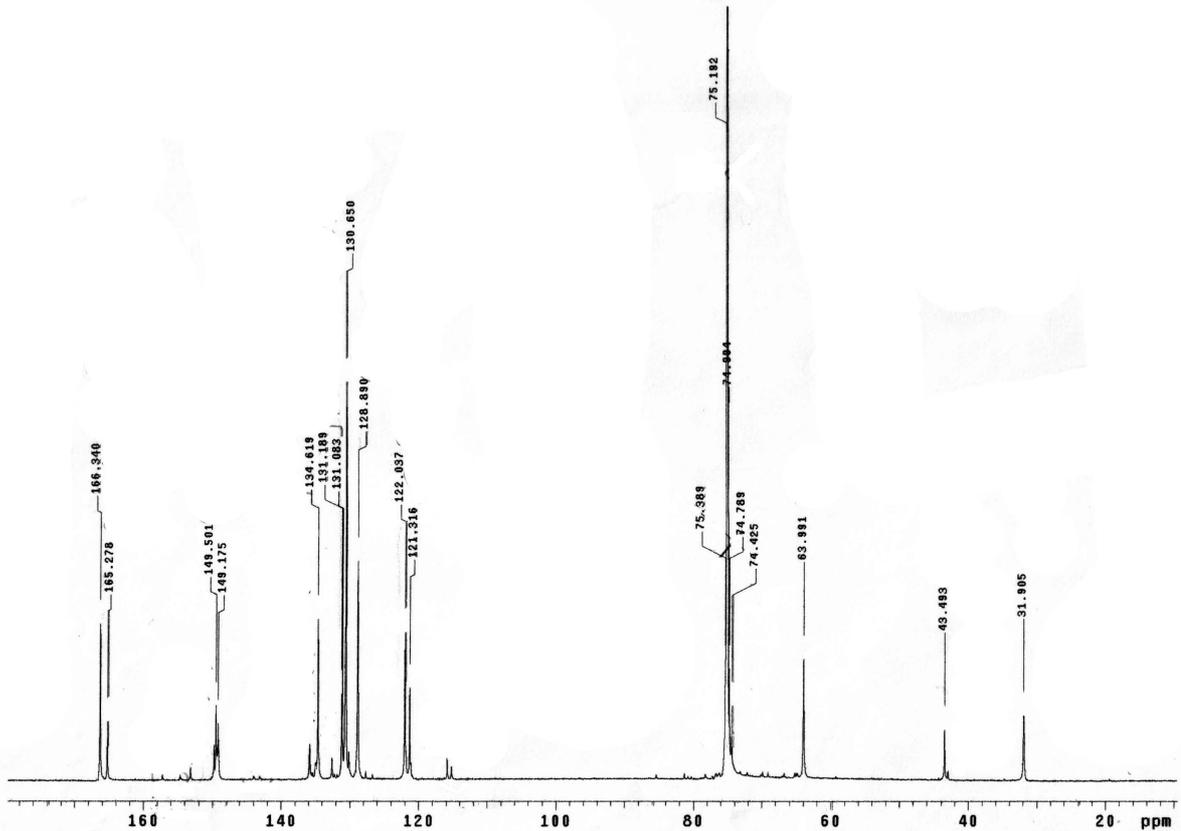


Figura 21 – Espectro de ^{13}C NMR da mistura PET/PC (50/50) com 0,1% Co III

No caso do espectro da mistura com Co II 0,05% (Figura 22) observou-se que é bastante semelhante aos das amostras obtidas com CoIII, exceto que foi observado o aparecimento de picos adicionais a 115,0; 59,3 e 19,4 ppm.

Nesta amostra verificou-se também o desdobramento do pico da carbonila de PET, indicando a formação de éster aromático-aromático. Também não há variação do pico da carbonila do PC, mostrando que o carbonato aromático-alifático eventualmente formado transformou-se também em éster aromático-aromático.

O pico a 115 ppm, conforme mencionado anteriormente, poderia ter explicação na reação de degradação térmica do PET, gerando estrutura do tipo vinila terminal. Os picos a 59,3 e 19,4ppm oriundos de outras reações necessitam de um estudo mais aprofundado para sua elucidação.

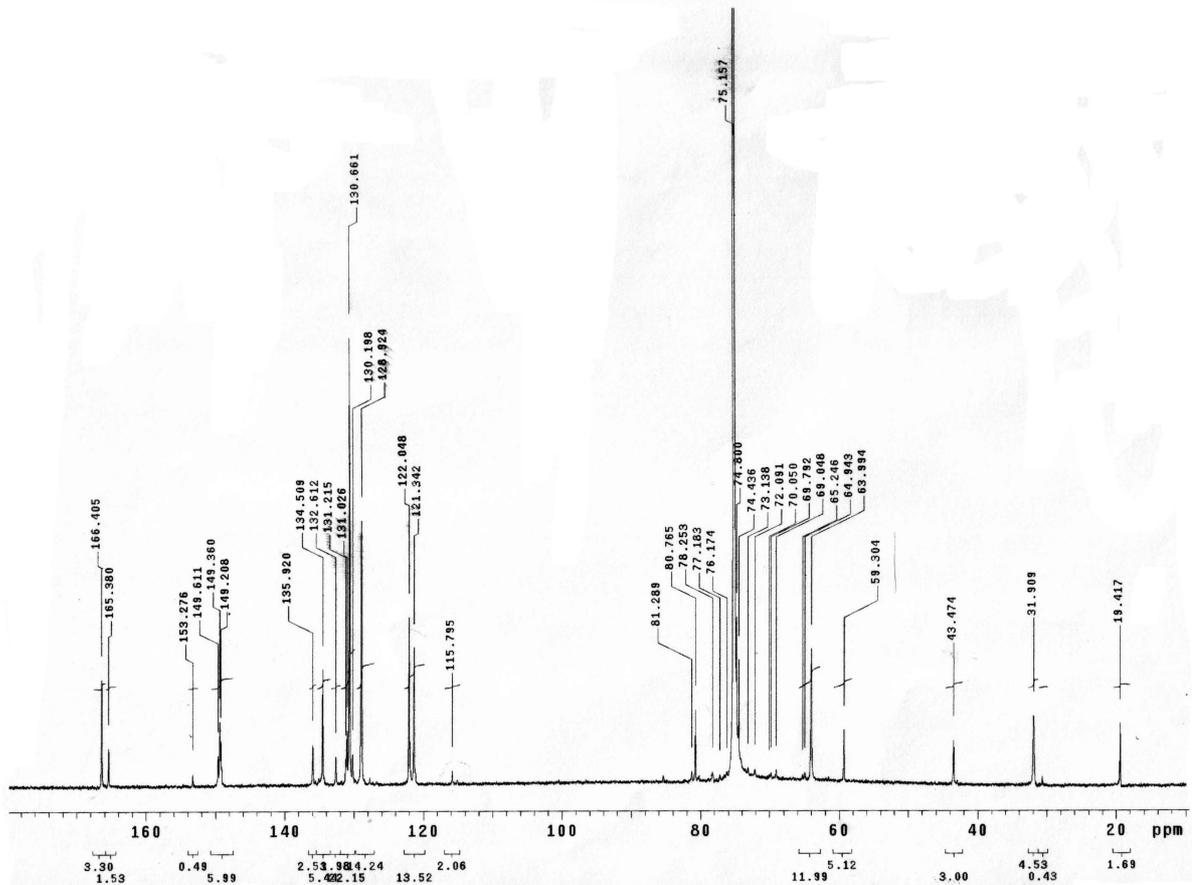


Figura 22 – Espectro de ^{13}C NMR da mistura PET/PC (50/50) com 0,05% Co II

Em geral, tanto para a mistura não-catalisada quanto para as misturas catalisadas ocorreu à reação de transesterificação com a formação de um copolímero contendo em sua estrutura ligações éster de PET e carbonato de PC, contendo ainda segmentos com estrutura do tipo éster aromático-aromático, oriundas das reações de troca.

A nova estrutura é confirmada pelo desdobramento do pico na região da carbonila de PET. Além das reações de troca ocorreram outras reações durante o processamento. O carbonato aromático-alifático é instável e foi decomposto gerando éster aromático-aromático. Através de degradação térmica ocorreu a formação de grupo vinila terminal no PET, catalisado pelo cobalto. O catalisador de Co II pareceu ter um efeito mais pronunciado sobre as reações ocorridas no sistema, fato confirmado pelo aparecimento de picos adicionais na região alifática do espectro de ^{13}C NMR, que precisam de um estudo mais detalhado. Esses dados corroboram aqueles obtidos pela técnica de espectrometria no infravermelho.

5.2.1.6. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

A massa molar foi avaliada visando observar o efeito do cisalhamento e das reações de troca sobre o tamanho molecular dos homopolímeros. Não foi encontrado um solvente comum que pudesse dissolver os homopolímeros e os produtos de reação. Foi decidido avaliar separadamente as frações solúvel e insolúvel. Na avaliação da fração solúvel (rica em PC), foi usado clorofórmio (CHCl_3) como solvente.

Na Tabela 8 estão colocados os resultados de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e polidispersão de PC, para processamento em câmara de mistura das frações solúveis das misturas PET/PC (50/50).

Tabela 8 – Pesos moleculares e polidispersão das frações solúveis em clorofórmio das misturas PET/PC

Amostra	Catalisador (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
PET	-	-	-	-
PC	-	40.153	78.997	1,96
PET/PC (50/50)	Sem catalisador	39.138	61.717	1,58
	Co^{2+} (0,05)	39.035	56.890	1,46
	Co^{2+} (0,1)	38.150	60.327	1,58
	Co^{3+} (0,05)	33.988	51.616	1,52
	Co^{3+} (0,1)	39.851	57.358	1,44

Observou-se a queda de M_w e da polidispersão nos produtos de reação. Em relação ao M_n , verificou-se que permaneceu praticamente inalterado independentemente do tipo e do teor do catalisador de cobalto. A queda da polidispersão indica a tendência de formação de polímero monodisperso. A ação cisalhante do processamento agiu principalmente sobre as moléculas de alta massa molar.

É importante salientar que as reações de troca ocorridas durante o processamento permitiram praticamente a manutenção do valor de M_n dos produtos de reação no mesmo nível do homopolímero de PC.

No processamento em câmara de mistura foi observado que o tempo de mistura é um fator preponderante para a ocorrência de reações de troca. É provável

que em tempos reacionais curtos ocorram preferencialmente reações de degradação, conduzindo a materiais com propriedades fracas.

A obtenção dos materiais na câmara de mistura não produziu queda de Mn, porém foi observada a queda em Mw devido à degradação por cisalhamento das frações de massa molar mais elevada, comprovada pela redução da polidispersão.

5.2.1.7. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O estudo da morfologia das misturas foi realizado por meio de microscopia eletrônica de varredura. Pedacos de amostras dos polímeros puros e das misturas processadas em câmara de mistura foram fraturados em N₂ líquido e analisados em microscópio eletrônico.

Na Figura 23 são mostradas as micrografias do PET e do PC após o processamento. Observa-se uma similaridade entre as imagens, que apresentaram uma superfície uniforme característica de estrutura densa e homogênea dos polímeros puros.

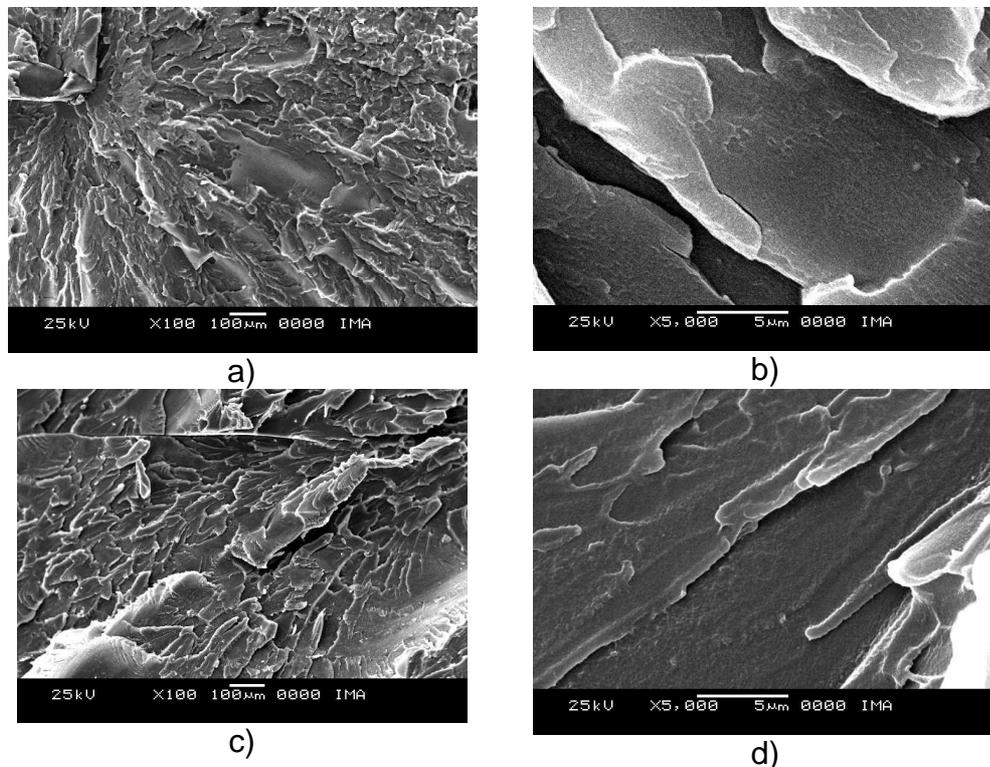


Figura 23 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas do PET e do PC puros
a) PET puro (100X); b) PET puro (5000X); c) PC puro (100X); d) PC puro (5000X)

A mistura não-catalisada de PET/PC (50/50) é apresentada na Figura 24. A mistura possui uma morfologia ligeiramente diferente dos polímeros puros. Nota-se a formação de pequenos domínios entre os polímeros, indicando separação de fases, estando as duas fases bastante dispersas entre si devido ao processo de mistura promovido pela câmara.

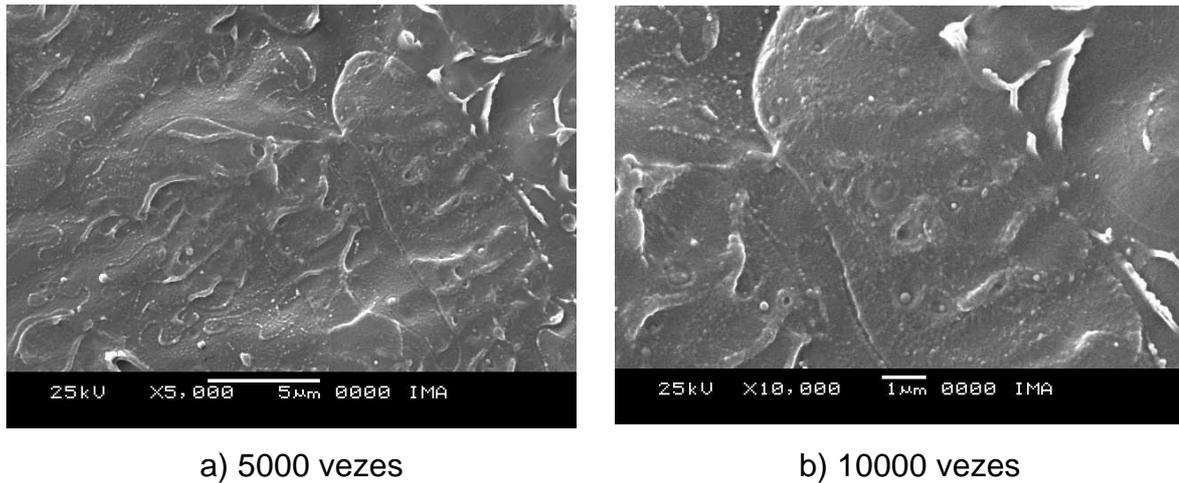


Figura 24 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas da mistura PET/PC (50/50) não-catalisada

Comparando-se as misturas contendo catalisador, verificou-se que a morfologia é significativamente diferente entre elas (Figura 25).

