

Mistura reativa de PET/PC: efeito da massa molar do PC e do catalisador nas propriedades da mistura

Rosario Escarlet Revilla Abrigo

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

Rio de Janeiro

2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado:

Mistura reativa PET/PC: efeito da massa molar do PC, e do catalisador nas propriedades da mistura.

Autor: Rosario Escarlet Revilla Abrigo

Orientador: Luis Cláudio Mendes

Data da defesa: 11 de julho de 2007

Aprovada por:

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

Professor Marcos Lopes Dias, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

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

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

Rio de Janeiro

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Revilla Abrigo, Rosario Escarlet.

Mistura reativa PET/PC: efeito da massa molar do PC e do catalisador nas propriedades da mistura / Rosario Escarlet Revilla Abrigo. – Rio de Janeiro, 2007.

xiv, 76 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2007.

Orientador: Luis Cláudio Mendes.

1. Poli (tereftalato de etileno) – Misturas. 2. PET – Misturas. 3. Policarbonato – Misturas. 4. PC – Misturas. 5. Catalisador de cobalto. 6. Polímeros. I. Mendes, Luis Cláudio (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio Janeiro (IMA-UFRJ), com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pesquisa de Nível Superior (CAPES).

Dedico este trabalho aos meus pais Rolando Revilla e Nelly Abrigo, aos meus irmãos Alicia, Magdalena e Rafael, que mesmo distantes me deram a força e o apoio incondicional durante esta etapa importante da minha carreira.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus em primeiro lugar por me acompanhar em todos os grandes passos dados na minha vida e me brindar a luz e sabedoria para poder tomar decisões certas.

Ao meu orientador Luis Cláudio Mendes, pelos ensinamentos, pelo carinho, pela paciência, pelos conselhos profissionais e pessoais, por compartilhar comigo o seu vasto conhecimento.

A minha querida família que sempre me apoio, e que me ajudam lembrando as minhas superações.

Ao meu grande amigo, Eng. Juan Ramirez H., pelo apoio, carinho, conselhos, e por estimular o desenvolvimento de um espírito científico ao longo da minha carreira.

A minha grande amiga Narda, por todos os momentos vividos juntas ao longo de nossa amizade.

A minha querida amiga Patrícia Pereira, pela amizade, carinho, e o apoio total em todo momento.

As minhas queridas amigas, Iara Tais, Renata, Regina, Roberta, aos meus amigos, Herlon, João Vitor, Carlos Roberto pela a sua amizade, pelo apoio e por terem tornado os dias de trabalho mais amenos e divertidos.

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

Agradeço a todos os professores do IMA por terem contribuído com o seus valiosos conhecimentos, tanto na minha vida pessoal quanto a profissional.

A bibliotecária Maria das Graças Freitas Souza Filho, aos funcionários da biblioteca e demais funcionários do IMA.

Agradeço a Beatriz de Souza Chagas pela amizade e pela realização das análises de microscopia ótica.

Agradeço a Leonardo D Ângelo pela realização das análises de SEC e pelo apoio no laboratório.

Agradeço a Lys Sirelly pelo treinamento no equipamento de WAXS.

Agradeço a Eduardo Miguez pelo ensinamento do programa Mestre C, e pela realização das análises de NMR.

Agradeço a Léa, Bárbara e Márcia do LAPIN pela boa vontade nas análises solicitadas.

Agradeço a Léa Lopes pelos ensinamentos e treinamento na realização das análises reológicas.

Agradeço a Jairo Rocha, pelo apoio nos laboratórios de tecnologia.

Agradeço ao Instituto Politécnico do Rio de Janeiro (IPRJ), à Doutora Valéria Dutra Ramos e a sua equipe formada por Jorge de Mattos Futigami e Leandro Silva de Oliveira, pela amizade, disponibilidade e apoio no processamento do meu material.

Agradeço ao Instituto de Química, aos laboratórios do LADA, pela realização da análise de Absorção Atômica.

Agradeço ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT), pela realização das análises de Resistência ao Impacto.

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

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro para a realização da pesquisa.

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

MISTURA REATIVA DE PET/PC: EFEITO DA MASSA MOLAR DO PC E DO CATALISADOR NAS PROPRIEDADES DA MISTURA

Rosario Escarlet Revilla Abrigo

Orientador: Luis Cláudio Mendes

A influência da massa molar do policarbonato (PC) e do catalisador (acetilacetato de cobalto II) nas propriedades da mistura reativa de poli(tereftalato de etileno)/policarbonato (PET/PC) foi estudada. Foram preparadas misturas de PET/PC (80/20), com e sem catalisador, em extrusora de rosca dupla, co-rotatória, processada entre 200-255°C e 150rpm. Foram utilizados dois PC com diferentes índices de fluidez no estado fundido (PC1 = 3,1 e PC2= 10,8 g/10 min) e teor nominal de catalisador de 500ppm, dispersado no PET ou PC, previamente. Observou-se que a variação da massa molar do PC influenciou as propriedades térmicas e morfológicas do PET. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) mostrou que a temperatura de cristalização foi o parâmetro mais afetado enquanto a análise de raios-X a alto ângulo (WAXS) indicou alteração dos planos cristalinos do PET. Em relação ao índice de fluidez no estado fundido, foi verificado que os valores dessa propriedade estavam na mesma ordem de grandeza do PC indicando que a presença desse polímero aumenta a resistência térmica do PET. Considerando as propriedades mecânicas, não foi encontrada qualquer melhoria, independentemente da massa molar do PC.

Rio de Janeiro

2007

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

PET/PC REACTIVE BLENDING: EFFECT OF PC MOLAR MASS AND THE CATALYST ON THE BLEND PROPERTIES

Rosario Escarlet Revilla