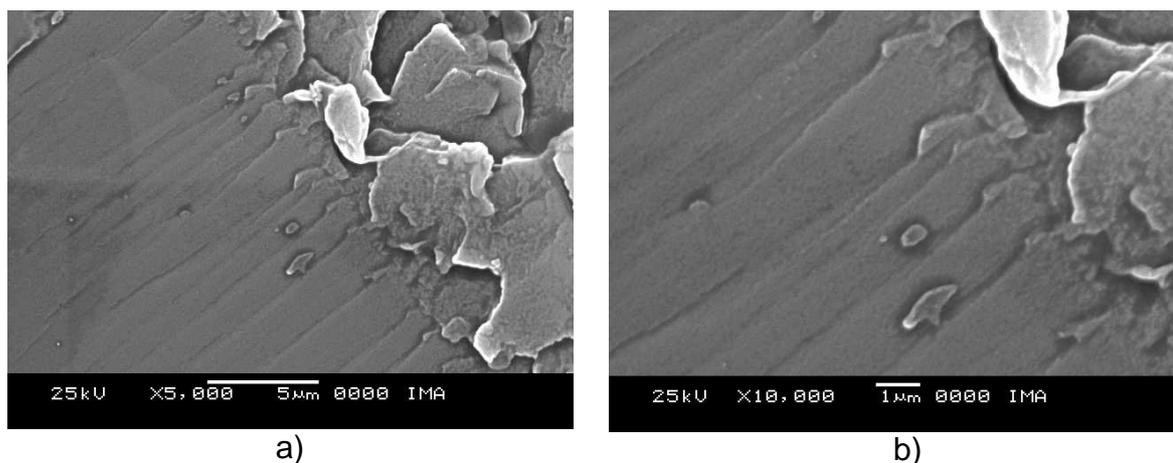


Figura 25 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas das misturas PET/PC (50/50) contendo catalisador de cobalto
a) Co II (0,05%) 5000X; b) Co II (0,05%) 10000X;

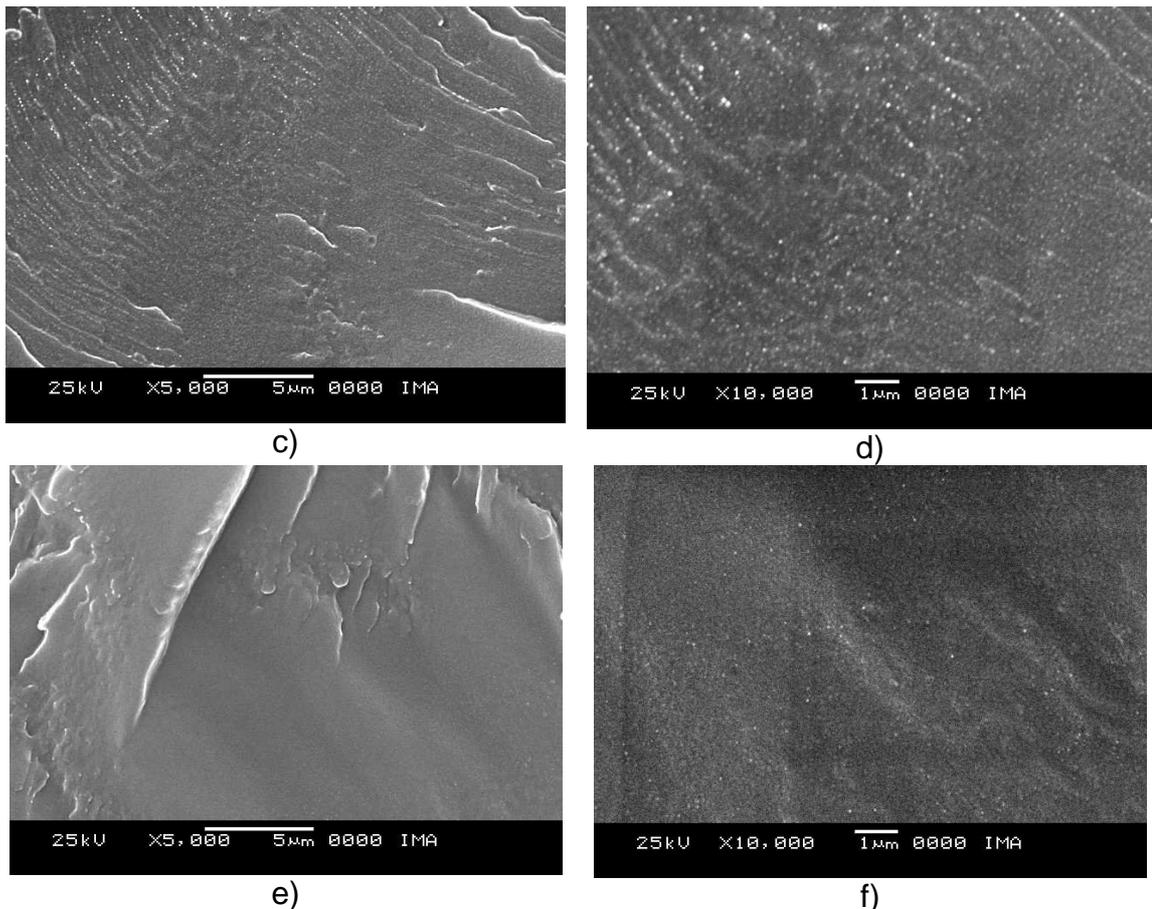


Figura 25 (cont.) – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas das misturas PET/PC (50/50) contendo catalisador de cobalto
c) Co III (0,05%) 5000X; d) Co III (0,05%) 10000X;
e) Co III (0,1%) 5000X; f) Co III (0,1%) 10000X

A mistura contendo catalisador de Co II (0,05%) apresentou uma morfologia bastante uniforme, sem a formação de domínios visíveis até mesmo ao aumento de 10000 vezes. Isso indica que a transesterificação foi bastante efetiva, formando um copolímero PET/PC miscível. Esse resultado está de acordo com o indicado pelas análises anteriores.

Por outro lado, as misturas com catalisador Co III (0,05 e 0,1%), apresentaram a formação de domínios visíveis já no aumento de 5000 vezes (no caso de 0,05%). Percebe-se que existe uma sutil separação de fases, que de acordo com as análises de FT-IR, demonstram a maior inserção de PC na fase PET que o contrário. Dessa forma, o que se vê nas micrografias das misturas com Co III é uma matriz de PET contendo domínios de PC de pequena extensão.

Pode-se inferir as seguintes conclusões a partir dos resultados até aqui apresentados:

-
- Na comparação entre o Co II e o Co III, o primeiro foi muito mais efetivo na formação de copolímeros PET/PC, incorporando maiores quantidades de PC no PET e vice-versa. Isso foi confirmado através da inexistência de separação de fases visível.
 - Comparando-se as amostras obtidas com Co III quanto à concentração de catalisador, conclui-se que maiores quantidades de catalisador são mais efetivas nas reações de troca. A mistura contendo 0,05% forma um material com domínios de maior tamanho, onde a separação de fases é mais visível.
 - Da mesma forma, maior quantidade de catalisador ocasiona maior degradação térmica dos polímeros, o que pode também produzir um efeito de matriz miscível, quando na realidade um deles foi fortemente degradado no caso do PC, que é muito mais atacado pelos catalisadores.
 - Mesmo baixos teores de catalisador são capazes de causar uma significativa modificação na estrutura dos polímeros, tornando os materiais formados amorfos, o que ficou evidenciado pela existência de apenas uma T_g através dos resultados das análises térmicas.

5.2.2. Material processado em extrusora

Após a avaliação do catalisador na câmara de mistura, partiu-se para a terceira etapa do trabalho que foi realizado na extrusora.

O principal objetivo nessa etapa foi tentar reproduzir os materiais obtidos em câmara de mistura. As condições de processamento são obviamente diferentes das usadas anteriormente, buscando uma abordagem próxima das condições usadas na indústria de plásticos.

5.2.2.1. Solubilidade

A Tabela 9 apresenta a quantidade de fração extraída em cloreto de metileno (CH_2Cl_2). Os valores encontrados não apresentaram coerência. As misturas ricas em PC (PET/PC 20/80) mostraram menor teor de fração solúvel que aquelas contendo menor quantidade de PC (PET/PC 80/20). Poderia ter ocorrido algum erro ao se identificar as amostras durante a execução da análise. No caso das misturas ricas em PC, a extração poderia ter tido baixa eficiência acarretando valores baixos de

fração solúvel. Nas misturas com a proporção equivalente entre os polímeros (50/50) pode-se observar valores variáveis de fração solúvel, sem nenhuma tendência quanto à presença ou não de catalisador ou em relação ao tipo e quantidade de catalisador. As frações insolúveis obtidas por essa técnica foram empregadas para cálculo da composição das amostras, por infravermelho. Portanto, os resultados no infravermelho podem refletir os problemas observados na extração.

Tabela 9 – Frações solúveis em CH_2Cl_2 das misturas de PET/PC em extrusora

		Concentração de catalisador (%)	Solubilidade (%)
PET		-	0,0
PC		-	100,0
Não-catalisada *		0	91,6
PET/PC	$\text{Co}(\text{acac})_2$	0,1	81,9
(80/20)	$\text{Co}(\text{acac})_3$	0,05	97,9
		0,1	90,6
Não-catalisada*		0	48,9
PET/PC	$\text{Co}(\text{acac})_2$	0,1	67,3
(50/50)	$\text{Co}(\text{acac})_3$	0,05	57,5
		0,1	48,3
Não-catalisada*		0	24,2
PET/PC	$\text{Co}(\text{acac})_2$	0,1	36,3
(20/80)	$\text{Co}(\text{acac})_3$	0,05	36,5
		0,1	30,5

* catalisadores residuais contendo uma mistura de óxido de antimônio e acetato de cobalto

5.2.2.2. Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As Figuras 26 a 29 apresentam as curvas térmicas de DSC de algumas misturas, após processamento em extrusora, e dos homopolímeros enquanto na Tabela 10 são mostrados os parâmetros térmicos calculados a partir das curvas.

A Figura 26 apresenta as curvas térmicas dos produtos de reação de algumas misturas, sem a adição de catalisador de cobalto. As curvas de PET e de PC apresentaram perfis semelhantes àquelas obtidas em câmara de mistura. Na curva térmica de PC observou-se apenas a T_g enquanto na de PET foi possível visualizar a T_g , T_{ch} e T_m .

Para a mistura PET/PC 80/20, a curva apresentou-se similar à curva de PET. Observou-se que a T_g e a T_m do PET encontram-se em temperaturas semelhantes às observadas para o homopolímero. A T_{ch} do PET foi deslocada para temperatura ligeiramente superior e está sobreposta à T_g do PC. O grau de cristalinidade do PET na mistura foi similar ao do homopolímero, conforme pode ser visto na Tabela 10.

As curvas térmicas das misturas PET/PC 50/50 e 20/80 apresentaram perfis semelhantes ao da mistura 80/20, sendo que as transições observadas estão menos intensas devido à menor quantidade de PET nessas misturas.

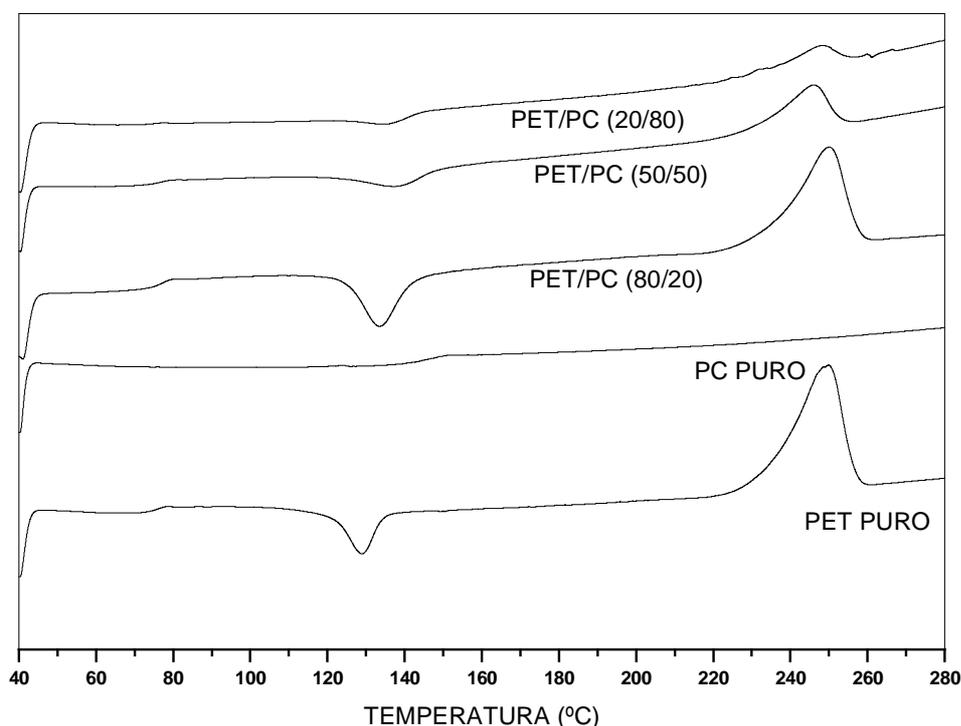


Figura 26 – Curvas de DSC (2º aquecimento) para o PET, PC e misturas PET/PC sem adição de catalisadores de cobalto

A Figura 27 mostra as curvas térmicas dos homopolímeros e dos produtos de reação das misturas PET/PC 80/20, 50/50 e 20/80, catalisadas com 0,1% de acetil-acetonato de cobalto II. A mistura PET/PC (80/20), catalisada, apresentou o mesmo perfil de curva térmica dessa mistura não-catalisada. Em relação à mistura PET/PC (50/50), a curva térmica apresentou a T_g do PET em temperatura ligeiramente superior a do homopolímero. A T_{ch} do PET foi deslocada para temperatura superior, entre 160-180°C enquanto a T_m ocorreu em temperatura inferior, em torno de 240°C, sendo o pico mais menos intenso, provavelmente em razão do menor teor de PET

na mistura. Considerando a T_g do PC, notou-se o deslocamento para temperatura mais baixa, em torno de 120-130°C. No caso da mistura PET/PC (20/80), a curva térmica revelou apenas uma T_g , localizada entre as temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros. A T_g em torno de 100°C sugere que houve a formação de mistura miscível, com a formação de copolímero devido às reações de troca, catalisadas pelo catalisador de cobalto II. Assim, pode-se perceber que a adição de catalisador forneceu resultados diferentes nas misturas com maior teor de PC.

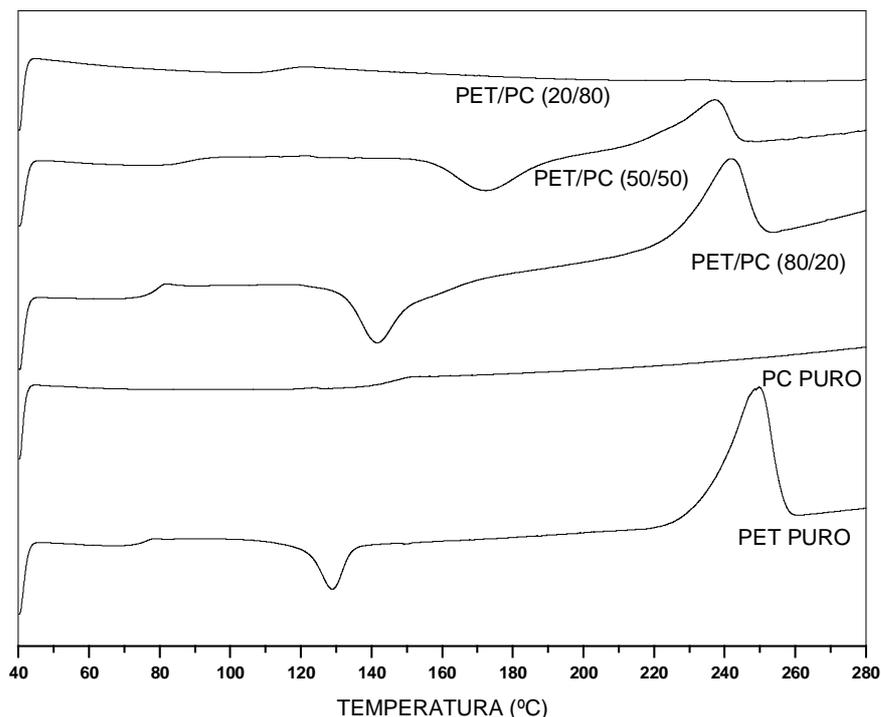


Figura 27 – Curvas de DSC (2º aquecimento) para o PET, PC e misturas PET/PC contendo catalisador de Co II (0,1%)

Na Figura 28 são apresentadas as curvas térmicas dos produtos de reação das misturas PET/PC 80/20, 50/50 e 20/80, catalisadas com 0,05% de acetil-acetonato de cobalto III. Na curva térmica da mistura PET/PC 80/20, observou-se pequena alteração da linha de base na região de T_g do PET. A T_g do PC foi deslocada para temperatura mais baixa, em torno de 130°C. Foi possível observar que a T_m do PET ocorreu na mesma temperatura do homopolímero, 249°C. Não há evidência do pico de cristalização do PET. No caso da mistura PET/PC 50/50, observou-se a presença da T_g do PET, em torno de 76°C. O pico de fusão do PET apareceu menos intenso que o do homopolímero e a T_m ocorreu em torno de 244°C, ligeiramente inferior a do PET. Considerando-se a mistura PET/PC 20/80, observou-

se que a T_g do PET foi deslocada para temperatura ligeiramente superior, 79°C; o mesmo ocorreu com a T_{ch} , deslocada para 160°C. O pico de fusão do PET apresentou-se tênue, com a T_m ocorrendo em temperatura inferior, 237°C.

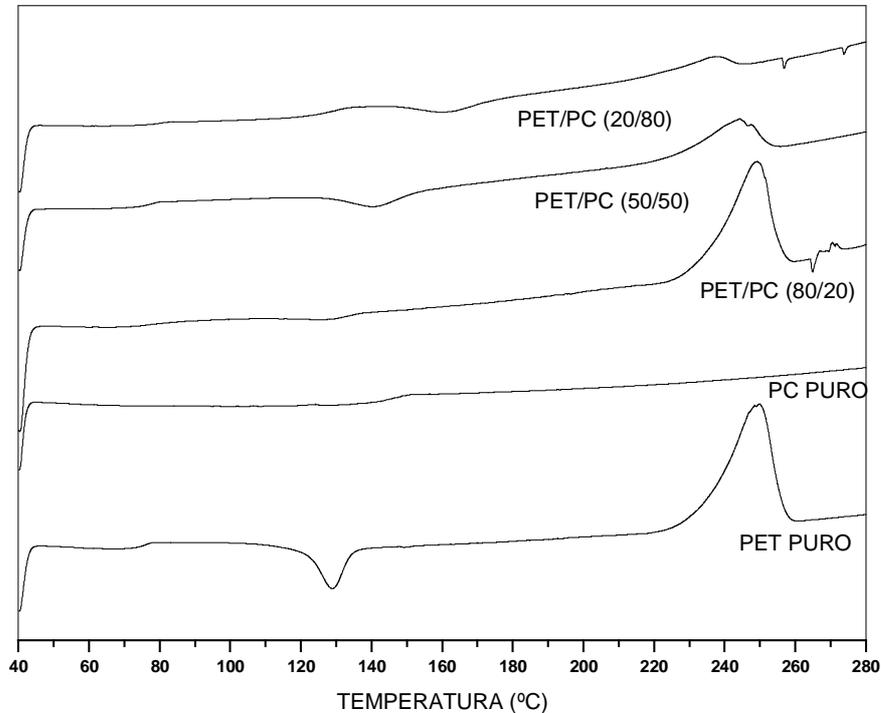


Figura 28 – Curvas de DSC (2º aquecimento) para o PET, PC e misturas PET/PC contendo catalisador de Co III (0,05%)

Na Figura 29 são apresentadas as curvas térmicas dos produtos de reação das misturas PET/PC 80/20, 50/50 e 20/80, catalisadas com 0,1% de acetil-acetonato de cobato III. A curva térmica da mistura PET/PC 80/20 apresentou-se semelhante àquela da mesma mistura contendo quantidade de catalisador inferior, 0,05%. Em relação à mistura PET/PC 50/50, verificou-se o deslocamento da T_g para temperatura superior, 83°C, o mesmo ocorrendo com a T_{ch} que se deslocou para temperatura muito superior, 173°C. O pico de fusão do PET apresentou-se menos intenso e a T_m foi encontrada em temperatura inferior, cerca de 237°C. Não foi possível visualizar o T_g do PC. O caso da mistura PET/PC 20/80, não foi observada a T_g do PET; é possível verificar uma pequena variação de linha de base em torno de 120°C, que pode ser atribuída a T_g do PC; não há evidência da T_{ch} do PET; o pico de fusão do PET revelou-se pouco intenso e a T_m foi registrada em torno de 235°C.

Nas misturas não-catalisadas, observou-se que a presença de PC desloca a T_{ch} do PET para temperatura ligeiramente superior, isto é, retarda a cristalização,

independente da proporção. Não há variação da T_g do PET indicando que, se houve reação entre os componentes, prevaleceu a reação de terminal de cadeia em detrimento da reação de troca dentro da cadeia do PET. Em relação à T_g do PC, nada pode ser concluído uma vez que se encontra oculta pelo pico de cristalização do PET.

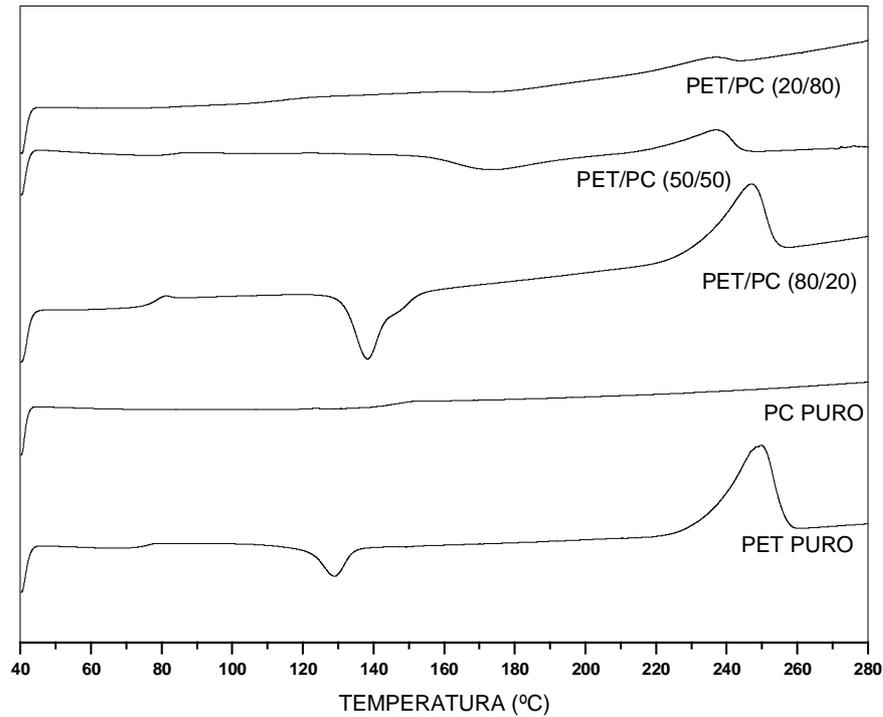


Figura 29 – Curvas de DSC (2º aquecimento) para o PET, PC e misturas PET/PC contendo catalisador de Co III (0,1%)

Nas misturas catalisadas, não há nenhuma tendência clara sobre a influência do catalisador na T_g do PET; somente em duas misturas de composição 50/50 verificou-se o aumento desta temperatura (Tabela 10). A presença do catalisador desloca consideravelmente a T_{ch} do PET para temperaturas mais elevadas, independente do tipo e da quantidade de catalisador. Em apenas um caso (PET/PC 20/80, 0,1% Co II) ocorreu a formação de copolímero aleatório, onde somente uma T_g foi detectada. Nas demais misturas, formou-se um sistema parcialmente miscível, pois o PET está cristalino, independente do grau de cristalinidade ter sido inferior ao do homopolímero. Em relação a T_g do PC, nada pode ser concluído uma vez que encontra-se oculta pelo pico de cristalização do PET ou não foi visualizada na curva.

Tabela 10 – Parâmetros de DSC para o PET, PC e misturas PET/PC

		1° Aquecimento						2° Aquecimento						2° Resfriamento	
		T _g (°C) PET	T _g (°C) PC	T _c (°C)	-ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	T _g (°C) PET	T _g (°C) PC	T _c (°C)	-ΔH _c (J/g)	T _m (J/g)	ΔH _m (J/g)	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)
	PET	-	-	124,6	25,52	251,9	47,77	75,3	-	128,9	9,66	251,9	42,94	195,8	44,78
	PC	-	145,4	-	-	-	-	-	143,9	-	-	-	-	-	-
	S/CAT	65,8	-	129,0	24,66	251,2	38,62	76,1	-	133,6	16,29	249,9	35,19	189,7	32,82
PET/PC 80/20	Co III 0,1%	-	-	130,6	20,45	248,0	35,39	77,0	-	137,0	23,37	244,8	31,05	177,2	33,09
	Co III 0,05%	65,2	-	126,5	29,30	251,6	43,43	-	-	-	-	249,1	36,99	197,3	38,82
	Co II 0,1%	-	-	138,1	23,73	246,0	34,07	77,7	-	141,7	26,20	241,7	29,04	169,4	29,95
	S/CAT	-	-	134,8	12,27	248,3	18,27	75,8	-	138,1	8,54	248,3	14,63	185,8	18,58
PET/PC 50/50	Co III 0,1%	-	-	156,7	15,59	243,0	16,15	82,8	-	173,6	13,65	237,0	13,98	-	-
	Co III 0,05%	-	-	134,8	-	247,2	18,29	76,3	-	140,6	7,61	244,4	14,07	178,1	12,88
	Co II 0,1%	-	-	151,4	-	241,8	20,48	87,3	-	172,6	-	237,2	18,33	-	-
	S/CAT	-	-	124,6	-11,85	250,1	10,57	74,1	-	135,1	-4,54	247,9	7,08	189,9	-3,36
PET/PC 20/80	Co III 0,1%	73,7	119,6	-	-	239,6	5,87	-	115,2	-	-	234,9	4,49	-	-
	Co III 0,05%	66,3	-	-	-	244,3	8,31	78,6	-	161,6	7,09	237,1	4,88	159,9	-
	Co II 0,1%	120,35	-	-	-	235,4	1,98	114,9	-	-	-	-	-	-	-

5.2.2.3. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA de misturas PET/PC (50/50), com seu catalisador são mostradas na Figura 30. Na Tabela 11, estão listados os parâmetros da análise de TGA.

Observou-se que as misturas, não catalisada e catalisada, iniciaram o processo de degradação em temperaturas inferiores à do PET, e que a temperatura final de degradação ocorreu próxima a do PC, comportamento semelhante ao observado nas misturas preparadas na câmara de mistura. As curvas térmicas das misturas sem catalisador de cobalto apresentaram a queima em dois estágios. Isto, provavelmente, indica que há uma fração rica em PET que queima em temperatura mais baixa e outra rica em PC, degradada em temperatura superior. Em todos os casos, observou-se que a queima de todos os materiais deixa um resíduo carbonífero, de cerca de 15-18%, provavelmente, devido à condensação de anéis aromáticos presentes na estrutura dos homopolímeros, que não foram completamente queimados na atmosfera de nitrogênio usada na análise.

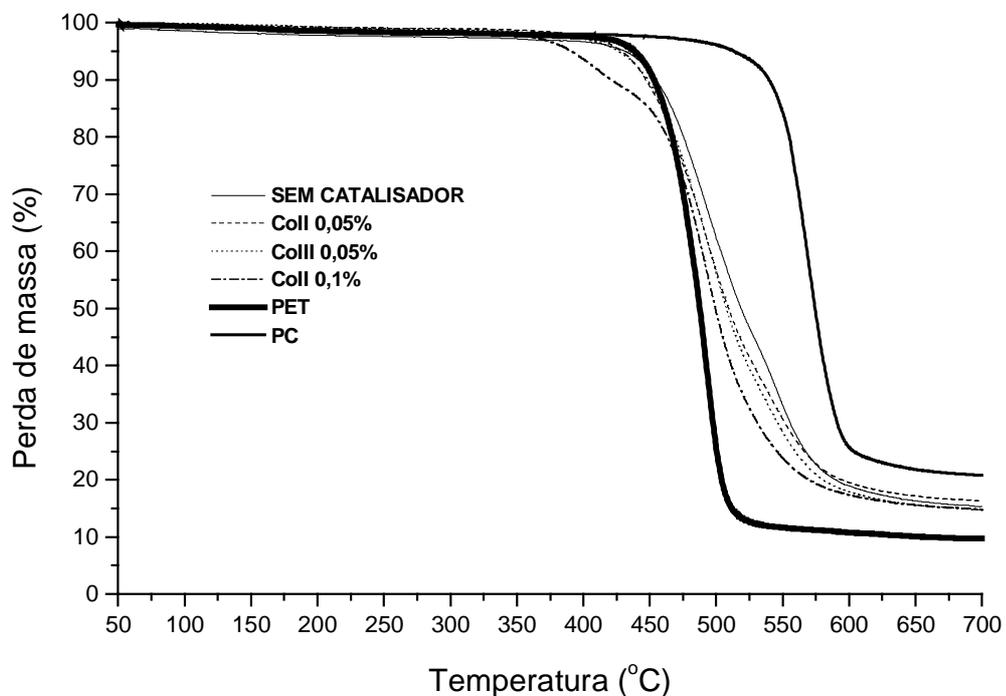


Figura 30 – Curvas de TGA das misturas PET/PC (50/50) processadas em extrusora a 20°C/min

Tabela 11 – Parâmetros de TGA para PET, PC e misturas PET/PC em extrusora

	Temperatura de degradação (°C)		Resíduo (%)
	Início	Final	
PC	430	498	25
PET	394	432	10
	Não-catalisada *	498	18
PET/PC	Co II 0,05 %	560	15
(50/50)	Co II 0,1 %	560	16
	Co III 0,05 %	550	15

* catalisador residual contendo uma mistura de óxido de antimônio e acetato de cobalto

5.2.2.4. Análise espectroscópica no infravermelho

Da mesma forma que nas misturas preparadas em câmara, a análise no infravermelho das misturas preparadas na extrusora foi conduzida em duas etapas. Na primeira, foram investigadas as principais modificações no espectro das misturas integrais. Na segunda, foi realizada a determinação quantitativa da composição de PET e PC nas frações solúvel e insolúvel das misturas.

5.2.2.4.1. Análise qualitativa das misturas por espectroscopia no infravermelho

Comparando-se os resultados obtidos em extrusora com aqueles obtidos na câmara, verifica-se que os espectros das misturas foram similares. Os espectros dos homopolímeros e das amostras não-catalisadas são mostrados na Figura 31. O pico de carbonila do PC ocorreu a 1773 cm^{-1} e do PET a 1720 cm^{-1} . Nas misturas, pode-se notar que não houve uma modificação significativa dos picos, não existindo nem o alargamento ou deslocamento do pico do PET para uma nova frequência. As características apresentadas na amostra catalisada sugerem que não houve reação de troca em um grau satisfatório.

Os espectros dos homopolímeros, da mistura não-catalisada e das misturas contendo catalisador na região de estiramento assimétrico da carbonila são mostrados na Figura 32. Considerando a mistura não-catalisada, a absorção a 1063 cm^{-1} foi observada, indicando a ocorrência de reação. Em relação às misturas

catalisadas, as absorções relacionadas ao estiramento assimétrico da carbonila não apresentaram mudanças.

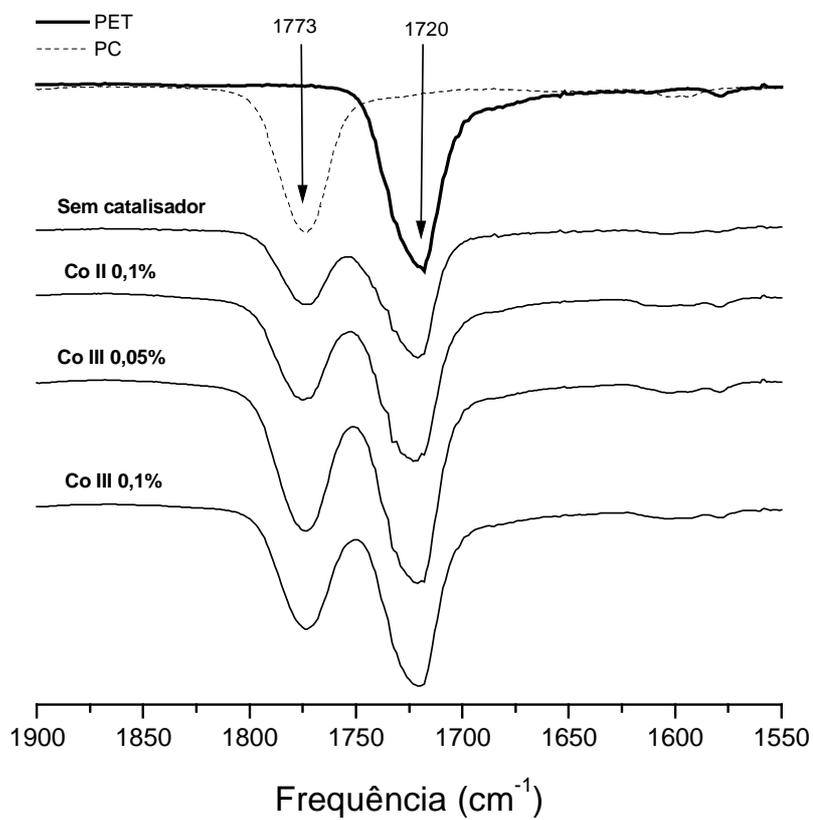


Figura 31 – Espectro no infravermelho das misturas na região entre 1550-1900 cm^{-1}

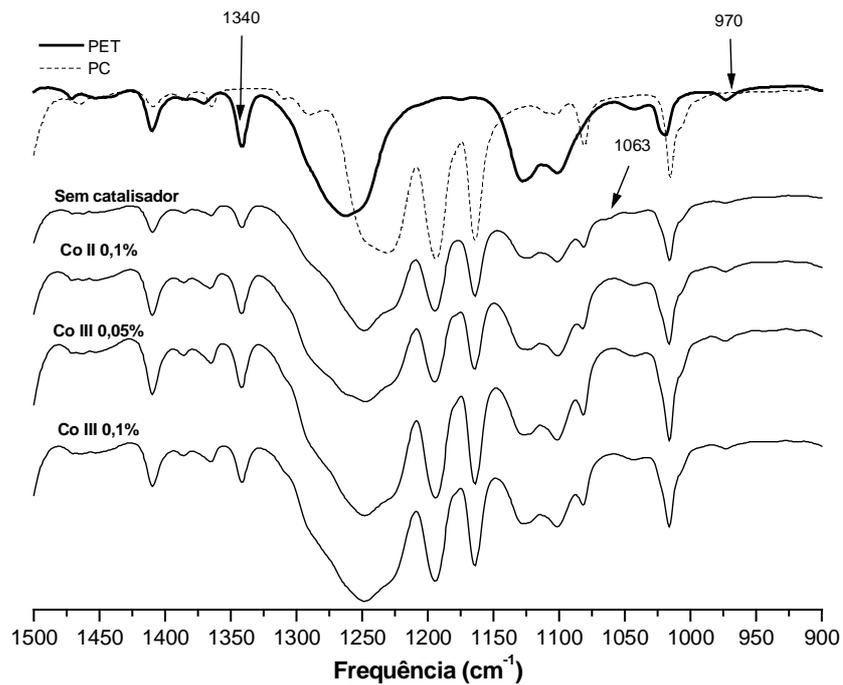


Figura 32 – Espectro no infravermelho das misturas PET/PC (50/50) na região entre 900-1500 cm^{-1}

Fazendo uma comparação com as misturas realizadas em câmara, foi determinado o grau de transesterificação das misturas considerando a nova absorção a 1063 cm^{-1} , e a perda do grau de ordem do PET, considerando a absorção a 1340 cm^{-1} . A mesma banda invariável do PET a 1580 cm^{-1} (CH - anel aromático) foi selecionada.

As razões entre as absorções a 1063/1580 cm^{-1} (grau de transesterificação) e 1340/1580 cm^{-1} (perda do grau de ordem do PET) foram calculadas e os resultados estão listados na Tabela 12.

Tabela 12 – Grau de transesterificação e grau de ordem do PET das misturas

	Tipo catalisador	Grau de transesterificação ^b	Grau de ordem do PET ^c	Cristalinidade ^d (%)
PET	-	-	11,2	31,6
	Não-catalisada ^a	-	8,9	32,4
PET/PC	CoIII (0,1 %)	-	10,5	28,5
(80/20)	CoIII (0,05 %)	-	10,0	34,0
	CoII (0,1 %)	-	7,9	26,8
	Não-catalisada ^a	1,15	5,8	21,6
PET/PC	CoIII (0,1 %)	-	7,7	20,6
(50/50)	CoIII (0,05 %)	-	6,7	20,6
	CoII (0,1 %)	-	6,6	27,0
	Não-catalisada ^a	0,96	2,9	26,0
PET/PC	CoIII (0,1 %)	-	5,8	16,5
(20/80)	CoIII (0,05 %)	-	7,0	18,0
	CoII (0,1 %)	-	1,5	-

a) catalisador residual contendo uma mistura de óxido de antimônio e acetato de cobalto;

b) razão da altura do pico a 1063 e 1580 cm^{-1}

c) razão da altura do pico a 1340 e 1580 cm^{-1}

d) valor de referência das medidas de DSC.

Os resultados demonstram que não houve grandes alterações nos valores do grau de transesterificação, ou seja, independente do tipo e do teor de catalisador na mistura, não houve alteração significativa da extensão da reação.

As duas amostras não-catalisadas, entretanto, parecem ter sido afetadas pelo catalisador residual, porém esses resultados não são completamente conclusivos.

A perda do grau de ordem do PET foi dependente do tipo e do teor do catalisador na mistura. Neste caso, o que ocorreu foi sua redução à medida que a quantidade de PET na mistura foi reduzida. Entretanto, esse comportamento pode estar mais relacionado com o aumento de material amorfo na mistura (via PC) do que à existência de reações de transesterificação. Comparando os catalisadores,

percebe-se novamente que o Co II possui maior poder de modificação da estrutura cristalina do PET, provavelmente por meio de transesterificação. Estes resultados estão em concordância com os obtidos nas análises de DSC apresentadas anteriormente.

O grau de cristalinidade diminuiu de acordo com a diminuição da quantidade de PET, o que seria esperado no caso de não haver reação entre os polímeros.

Comparando-se os resultados das misturas obtidas na câmara e na extrusora (PET/PC 50/50), percebe-se que a câmara de mistura foi mais efetiva na promoção de reações de troca, determinadas pelo maior grau de transesterificação, menor grau de ordem do PET e diminuição da cristalinidade.

O maior tempo de residência na câmara (10 minutos), pode ter sido um fator de grande importância na modificação das propriedades, formando copolímeros amorfos. Fica evidente que o catalisador de cobalto, seja ele Co II ou Co III, requer um tempo maior de contato com as espécies envolvidas para produzir um material que agregue propriedades dos dois polímeros.

Vale destacar que esse tempo necessário para que ocorram reações de troca promovidas por um catalisador é menor do que o tempo de processamento requerido em misturas em que o catalisador não é adicionado.

5.2.2.4.2. Análise quantitativa das frações solúvel e insolúvel das misturas no infravermelho

Na Tabela 13, apresenta a análise das composições de cada fração nas misturas realizadas em extrusora.

Pela análise qualitativa anterior de FTIR verificou-se que os catalisadores de Co não promoveram grau de transesterificação significativo nas misturas. Essas análises foram realizadas em amostras integrais dos produtos de reação.

No caso da análise quantitativa, é possível identificar que os resultados não corroboram os obtidos no item anterior. Inicialmente foram observadas reações de troca apenas para as misturas não-catalisadas, sendo elas em pequena extensão.

As composições das frações solúvel e insolúvel mostram que as misturas catalisadas produziram reações de troca em graus bastante elevados, o que não condiz com as análises de DSC e FTIR qualitativa.

Tabela 13 – Composição das misturas por FTIR

		Fração insolúvel*		Fração solúvel*	
		X_{PET}	X_{PC}	X_{PET}	X_{PC}
PET/PC (80/20)	Sem catalisador	0,87	0,13	0,06	0,94
	Co III 0,1 %	0,84	0,16	0,00	1,00
	Co III 0,05 %	0,85	0,15	0,31	0,69
	Co II 0,1%	0,85	0,15	0,56	0,44
PET/PC (50/50)	Sem catalisador	0,81	0,19	0,21	0,79
	Co III 0,1 %	0,88	0,12	0,00	1,00
	Co III 0,05 %	0,92	0,08	0,11	0,89
	Co II 0,1%	0,92	0,08	0,00	1,00
PET/PC (20/80)	Sem catalisador	0,72	0,28	0,03	0,97
	Co III 0,1 %	0,85	0,15	0,00	1,00
	Co III 0,05 %	0,66	0,34	0,00	1,00
	Co II 0,1%	0,78	0,22	0,00	1,00

* X_{PET} e X_{PC} são frações mássicas

Esses resultados confirmam que não houve uma extração efetiva da fase solúvel (PC), principalmente nas amostras contendo maior quantidade de policarbonato.

Pode-se concluir nessa etapa que os complexos de cobalto não promoveram a formação de copolímeros PET/PC miscíveis e amorfos. Das etapas de reação apresentadas no item 5.2.1.4.1 parece que apenas o ataque do catalisador residual de óxido de antimônio/acetato de cobalto presente no PET promoveu a reação de alcoólise/acidólise do componente de PC através dos grupos terminais hidroxila/carboxila do PET. O fragmento de PC produzido na etapa anterior não conseguiu atacar a ligação éster do PET por ação do cobalto. Assim, não foi possível obter um sistema miscível PET/PC, verificado pelas análises de DSC que mostraram a presença de cristalinidade e de mais de uma transição vítrea no material resultante.

5.2.2.5. Ressonância magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C NMR)

Semelhante ao que foi feito nos produtos de reação da câmara de mistura utilizou-se também a técnica de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C NMR) para a avaliação estrutural dos materiais produzidos no processo de extrusão. Algumas amostras foram selecionadas por razões de tempo e custo.

Nas Figuras 33 a 38 encontram-se os espectros qualitativos dos produtos de reação das misturas PET/PC 80/20 (Co II 0,05%), 50/50 (sem catalisador), 50/50 (CoII 0,05%), 50/50 (Co II 0,1%), 50/50 (Co III 0,05%) e 20/80 (Co II 0,05%), respectivamente.

No espectro do produto de reação da mistura PET/PC 80/20 (Co II 0,05%), observou-se que os deslocamentos químicos principais são os mesmos encontrados nos espectros dos homopolímeros (Figura 33).

Não ocorreu desmembramento dos picos da carbonila de PET e de PC, indicando que o nível de reação de troca produzido no processamento está abaixo do limite de detecção da técnica (1%).

Observou-se que o pico relativo ao grupamento $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ do PET (63,9 ppm) desmembrou-se em dois, com deslocamento a 63,6 ppm e 64,6 ppm. Houve também o aparecimento de picos adicionais a 68,6; 58,9 e 19,0 ppm. O pico a 68,6 ppm poderia ser atribuído à reação de esterificação do PET. Os demais necessitam de um estudo mais aprofundado para a sua designação.

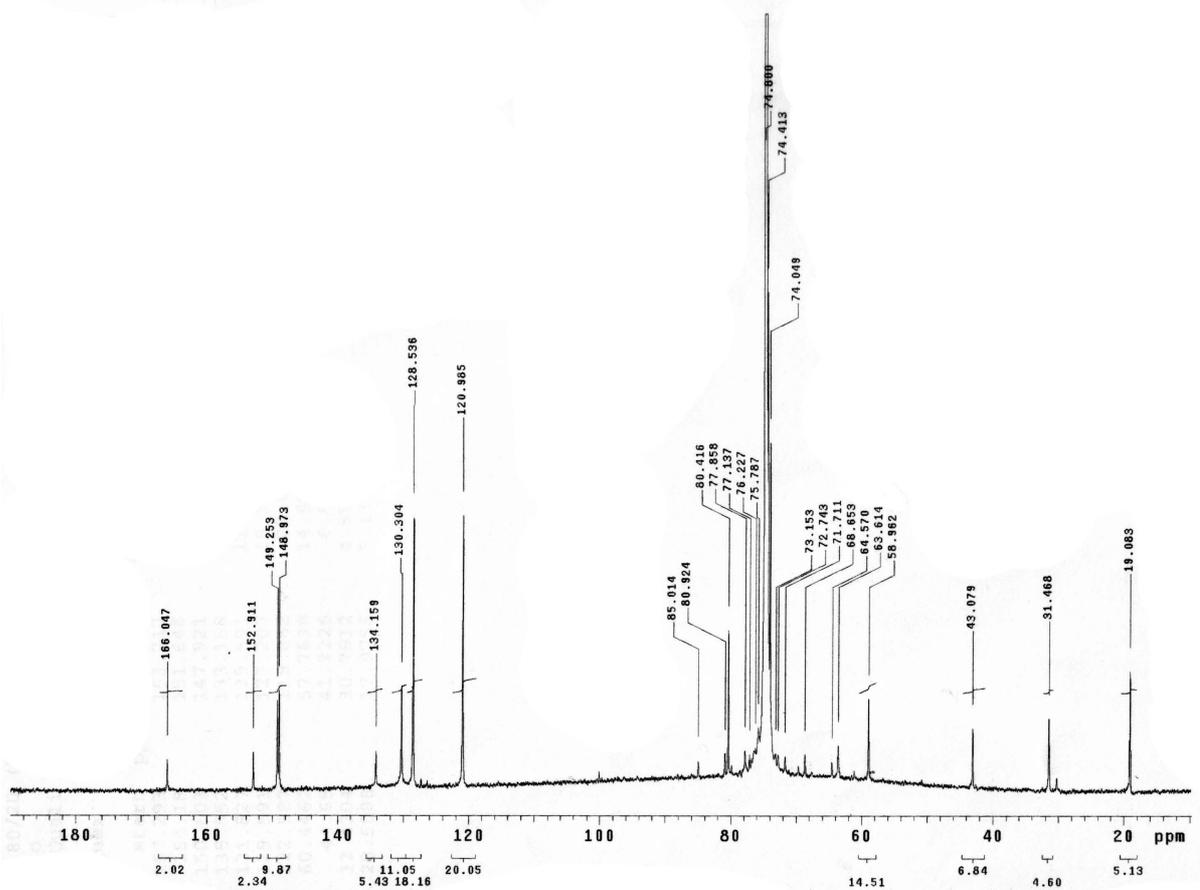


Figura 33 – Espectro de ^{13}C NMR da mistura PET/PC (80/20) com 0,05% Coll

No caso da mistura PET/PC 50/50 sem catalisador (Figura 34), observou-se que no espectro do produto de reação ocorreu o aparecimento do pico da carbonila de PET a 166,0 ppm e um novo pico a 165 ppm, referente a carbonila do éster aromático-aromático, formado por reação de transesterificação durante o processamento. O mesmo foi observado na mistura preparada na câmara. Não houve desdobramento da carbonila do PC, indicando que não houve formação de carbonato aromático-alifático, fato já comentado na mistura preparada em câmara.

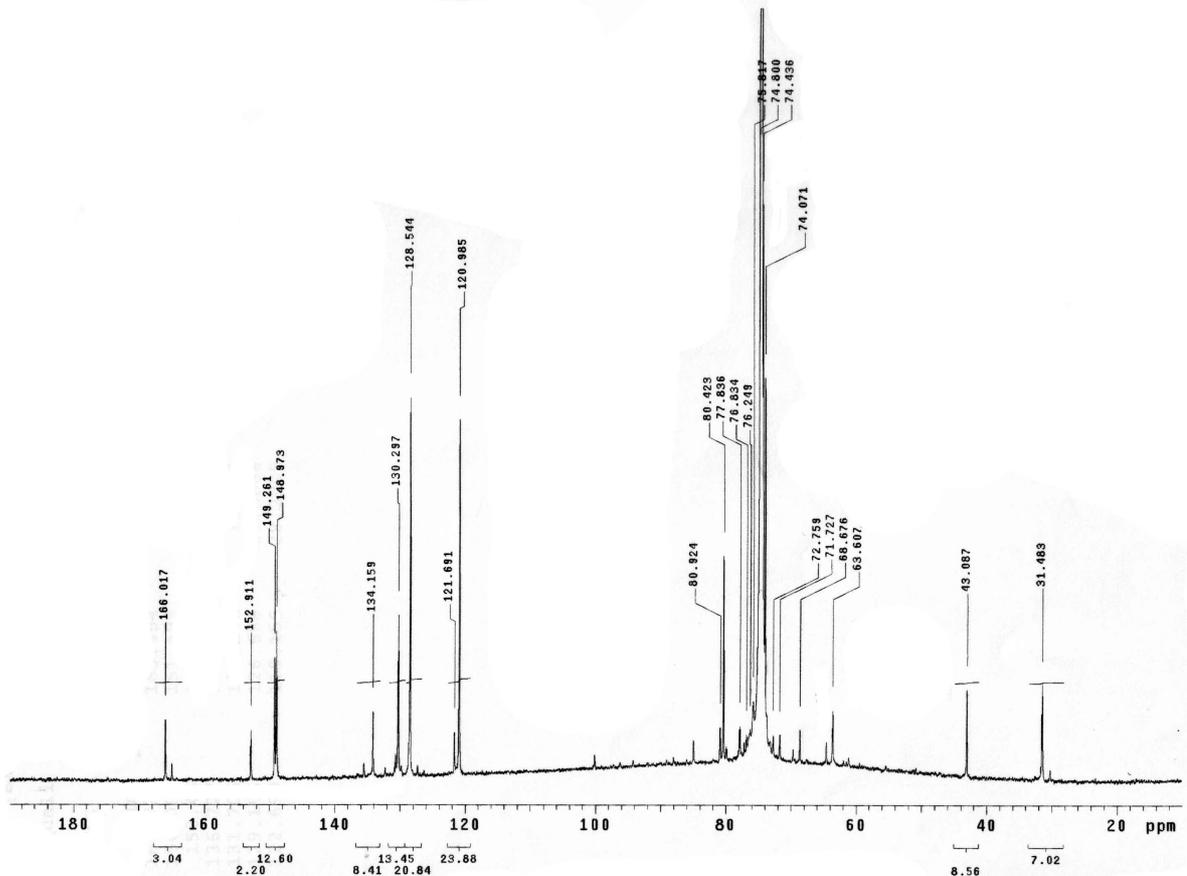


Figura 34 – Espectro de ^{13}C NMR da mistura PET/PC (50/50) sem catalisador

Semelhante ao observado no espectro da mistura PET/PC 80/20 (CoII 0,05%), observou-se o desdobramento do pico relativo à porção glicol etilênico do PET, com picos a 63,6 e 64,6 ppm. Além disso, também foi verificado o aparecimento de um pico adicional a 68,7 ppm, possivelmente atribuído à reação de eterificação do PET. Os demais picos são semelhantes aos encontrados nos espectros originais dos homopolímeros.

Os espectros dos produtos de reação das misturas PET/PC 50/50 (Co II 0,05 e 0,1%) apresentaram-se semelhantes entre si. Os deslocamentos químicos principais são os mesmos encontrados nos espectros dos homopolímeros iniciais.

Observou-se que os picos referentes às carbonilas de PET e PC não sofreram alterações, indicando que se ocorreram reações de troca, estas devem estar abaixo da sensibilidade do equipamento. Conforme observado nos espectros das amostras anteriores, ocorreu o desdobramento do pico relativo ao deslocamento químico do grupamento $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2$ do PET e o aparecimento de um pico adicional a 68,8 ppm, possivelmente devido à reação de eterificação do PET.

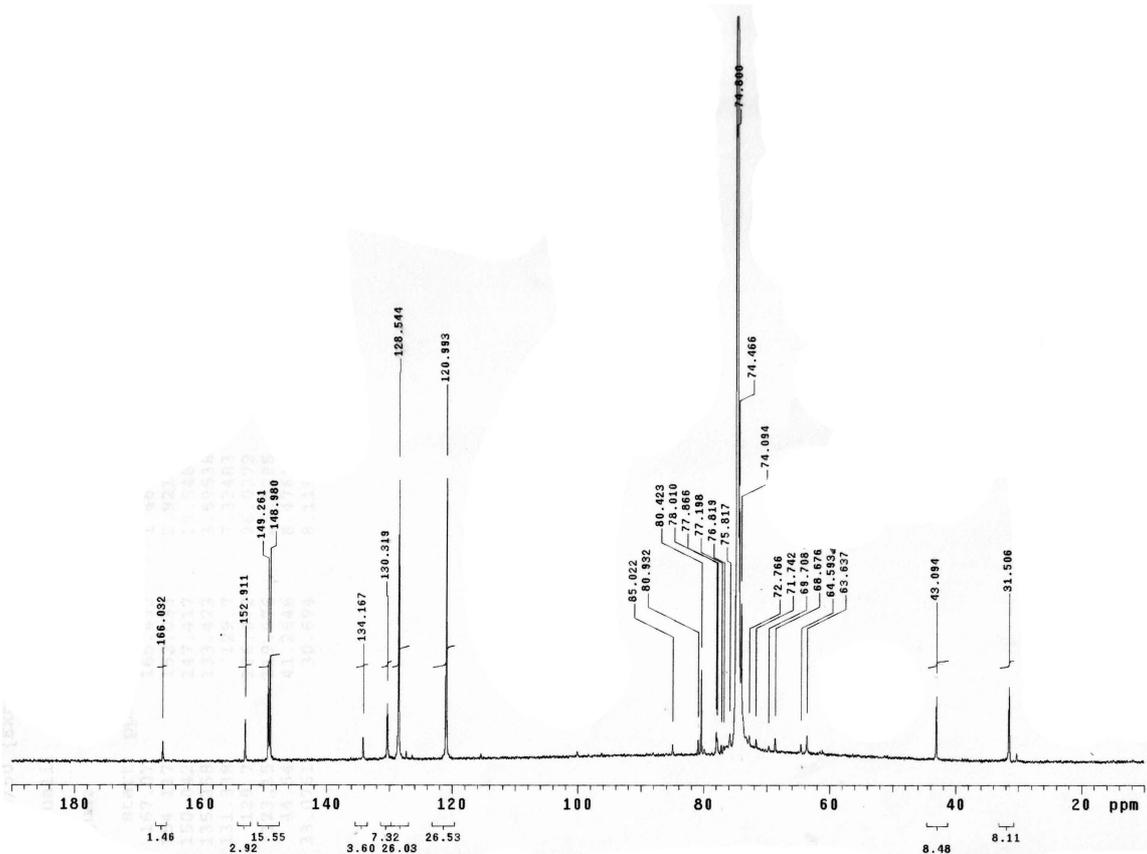


Figura 35 – Espectro de ^{13}C NMR da mistura PET/PC (50/50) com 0,05% Coll

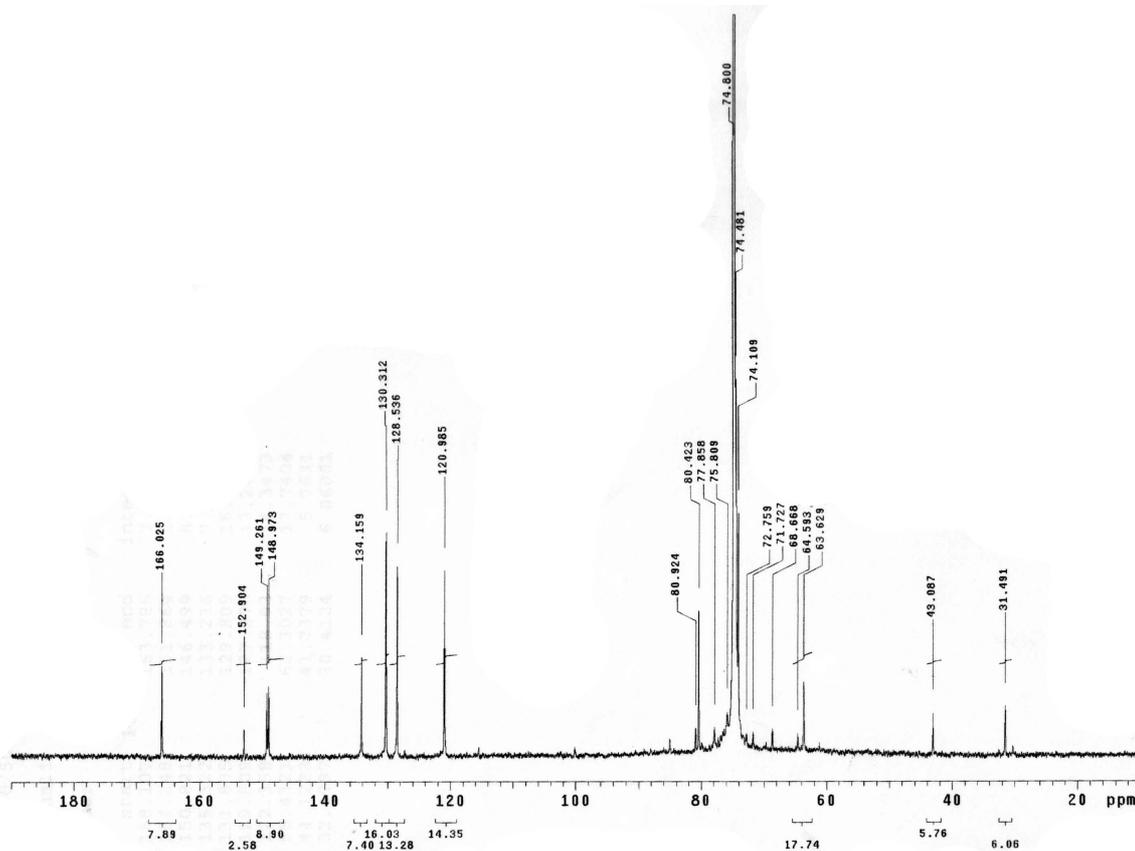


Figura 36 – Espectro de ^{13}C NMR da mistura PET/PC (50/50) com 0,1% Coll

O espectro da mistura PET/PC 50/50 (CoIII 0,1%) apresentou-se semelhante ao material obtido do processamento da mistura 80/20 (CoII 0,05%) e os comentários da análise do espectro dessa amostra podem ser considerados.

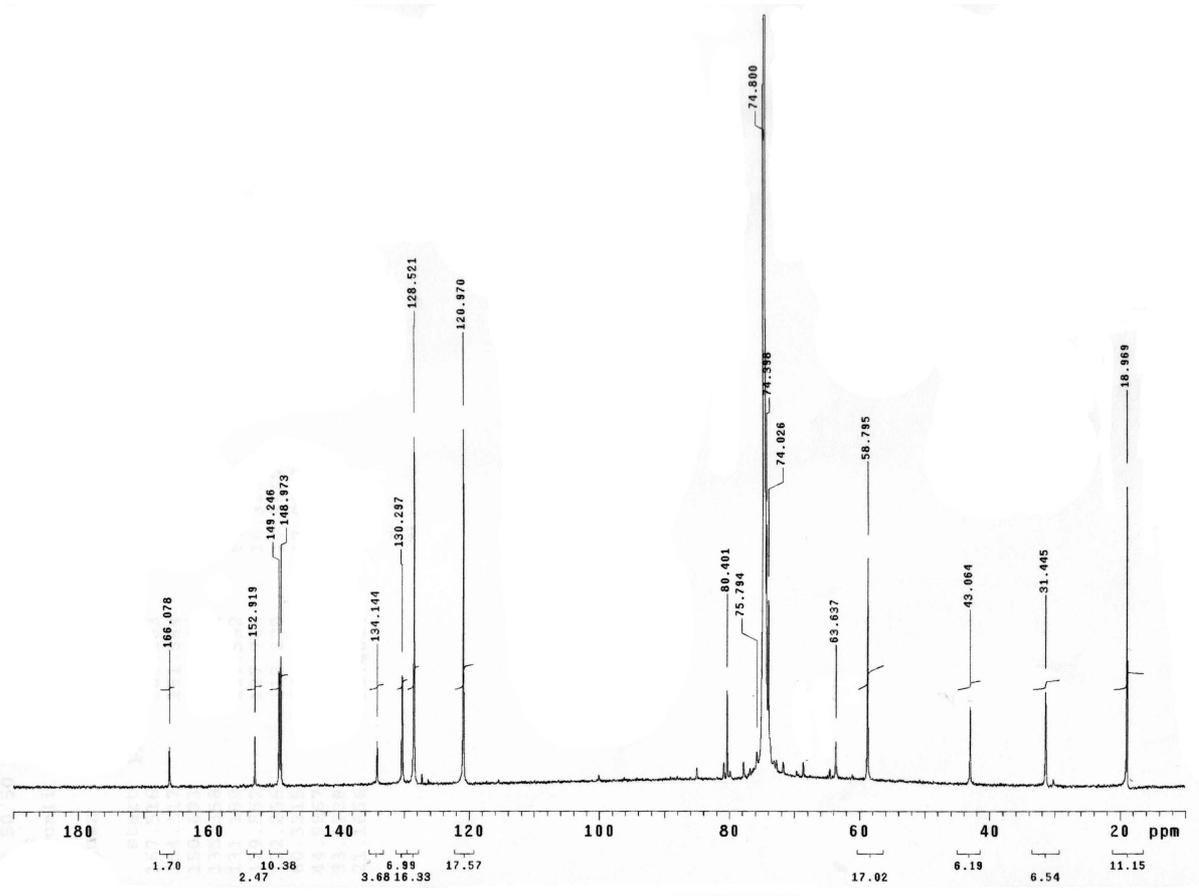


Figura 37 – Espectro de ^{13}C NMR da mistura PET/PC (50/50) com 0,1% CoIII

Em relação à mistura PET/PC 20/80 (Co II 0,05%) (Figura 38), de modo geral, observou-se que os principais deslocamentos químicos são equivalentes aos encontrados nos espectros dos homopolímeros. Não há desdobramento dos picos referentes à carbonila de PET e de PC e nem do grupamento O-CH₂-CH₂ do PET, observado em outras misturas. Pela análise, a reação de troca esperada ocorreu em níveis abaixo daqueles detectados pela técnica.

Verificou-se que tal como aconteceu em outras misturas, ocorreu o aparecimento de picos adicionais a 69,0; 59,3 e 19,4 ppm. Além desses foi também observado um novo pico a 115,3 ppm, possivelmente atribuído a grupo vinila terminal, oriundo da reação de degradação térmica do PET.

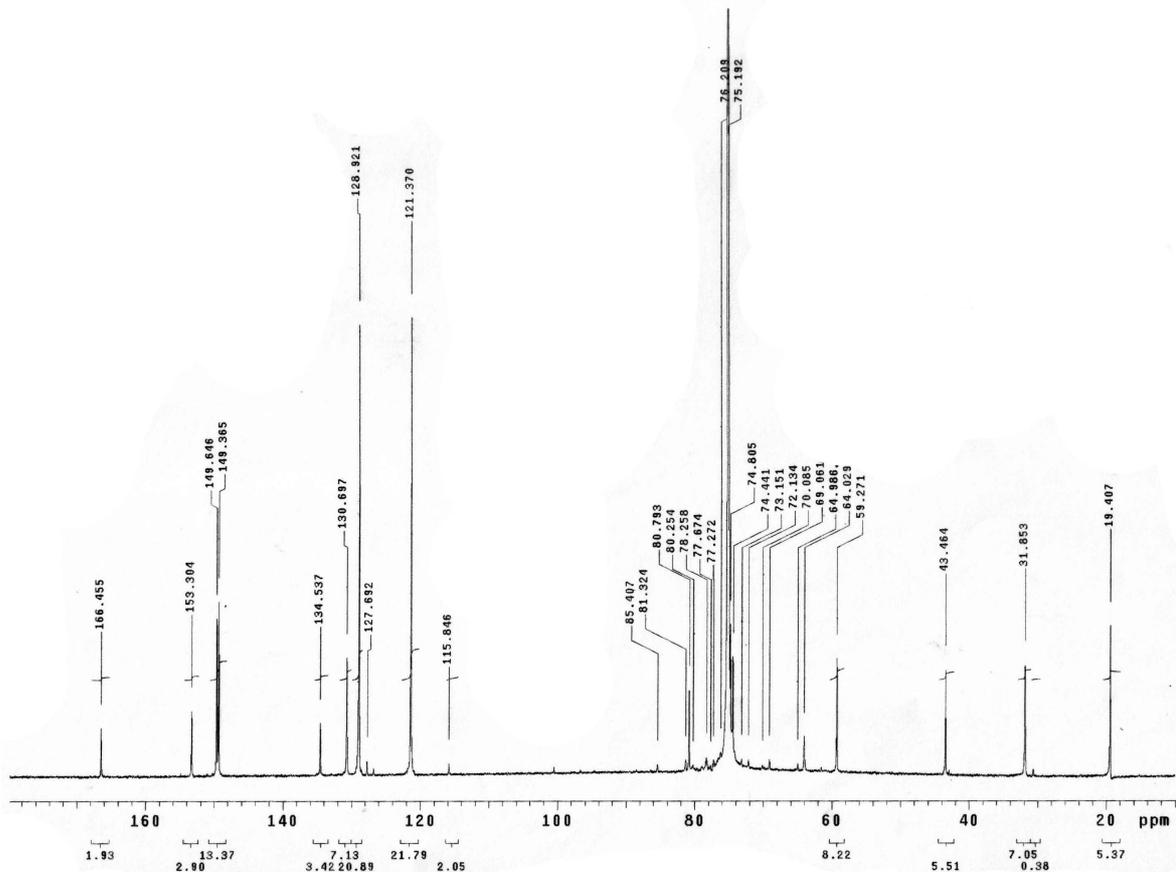


Figura 38 – Espectro de ^{13}C NMR da mistura PET/PC (20/80) com 0,05% CoII

Fazendo-se uma análise genérica, verifica-se que exceto para a mistura PET/PC 50/50 sem catalisador, todas as outras analisadas mostraram que o nível de reação de troca ocorrido no processamento por extrusão foi baixo, pois não foram observadas modificações na região da carbonila de PET. Este resultado é diferente daquele observado nas misturas preparadas em câmara.

Em todos os casos ocorreu o aparecimento de um pico a 68-69 ppm, possivelmente de dietilenoglicol (DEG) resultante da eterificação dos grupos glicol etilênico terminais do PET.

Em algumas misturas foram verificados picos adicionais a 58,9 e 19,0 ppm cuja designação necessita de um estudo a mais completo. O espectro de NMR do produto de reação da mistura PET/PC 50/50 (Co II 0,05), preparado em câmara, também revelou esses picos. Somente a mistura PET/PC 20/80 (CoII 0,05%) revelou pico de degradação térmica do PET levando a produção de grupos vinila terminal (115,0 ppm). Algumas misturas preparadas com cobalto III na câmara também revelaram este pico.

Analisando-se as misturas PET/PC 50/50, com e sem catalisador, verifica-se que o espectro da mistura não-catalisada apresenta desdobramento da carbonila de PET indicativo da ocorrência de reação de troca a níveis mensuráveis pela técnica de NMR. Em contrapartida, isto não foi observado nas misturas catalisadas.

É possível especular que na mistura não-catalisada, o catalisador residual de antimônio contido no PET promoveu a reação de transesterificação, possivelmente formando copolímero em bloco. Nas misturas catalisadas, os catalisadores de cobalto, independente do tipo e da quantidade, promoveram muito mais intensamente a reação de degradação em detrimento da reação de troca. Isto significa dizer que concomitante à formação do copolímero em bloco ocorria a cisão da nova ligação éster aromático-aromático, conduzindo a teores baixos de modificação.

Outros fatores a serem considerados são o cisalhamento e o tempo de residência. Como foi visto na análise de massa molar em clorofórmio, tanto o M_n quanto o M_w sofrem queda acentuada em todas as misturas analisadas. O fator cisalhamento não teve praticamente influência na massa molar dos produtos da extrusão.

Em relação ao tempo de residência, por ser extremamente pequeno no processamento por extrusão, não houve tempo hábil para a recombinação dos fragmentos de cadeia, conduzindo a materiais com baixos níveis de transesterificação. Portanto, no processo prevaleceu a degradação térmica do material em detrimento das reações de troca.

5.2.2.6. Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)

Considerando-se o processamento na extrusora, observou-se a queda de M_n e M_w em todas as misturas, independente do tipo e do teor de catalisador de cobalto, ao contrário da polidispersão que se mostrou sensível à quantidade de catalisador, e na maioria dos casos ao tipo de catalisador. A Tabela 14 apresenta o resultado da análise da massa molar das frações solúveis das misturas PET/PC realizadas na extrusora.

Tabela 14 – Pesos moleculares e polidispersão das frações solúveis em clorofórmio das misturas PET/PC

Amostra	Catalisador (%)	M_n	M_w	M_w/M_n
PET	-	-	-	-
PC	-	40.153	78.997	1,96
	Sem catalisador	22.377	52.701	2,36
PET/PC	Co ²⁺ (0,05)	38.873	59.867	1,54
80/20	Co ³⁺ (0,05)	21.904	44.655	2,03
	Co ³⁺ (0,1)	29.095	53.720	1,84
	Sem catalisador	30.761	62.204	2,02
PET/PC	Co ²⁺ (0,05)	28.110	55.966	1,99
50/50	Co ³⁺ (0,05)	5.918	30.916	5,22
	Co ³⁺ (0,1)	22.715	61.435	2,70
	Sem catalisador	25.913	63.827	2,46
PET/PC	Co ²⁺ (0,05)	21.380	77.983	3,64
20/80	Co ³⁺ (0,05)	23.969	50.481	2,10
	Co ³⁺ (0,1)	18.380	48.575	2,64

Em relação à composição da mistura, observou-se que, em geral, quanto maior o teor de PC maior é o efeito de degradação sobre o Mn.

Quanto ao teor de catalisador, considerando-se o mesmo catalisador, observou-se que quanto maior o teor, menor o efeito de degradação, sobre o Mn (exceto para a mistura 20/80). Quanto ao tipo de catalisador, considerando-se o mesmo teor, notou-se que a queda de Mn é mais acentuada para o catalisador de cobalto III.

No caso da extrusão, prevaleceu a reação de degradação em detrimento da reação de troca. Como o tempo reacional neste processamento foi muito inferior ao da câmara, observou-se a queda acentuada em Mn e Mw. Os fragmentos dos homopolímeros oriundos do processo de degradação não tiveram tempo hábil para se recompor, resultando na diminuição da massa molar. Neste caso, o efeito de cisalhamento das cadeias dos homopolímeros prevaleceu sobre as reações de troca. Assim, são esperados materiais com baixas propriedades mecânicas. É o que acontece normalmente com as misturas processadas por extrusão independente do tipo de catalisador.

A obtenção dos materiais na extrusora produziu de forma geral, queda em Mn e Mw com uma tendência de aumento da polidispersão. Quanto maior o teor de PC, maior foi a degradação de Mn e Mw.

O catalisador de Co III mostrou efeito degradativo superior ao de Co II, tanto para Mn quanto para Mw. Quanto maior o teor de catalisador de cobalto, maior foi o efeito degradativo sobre Mn e Mw. Prevaleceu o efeito de cisalhamento sobre o efeito das reações de troca neste processamento devido ao baixo tempo de residência da mistura no equipamento.

5.2.2.7. Propriedades mecânicas

Os resultados do ensaio de tração são apresentados na Figura 15. É importante destacar que o PC puro não pode ser injetado na extrusora utilizada neste trabalho. O material apresentou-se muito difícil de processar, requerendo temperatura e pressão de injeção superiores às fornecidas pelo equipamento. Para fins comparativos, foram empregados os valores de módulo, tensão e alongamentos na ruptura do PC, retirados da página da GE Plastics na Internet⁷³, fabricante do policarbonato utilizado nesta pesquisa. Observou-se que, na maioria das misturas, o módulo de Young apresentou-se entre os valores observados para os homopolímeros. É bastante inferior ao do PC sozinho, porém, cerca de 2-5 vezes maior quando comparado ao do PET. Os valores de módulo observados nas misturas não dependeram da quantidade de PC na composição. Também foi observado que, em geral, o tipo e a quantidade de catalisador praticamente não tiveram influência nos valores de módulo.

Os valores de tensão na ruptura também apresentaram-se entre os observados para os homopolímeros. São inferiores ao do PC e cerca de 2 vezes maiores do que aquele obtido para o PET sozinho. Semelhante ao observado para o módulo, este parâmetro mecânico parece não sofrer influência da composição, do tipo e da concentração do catalisador.

Em relação ao alongamento na ruptura, observou-se que há uma grande variação dos valores. Dentro de uma mesma composição, não observou-se qualquer tendência nos resultados, ficando difícil avaliar os efeitos da composição, do tipo e da concentração de catalisador nas misturas. É bom ressaltar que este é o parâmetro mais afetado quando se trata de mistura de polímeros. Como não foram

encontrados os valores de tenacidade e tensão no ponto de escoamento para o PC sozinho, estes parâmetros não puderam ser analisados nas misturas.

Tabela 15 – Propriedades mecânicas dos corpos de prova injetados

		Modulo de Young (MPa)	Tenacidade (MPa)	Tensão no escoamento (Mpa)	Tensão na ruptura (Mpa)	Alongamento na Ruptura (%)
	PET puro	197±272	21±30	65±1	24±24	66±94
	PC puro⁷³	2350	-	-	67	160
PET/PC 80/20	Sem catalisador	958±220	30±38	69±3	43±26	79±101
	Co II 0,05%	136±110	1±1	4±1	43±14	4±3
	Co II 0,1%	712±143	11±6	56±3	14±8	35±25
	Co III 0,05%	113±96	3±5	66±0	36±16	9±12
	Co III 0,1%	750±112	21±47	3±30	55±6	55±117
PET/PC 60/40	Sem catalisador	678±128	2±0,6	3±0,2	62±6	7±1
	Co II 0,05%	774±146	34±21	51±27	44±8	84±50
	Co II 0,1%	636±370	34±39	57±50	39±21	87±96
	Co III 0,05%	357±340	46±37	40±33	45±19	101±80
	Co III 0,1%	806±41	45±41	62±32	49±10	104±92
PET/PC 50/50	Sem catalisador	676±55	59±24	66±1	57±6	120±47
	Co II 0,05%	740±56	36±25	62±1	49±8	83±56
	Co II 0,1%	116±120	2±0,9	4±0,5	56±9	6±2
	Co III 0,05%	566±246	32±30	61±0,3	70±24	39±67
	Co III 0,1%	706±274	13±25	62±34	44±13	30±52
PET/PC 40/60	Sem catalisador	425±407	37±31	42±34	60±7	78±64
	Co II 0,05%	748±117	24±19	39±33	43±14	54±41
	Co II 0,1%	718±39	19±27	63±50	41±14	43±58
	Co III 0,05%	688±63	11±9	61±0,8	52±6	120±18
	Co III 0,1%	754±90	6±8	59±57	41±20	17±19
PET/PC 20/80	Sem catalisador	639±130	36±29	42±36	48±20	70±51
	Co II 0,05%	42±74	1±0,3	33±1	39±7	3±0,7
	Co II 0,1%	938±71	1±0,3	1±0	39±8	3±0,7
	Co III 0,05%	773±84	11±8	62±30	43±3	26±17
	Co III 0,1%	711±82	1±0,5	37±0,2	40±10	4±1

Pelos valores de módulo de Young, pode-se concluir que existiu nas misturas interação entre os homopolímeros. Como os valores observados foram independentes da composição, acredita-se ter ocorrido uma certa extensão de reações de troca, pois as misturas ricas em PC apresentaram valores de módulo

semelhantes aquelas com menores quantidades de PC. Se não tivessem ocorrido reações de troca entre os polímeros, o valor de módulo para a mistura rica em PC deveria ter ficado próxima ao do PC homopolímero. Os resultados também indicaram que 20% de PC na mistura são suficientes para se alcançar o valor máximo de módulo de Young.

5.2.2.8. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O estudo da morfologia das misturas foi realizado por meio de microscopia eletrônica de varredura. Pedacos de amostras dos corpos de prova injetados foram fraturados em N₂ líquido e analisados.

Na Figura 39 são mostradas as micrografias da mistura PET/PC (80/20) sem catalisador após o processamento. Observa-se a presença de grandes domínios de PC claramente definidos, indicando que houve pouca interação entre as fases.

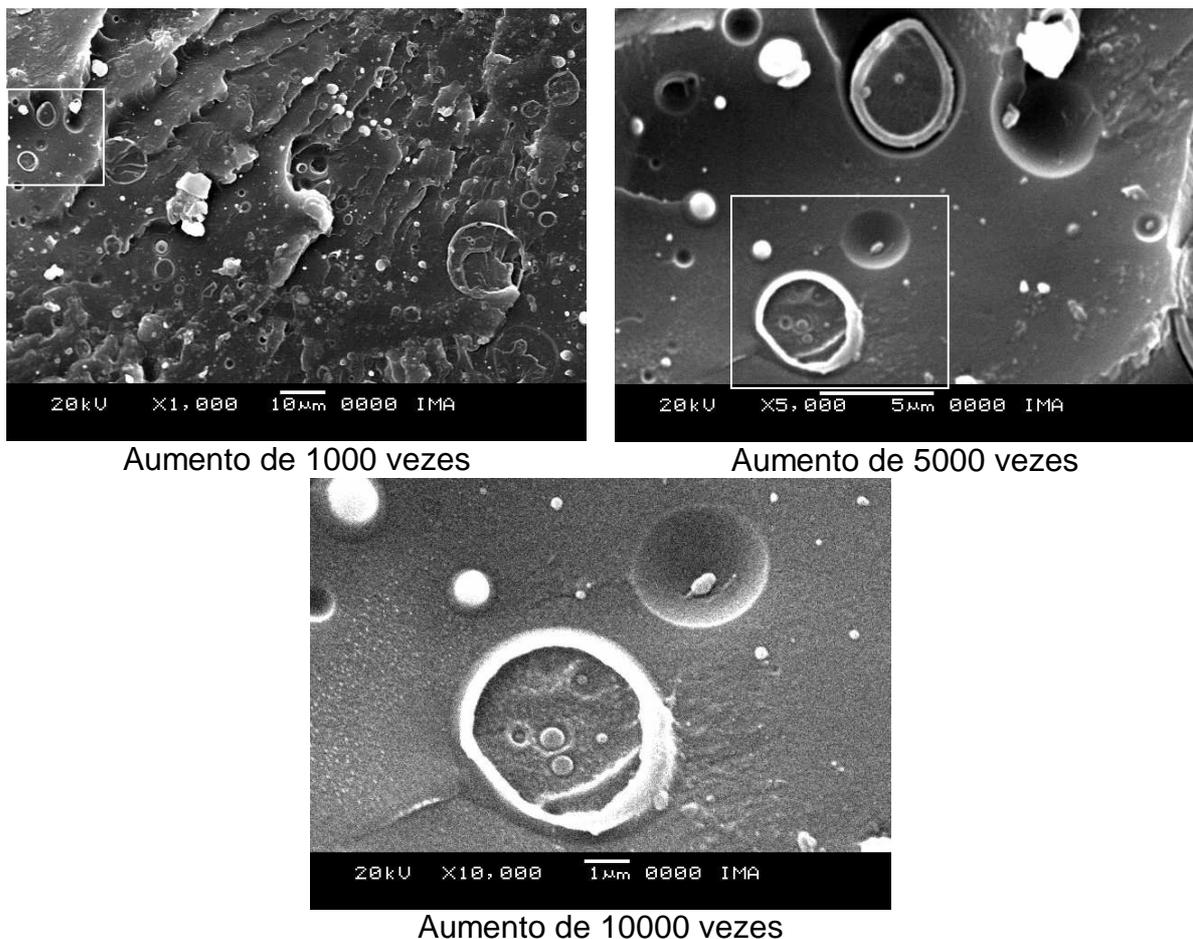


Figura 39 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas da mistura PET/PC (80/20) sem catalisador

A mistura não-catalisada de PET/PC (50/50) é apresentada na Figura 40, possuindo uma morfologia ligeiramente diferente. Nota-se a formação de pequenos domínios entre os polímeros, ainda indicando separação de fases, estando as duas bastante dispersas entre si.

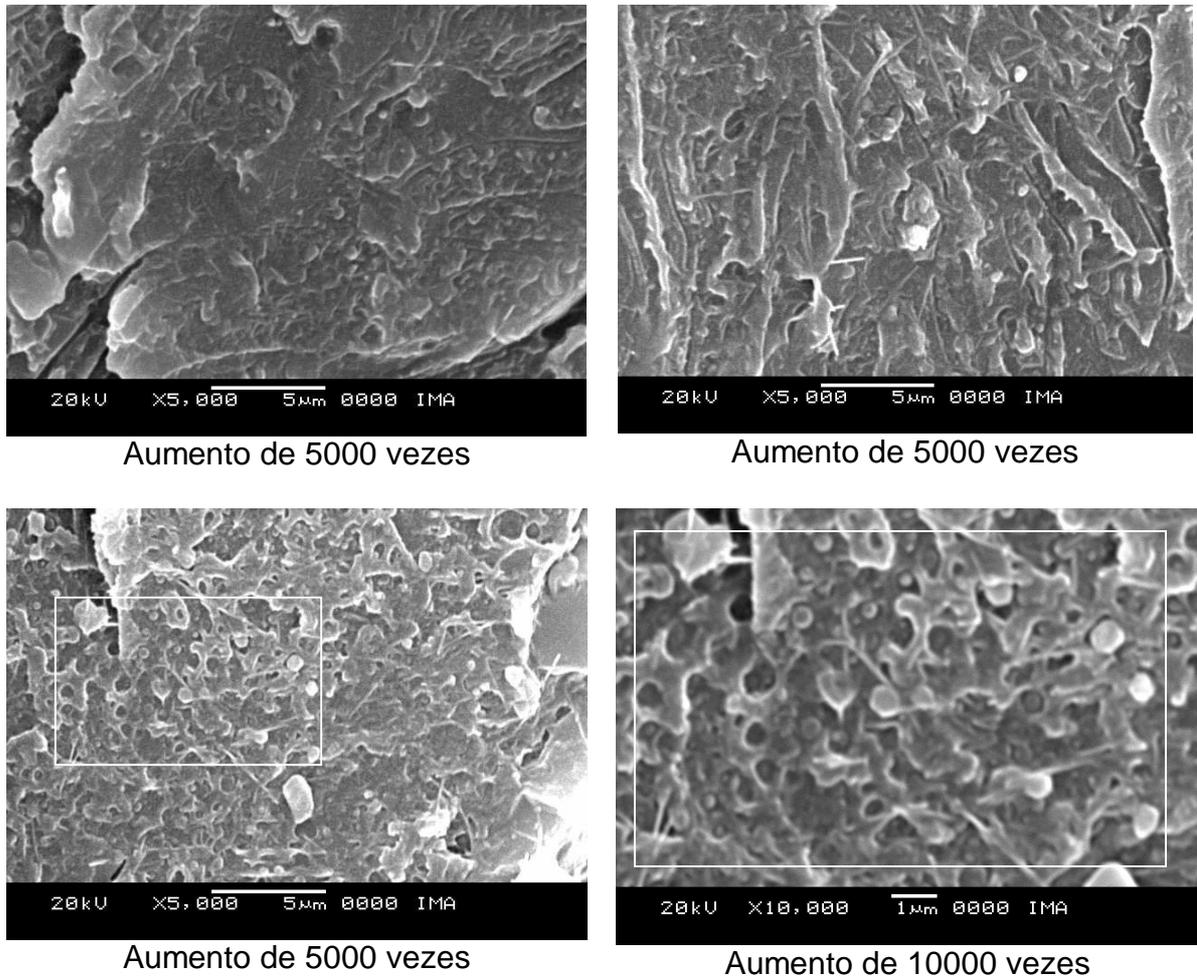
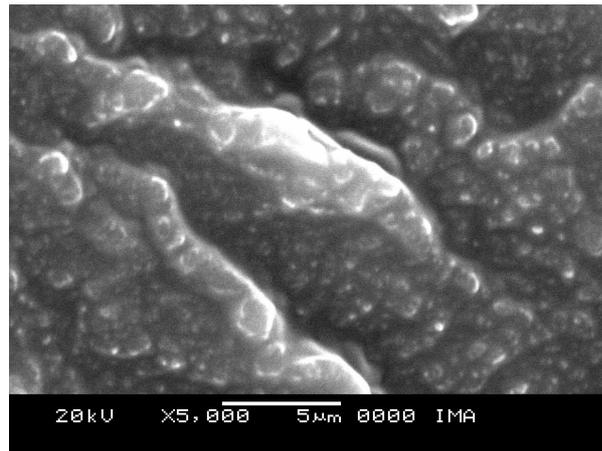


Figura 40 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas da mistura PET/PC (50/50) sem catalisador

Comparando-se as misturas 50/50 sem catalisador, realizadas na câmara e na extrusora, verificou-se que a morfologia é diferente entre elas. Na primeira temos uma superfície mais homogênea devido ao maior tempo de processamento na câmara.

A Figura 41 (PET/PC (20/80)) mostra uma morfologia bastante parecida com a 50/50, com o material pouco homogêneo sem definição de domínios, refletindo o que foi apresentado nas propriedades mecânicas.



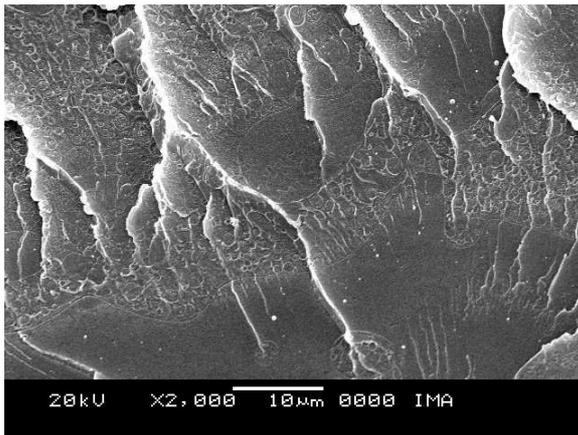
Aumento de 5000 vezes

Figura 41 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas da mistura PET/PC(20/80) sem catalisador

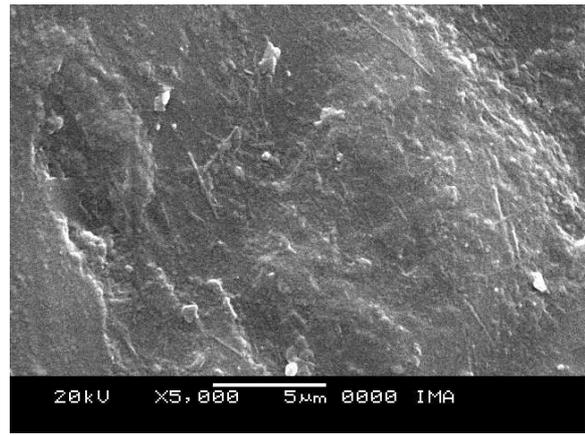
A seguir são apresentadas as micrografias da mistura PET/PC (50/50) contendo 0,05% de catalisador de Co II (Figura 42). Como pode ser observado nas figuras, houve uma forte tendência de separação das fases, com domínios de tamanho irregular, indicando que não houve boa dispersão do material. A existência de separação de fases indica também o que foi observado na análise de DSC, que mostrou que o material não se apresentava amorfo como era esperado. Na mesma figura pode ser visto o aspecto da mistura após a extração da fase PC com solvente.

Na Figura 43, as micrografias da mistura PET/PC (50/50) contendo 0,1% de catalisador de Co II apresentam as mesmas características da mistura 50/50. Domínios irregulares, de tamanho variado, que refletem nas propriedades mostradas anteriormente.

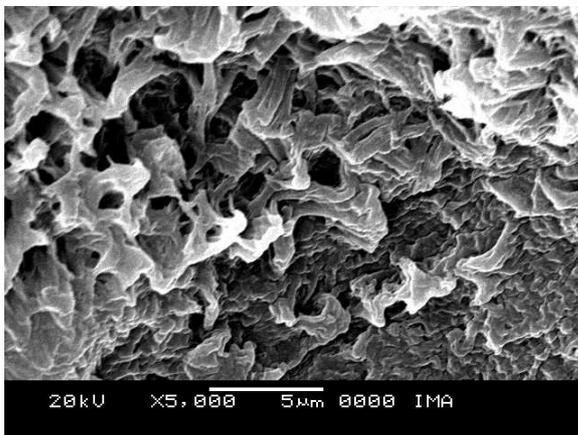
Percebe-se claramente que os domínios contem basicamente de PC, como foi visto na análise de FT-IR. A amostra ao ser atacada pelo solvente mostra vazios bem definidos, o que não acontece na amostra com 0,05% de catalisador. O estudo das composições por FT-IR mostrou que na mistura contendo 0,1% possui somente PC na fase solúvel. Isto pode ser facilmente verificado, observando-se as micrografias das amostras atacadas com clorofórmio.



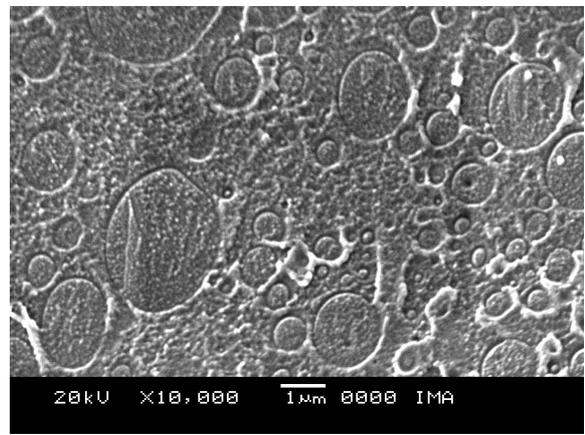
Aumento de 2000 vezes



Aumento de 5000 vezes

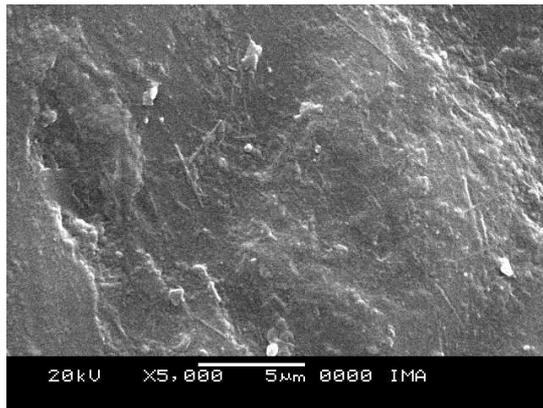


Aumento de 5000 vezes atacado com solvente

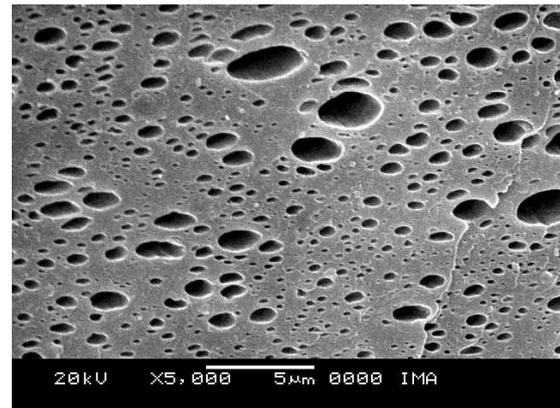


Aumento de 10000 vezes

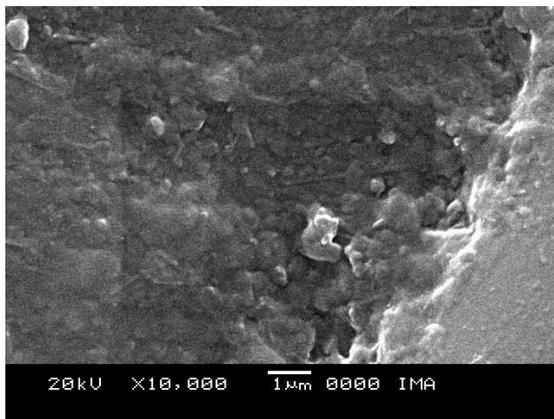
Figura 42 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas da mistura PET/PC (50/50) utilizando catalisador de Co II (0,05%)



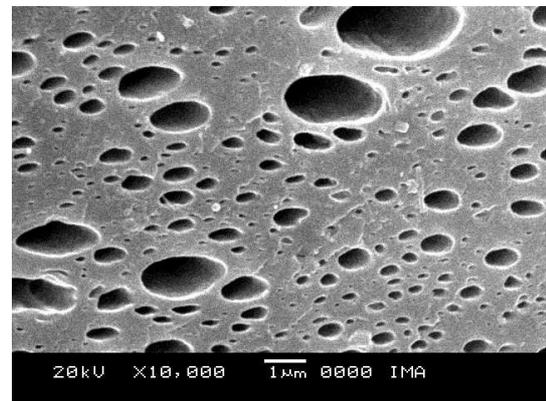
Aumento de 5000 vezes



Aumento de 5000 vezes atacado com solvente



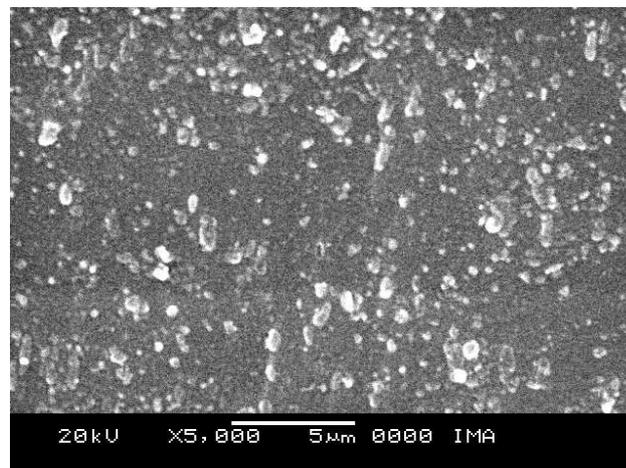
Aumento de 10000 vezes



Aumento de 10000 vezes atacado com solvente

Figura 43 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas da mistura PET/PC (50/50) utilizando catalisador de Co II (0,1%)

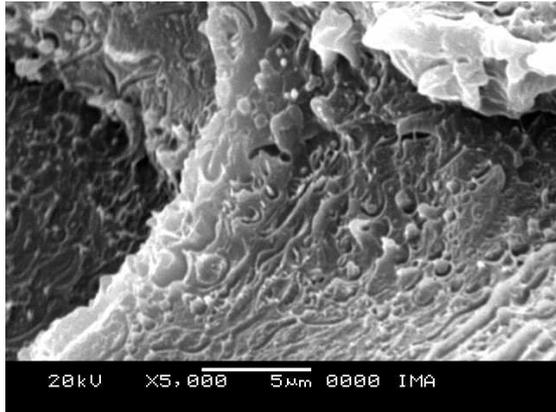
Na Figura 44, é apresentada a superfície fraturada da mistura PET/PC (20/80) contendo 0,05% de catalisador de Co II.



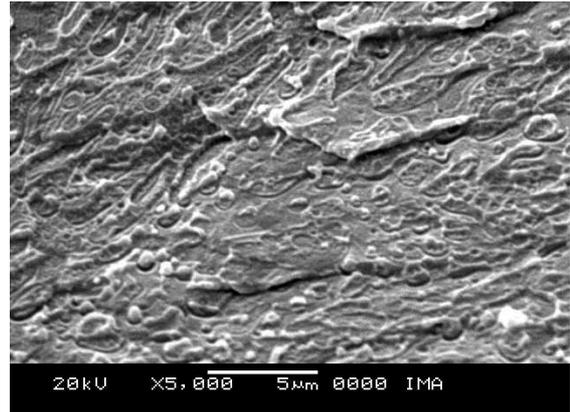
Aumento de 5000 vezes

Figura 44 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas da mistura PET/PC (20/80) utilizando catalisador de Co II (0,05%)

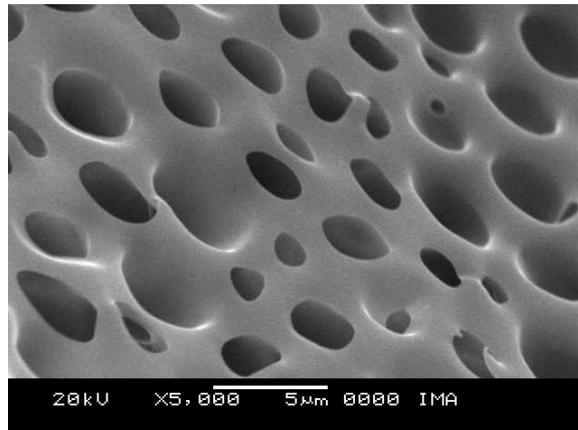
Na análise da mistura PET/PC (50/50) contendo 0,05% de Co III (Figura 45), observa-se que não houve reação entre os polímeros em grande extensão. Foram formados domínios bem definidos de PC, evidenciando que o catalisador não foi efetivo na formação de copolímeros. Esse fato explica as transições térmicas encontradas na análise de DSC, que permaneceram inalteradas em relação aos polímeros de partida.



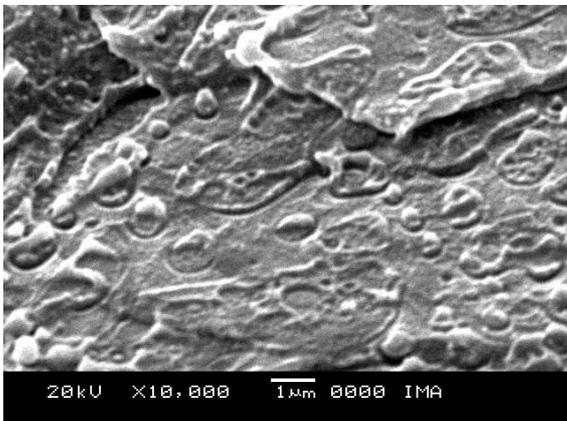
Aumento de 5000 vezes



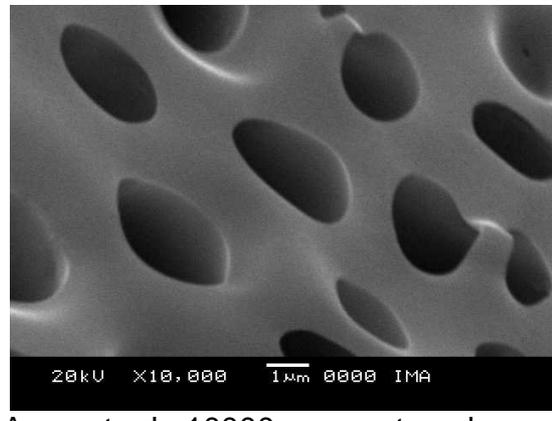
Aumento de 5000 vezes



Aumento de 5000 vezes atacado com solvente



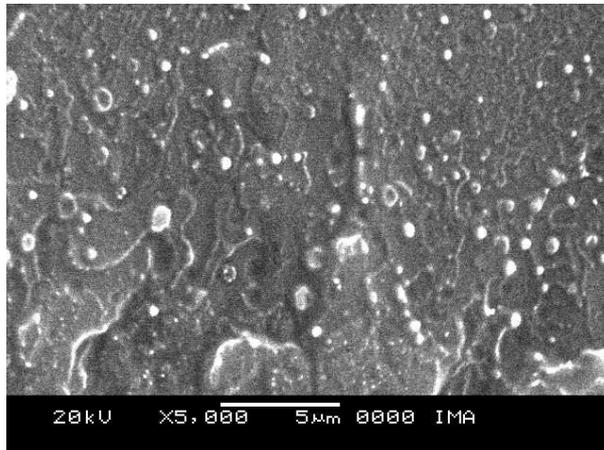
Aumento de 10000 vezes



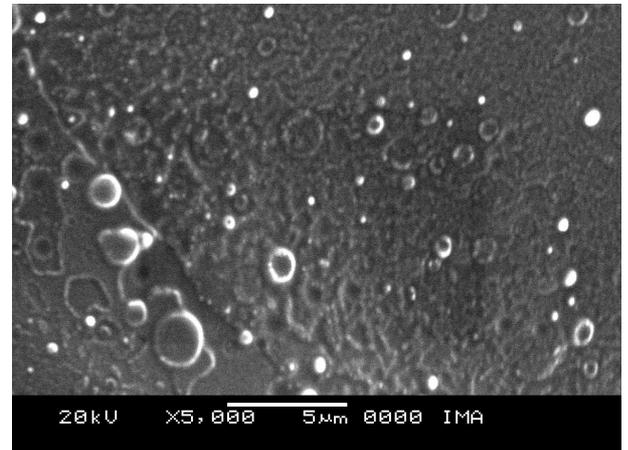
Aumento de 10000 vezes atacado com solvente

Figura 45 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas da mistura PET/PC (50/50) utilizando catalisador de Co III (0,05%)

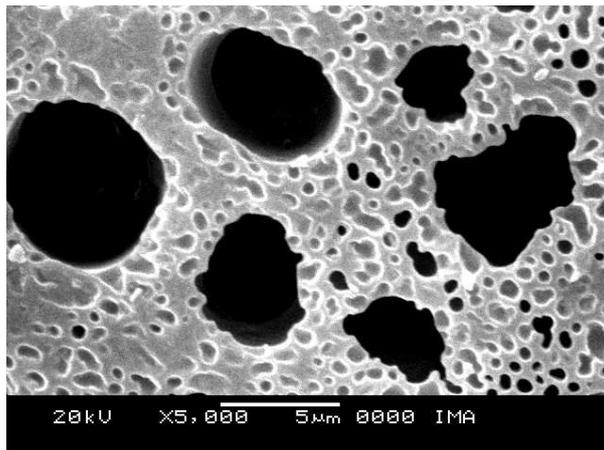
Ao avaliar-se a mistura PET/PC (80/20) com Co III 100 ppm (Figura 46), mais uma vez confirma-se que não aconteceu nenhum tipo de reação de troca efetiva entre os homopolímeros, já que os domínios de PC na matriz de PET estão bem definidos.



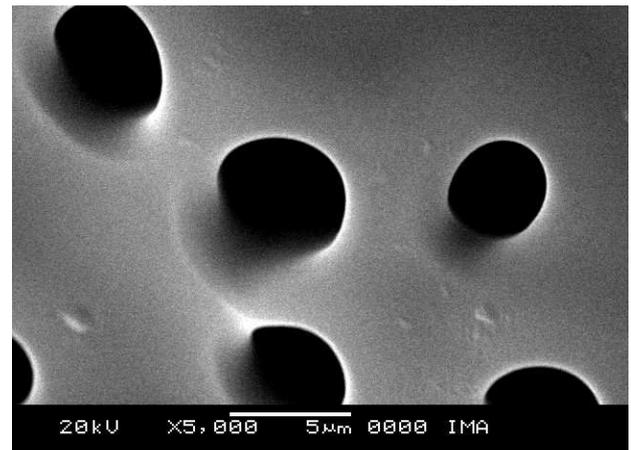
Aumento de 5000 vezes



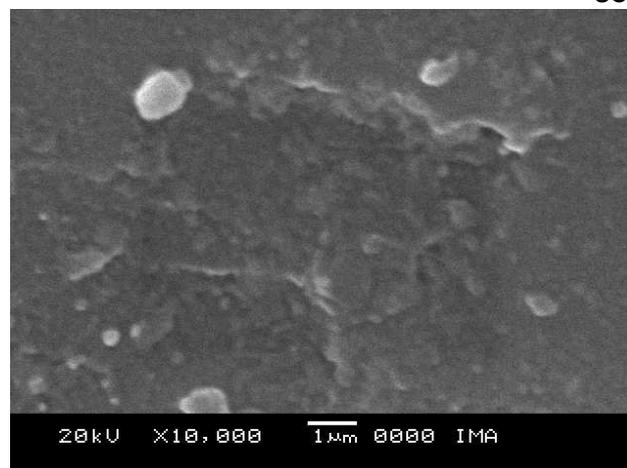
Aumento de 5000 vezes



Aumento de 5000 vezes atacado com solvente



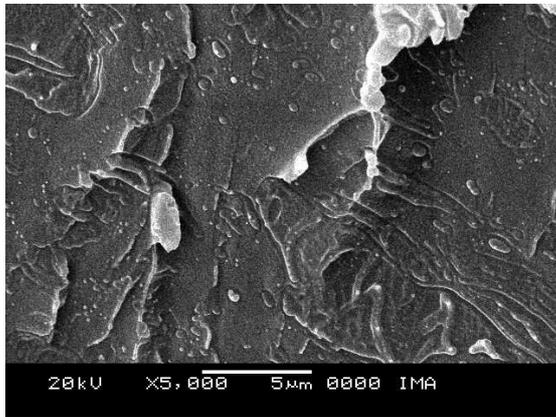
Aumento de 5000 vezes atacado com solvente



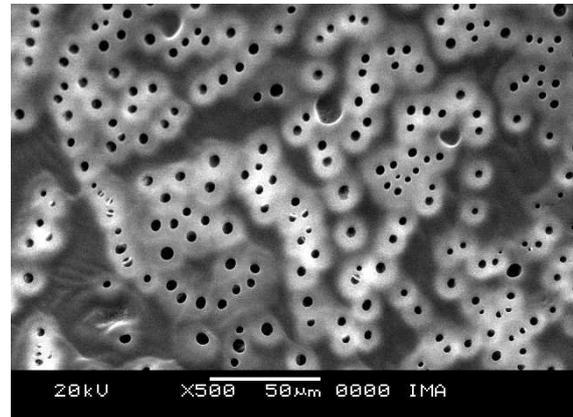
Aumento de 10000 vezes

Figura 46 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas da mistura PET/PC (80/20) utilizando catalisador de Co III (0,1%)

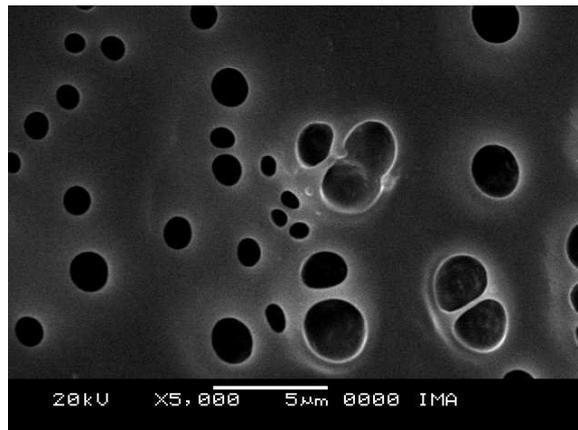
Na seqüência, tem-se as micrografias da mistura PET/PC (50/50) com Co III 100 ppm (Figura 47), onde mais uma vez aparecem os domínios de PC na matriz de PET. A principal diferença está no tamanho menor dos domínios de PC, já que a mistura contém maior teor de PET.



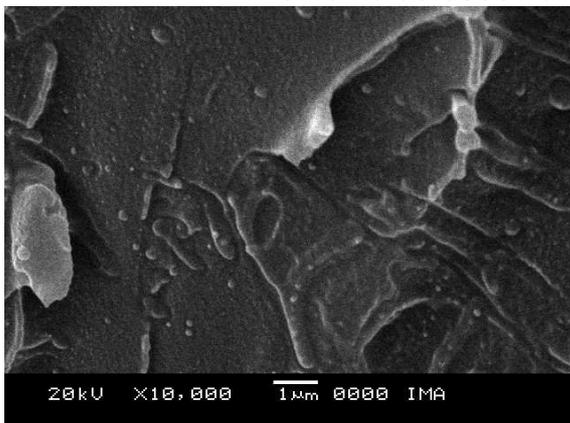
Aumento de 5000 vezes



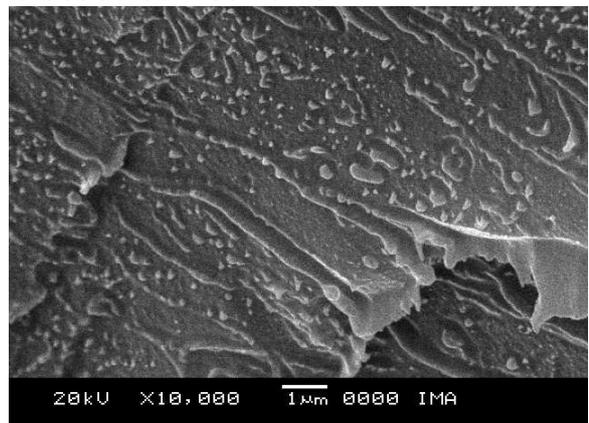
Aumento de 500 vezes atacado com solvente



Aumento de 5000 vezes atacado com solvente



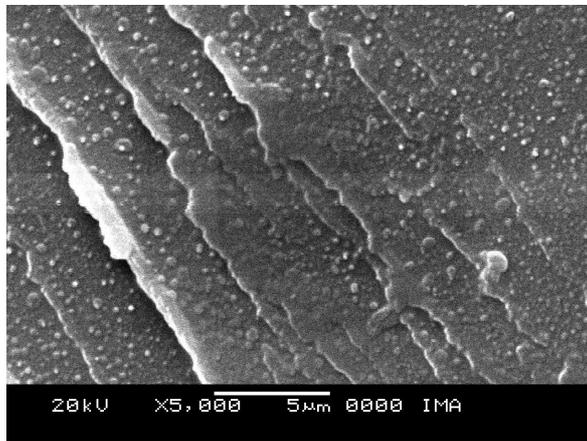
Aumento de 10000 vezes



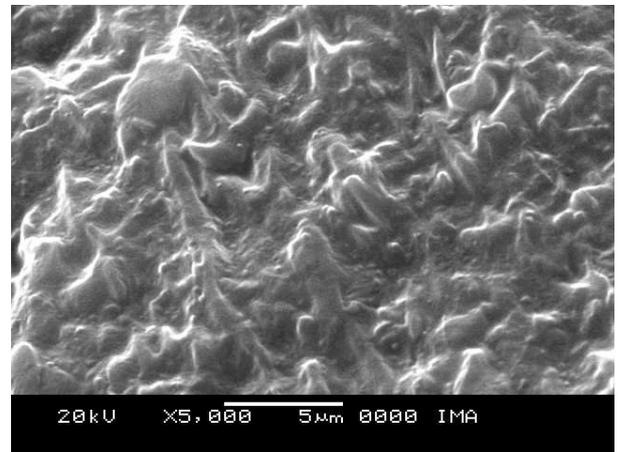
Aumento de 10000 vezes

Figura 47 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas da mistura PET/PC (50/50) utilizando catalisador de Co III (0,1%)

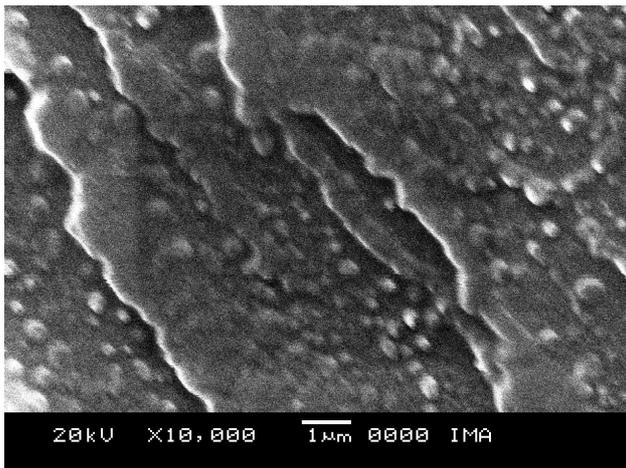
Finalmente, na Figura 48 são apresentadas as micrografias da mistura PET/PC (20/80) com CoIII 100 ppm. Verifica-se que o PET está bastante disperso na matriz de PC, mas com pouca interação entre as fases.



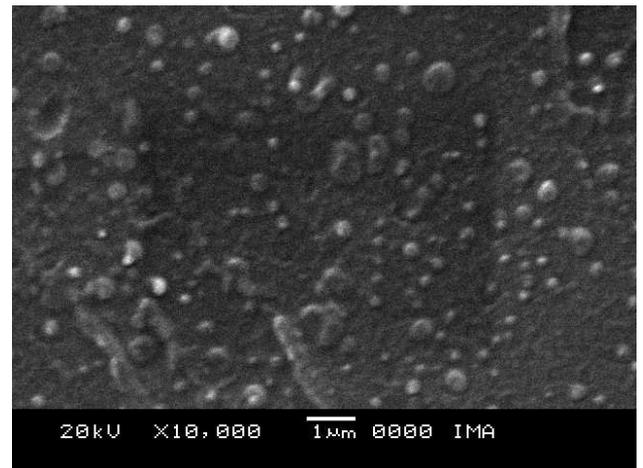
Aumento de 5000 vezes



Aumento de 5000 vezes atacado com solvente



Aumento de 10000 vezes



Aumento de 10000 vezes

Figura 48 – Micrografias de SEM das superfícies fraturadas da mistura PET/PC (20/80) utilizando catalisador de Co III (0,1%)

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados neste trabalho, as seguintes conclusões podem ser feitas:

- Em relação ao processamento, em qualquer dos processos ocorreram reações de troca entre os homopolímeros que foram muito dependentes do tempo de mistura. As reações de troca foram mais efetivas na câmara de mistura (10 minutos de tempo de residência), conduzindo a materiais amorfos, com apenas uma T_g . Na extrusora (tempo de residência de cerca 1 minuto), produziu-se materiais com duas temperaturas de transição vítrea, diferentes dos homopolímeros.
- Em relação aos complexos de cobalto, observou-se que o catalisador de cobalto II foi o mais eficiente em aumentar a velocidade das reações de troca na câmara de mistura. Foram produzidos copolímeros PET/PC com composição de até 60/40, indicando que as reações de transesterificação atingiram um valor de até 80%. Na extrusora não foi notado nenhum efeito particular do tipo de catalisador, porém a quantidade mostrou ter influência nas reações de troca nas composições com 0,1% de complexo, resultando em produtos com apenas uma T_g .
- Nas misturas não-catalisadas ocorreram principalmente reações de extensão de cadeia entre os grupamentos terminais do PET e o PC, devido à presença de trióxido de antimônio, catalisador residual, oriundo da síntese do PET.
- A presença do complexo de cobalto aumentou a velocidade das reações de troca, principalmente na cadeia do PET.
- O PC é mais suscetível às reações de transesterificação que o PET.
- Por esta rota de reação não é possível conseguir copolímeros PET/PC com resistência ao impacto tão elevada quanto à do PC, devido à baixa resistência química da ligação carbonato.

7. SUGESTÕES

- Fazer um estudo sistemático do efeito do tempo de processamento nas reações de troca das misturas PET/PC.
- Fazer um estudo sistemático do efeito da variação da concentração do catalisador nas reações de troca da mistura PET/PC.
- Verificar o efeito de um agente de extensão de cadeia nas propriedades dos produtos de reação das misturas PET/PC.

8. REFERÊNCIAS

1. Barlow, J.W.; Paul, D.R. (1981); "**Polymer blends and alloys – a review of selected considerations**", Polym. Eng. Sci. 21, 15, 985-996.
2. Kim, Y.; Choi, K.Y. (1993); "**Multistage melt polymerization of bisphenol-A and diphenyl carbonate to polycarbonate**", J. Appl. Polym. Sci. 49, 747-764.
3. Pilati, F.; Toselli, M.; Messori, M.; Manzoni, C.; Turturro, A.; Gattiglia, E.G. (1997); "**On specific factors affecting the crystallization of PET: the role of carboxyl terminal groups and residual catalysts on the crystallization rate**", Polymer 38, 17, 4469-4476.
4. Chiu, S.J.; Cheng, W.H. (1999); "**Thermal degradation and catalytic cracking of poly(ethylene terephthalate)**", Polym. Degrad. Stab. 63, 407-412.
5. Lu, X.F.; Hay, J. N. (2001); "**Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(ethylene terephthalate)**", Polymer 42, 9423-9431.
6. Gorlier, E.; Haudin J.M.; Billon, N. (2001); "**Strain-induced crystallization in bulk amorphous PET under uni-axial loading**", Polymer 42, 9541-9549.
7. Liangbin, L.; Rui, H.; Ling, Z.; Shiming, H. (2001); "**A new mechanism in the formation of PET extended-chain crystal**", Polymer 42, 2085-2089.
8. Hagenars, A.C.; Pesce, J.-J.; Bailly, Ch.; Wolf, B.A. (2001); "**Characterization of melt-polymerized polycarbonate: preparative fractionation, branching distribution and simulation**", Polymer 42, 7653-7661.
9. Okamoto, M. (2001); "**Relationship between the end-cap structure of polycarbonates and their impact resistance**", Polymer 42, 8355-8359.
10. Porter, R.S.; Wang, L.H. (1992); "**Compatibility and transesterification in binary polymer blends**", Polymer 33, 10, 2019-2030.
11. 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.
12. Hanrahan, B.D.; Angeli, S.R.; Runt, J. (1986); "**Miscibility and melting in poly(ethylene terephthalate)/poly(bisphenol-A-carbonate) blends**", Polym. Bull. 15, 455-463.
13. Ahn, T.O.; Lee, S.; Jeong, H.M. (1989); "**Miscibility in blends of poly(ethylene terephthalate) and poly(bisphenol-A-carbonate)**", Eur. Polym. J. 25, 1, 95-98.
14. Suzuki, T; Tanaka, H.; Nishi, T. (1989); "**Miscibility and transesterification in bisphenol A polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blends**", Polymer 30, 1287-1297.

-
15. Tan, Q.; Ma, D.Z. (1993); "**Further study on the miscibility of poly(ethylene terephthalate) – polycarbonate blends**", J. Appl. Polym. Sci. 48, 747-749.
 16. Robinson, A.M.; Haworth, B.; Birley, A.W. (1996); "**Elongational rheometry of polyethylene terephthalate/bisphenol-A polycarbonate blends**", Eur. Polym. J. 32, 9, 1061-1066.
 17. Ellis, T.S.; (1998); "**Phase behavior of blends of polyesters and polycarbonates**", Polymer 39, 20, 4741-4749.
 18. Ma, D.; Zhang, G.; He, Y.; Ma J.; Luo, X. (1999); "**Compatibilizing effect of transesterification product between components in bisphenol-A polycarbonate/poly(ethylene terephthalate blend**", J. Appl. Polym. Sci. 37, 2960-2972.
 19. G.Y. Zhang, J.W. Ma, B.X. Cui, X.L. Luo, D.Z. Ma (2001); "**Compatibilizing Effect of Transesterification Copolymers on Bisphenol-A Polycarbonate/Poly(ethylene terephthalate) Blends**", Macromol. Chem. Phys. 5, 604-613.
 20. Samios, C.K.; Kalfoglou, N.K. (2000); "**Compatibility characterization of polycarbonate/copolyester blends**", Polymer 41, 5759-5767.
 21. Zhang, Z.; Xie, Y.; Ma, D. (2001); "**Relationship between miscibility and chemical structures in reactive blending of poly(bisphenol A carbonate) and poly(ethylene terephthalate)**", Eur. Polym. J. 37, 1961-1966.
 22. Jacques, B.; Devaux, J.; Legras, R.; Nield, E. (1997); "**Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of PET/PBT blends: chromatographic evidence of a molecular weight increase due to the creation of bonds of two different natures**", Polymer 38, 21, 5367-5377.
 23. Bikiaris, D; Karayannidis, G.P. (1999); "**Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT**", Polym. Degrad. Stab 63, 213-218.
 24. Aoki, Y.; Li, L.; Amari, T.; Nishimura, K.; Arashiro, Y. (1999); "**Dynamic mechanical properties of poly(ethyleneterephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends**", Macromolecules 32, 1923-1929.
 25. Collins, S.; Peace, S.K.; Richards, R.W.; MacDonald, W.A.; Mills, P.; King, S.M. (2001); "**Transesterification in polyethylene terephthalate-polyethylene naphthalate-2,6-dicarboxylate mixtures: a comparison of small-angle neutron scattering with NMR**", Polymer 42, 7695-7700.
 26. Lee, S.-S.; Jeong, H.M.; Jho, J.Y.; Ahn, T.O. (2000); "**Miscibility of poly(ethylene terephthalate)/poly(ester carbonate)**", Polymer 41, 1773-1782.
 27. Utracki, L. A.; "**Polymer alloys and blends: Thermodynamics and rheology**"; Carl Hanser Verlag, Munich, (2^a edição), 1990.

-
28. Van Bennekom, A.C.M.; Pluimers, D.T.; Bussink, J.; Gaymans, R.J. (1997); **"Blends of amide modified polybutylene terephthalate and polycarbonate: transesterification and degradation"**, Polymer 38, 12, 3017-3024.
 29. Van Bennekom, A.C.M.; van der Berg, D.; Bussink, J.; Gaymans, R.J. (1997); **"Blends of amide modified polybutylene terephthalate and polycarbonate: phase separation and morphology"**, Polymer 38, 20, 5041-5049.
 30. Dias, M.L.; Silva, A.P.F. (1998); **"Misturas poliméricas para embalagens"**, Revista de Química Industrial 714, 7-10.
 31. Dias, M.L.; Silva, A.P.F. (2000); **"Transesterification reactions in triphenyl phosphite additivated-poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blends"**, Polym. Eng. Sci. 40, 8, 1777-1782.
 32. Kim, W.N.; Burns, C.M. (1990); **"Compatibility studies of blends of polycarbonate and poly(ethylene terephthalate)"**, J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys. 28, 1409-1429.
 33. Nassar, T.R.; Paul, D.R.; Barlow, J.W. (1979); **"Polyester-polycarbonate blends. II. Poly(ethylene terephthalate)"**, J. Appl. Polym. Sci. 23, 85-99.
 34. Murff, S.R.; Barlow, J.W.; Paul, D.R. (1984); **"Thermal and mechanical behavior of polycarbonate-poly(ethylene terephthalate) blends"**, J. Appl. Polym. Sci. 29, 3231-3240.
 35. Pilati, F.; Marianucci, E.; Berti, C. (1985); **"Study of the reactions occurring during melt mixing of poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate"**, J. Appl. Polym. Sci. 30, 1267-1275.
 36. Fiorini, M.; Berti, C.; Ignatov, V.; Toselli, M.; Pilati, F. (1995); **"New catalysts for poly(ethylene terephthalate)-bisphenol A polycarbonate reactive blending"**, J. Appl. Polym. Sci. 55, 1157-1163.
 37. Ignatov, V.; 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, 26, 5883-5887.
 38. Fiorini, M.; Pilati, F.; Berti, C.; Toselli, 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, 2, 413-419.
 39. 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, 1, 195-200.
 40. Ignatov, V.; 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, 1, 201-205.

41. Pham, H.T.; Sehanobish, K.; Righthor, E.G. (1996); "**Interfacial property determination for immiscible polymer blends: a model system of polycarbonate/polyethylene terephthalate**", Polym. Eng. Sci. 36, 20, 2509-2517.
42. Factor, B.J.; Mopsik, F.I.; Han, C.C. (1996); "**Dielectric behavior of a polycarbonate/polyester mixture upon transesterification**", Macromolecules 29, 2318-2320.
43. Nascimento, C.R.; "**Reciclagem de PET em presença de fosfitos orgânicos**", Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1997.
44. Jacques, B.; Devaux, J.; Legras, R.; Nield, E. (1996); "**Investigation on model molecules of the reactions induced by triphenyl phosphite addition during polyester processing**", Macromolecules 29, 3129-3138.
45. Guerrica-Echevarría, G.; Eguiazábal, J.I.; Nazábal, J. (2000); "**Interfacial tension as a parameter to characterize the miscibility level of polymer blends**", Polym. Test. 19, 849-854.
46. Collins, S.; Peace, S.K.; Richards, R.W.; MacDonald, W.A.; Mills, P.; King, S.M. (2000); "**Transesterification in poly(ethylene terephthalate). Molecular weight and end group effects**", Macromolecules 33, 2981-2988.
47. Ignatov, V.; Pilati, F.; Berti, C.; Tartari, V.; Carraro, C.; Nadali G.; Fiorini, M.; Toselli, M. (1995); "**PET synthesis in the presence of lanthanide catalysts**", J. Appl. Polym. Sci. 58, 771-777.
48. Banach, T.E.; Berti, C.; Colonna, M.; Fiorini, M.; Marianucci, E.; Messori, M.; Pilati, F.; Toselli, M. (2001); "**New catalysts for poly(butylene terephthalate) synthesis 1. Titanium-lanthanides and titanium-hafnium systems**", Polymer 42, 7511-7516.
49. Banach, T.E.; Colonna, M. (2001); "**New catalysts for poly(butylene terephthalate) synthesis. 2. Kinetic comparison using model compounds**", Polymer 42, 7517-7522.
50. Wu, J.; Xue, P.; Mai, Y.W. (2000); "**Effect of blending sequence on the morphology and impact toughness of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends**"; Polym. Eng Sci. 40, 3, 786-797.
51. Kong, Y.; Hay J. N. (2002); "**Miscibility and crystallization behaviour of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends**", Polymer 43, 1805-1811.

-
52. Marchese, P.; Celli A.; Fiorini M.; Gabaldi, M. (2003); "**Effects of annealing on crystallinity and phase behaviour of PET/PC block copolymers**", Eur. Polym. J. 39, 1081-1089.
53. Licciardello, A.; Auditore A.; Samperi, F.; Puglisi, C. (2003); "**Surface evolution of polycarbonate/polyethylene terephthalate blends induced by thermal treatments**", Appl. Surf. Sci. 203-204, 556-560.
54. Marchese, P.; Celli A.; Fiorini M. (2004); "**Relationships between the molecular architecture, crystallization capacity, and miscibility in poly(butylene terephthalate)/polycarbonate blends: a comparison with poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends**", J. Polym. Sci. .: Part B: Polym. Phys. 42, 2821-2832.
55. Marchese, P.; Celli A. (2004); "**Crystallization of Poly(ethylene terephthalate) in poly(ethyleneterephthalate)/Bisphenol-A Polycarbonate Block Copolymers: Influence of Block Length and Role of the Rubbery Amorphous Component**", Macromol. Chem. Phys. 205, 2486–2495.
56. Akkapeddi, M.K.; Van Buskirk, B.; Mason, C.D.; Chung, S.S.; Swamikannu, X. (1995); "**Performance blends based on recycled polymers**"; Polym. Eng Sci. 35, 1, 72-78.
57. Schut, J.H. (1996); "**Organometallic esters enhance PET/PC blends**"; Plastics World, 54, 12, 28.
58. Incarnato, L.; Scarfato, P.; Di Maio, L.; Acierno, D. (2001); "**Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion**", Polymer 41, 6825-6831.
59. Marchese, P.; Celli A.; Fiorini M. (2002); "**Influence of the activity of transesterification catalysts on the phase behavior of PC-PET blends**", Macromol. Chem. Phys. 203, 695-704.
60. Fraisse, F.; Verney, V.; Commereuc, S.; Obadal, M. (2005); "**Recycling of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends**", Polym. Degrad. Stab 90, 2, 250-255.
61. Thiele, U. K. (2001); "**The current status of catalysis and catalyst development for the industrial process of poly(ethylene terephthalate) polycondensation**", Intern. J. Polym. Mater. 50, 387-394.
62. American Society for Testing and Materials.
63. E.F. Lucas, B.G. Soares, E.E.C. Monteiro, **Caracterização de Polímeros**, e-Papers, Rio de Janeiro, 2001.
64. H.W. Starkweather, P. Zoller, A. Glover (1983); "**The heat of fusion of poly(ethylene terephthalate)**", J. Polym. Sci. Polym. Phys. 21, 2, 295-299.

-
65. R.M. Silverstein, F.X. Webster, **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, John Wiley, N.Y, 1998.
66. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**, Academic Press, N. Y., 1964.
67. D.O. Humell, Atlas of Polymer and Plastics Analysis, V.2 Part b/I, Carl Hanser, Munich, 1988.
68. Henrichs P. M., Tribone J., Massa D. J., Hewitt J. M. (1988); "**Blend miscibility of bisphenol A polycarbonate and poly(ethylene terephthalate) as studied by solid-state high-resolution $^{13}\text{C}_{\text{NMR}}$ spectroscopy**", *Macromolecules*, 21, 5, 1282-1291.
69. Golovoy A., Cheung M. F., Carduner K. R., Rokosz M. J. (1989); "**Control of transesterification in polyester blends**", *Polym. Eng. Sci.* 29, 18, 1226-1231.
70. Zheng W. G., Wan Z. H., Qi Z. N., Wang F. S. (1993); "**NMR studies on the transesterification of polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blends**", *Polymer* 34, 23, 4982-4985.
71. Samperia F., Puglisia C., Alicatab R., Montaudo G. (2004); "**Thermal degradation of Poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature**", *Polym. Degrad. Stab.* 83, 3-10.
72. Ciolacu C. F. L., Choudhury N. R., Dutta N. K. (2006); "**Colour formation in poly(ethylene terephthalate) during melt processing**", *Polym. Degrad. Stab.* 91, 875-885.
73. Lexan® - Resina de Policarbonato. Tabela de propriedades. Disponível em: <<http://www.geoplastics.com.br/resins/materials/lexan.html#tabelas>> Acesso em: 27 Maio de 2006.

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](#)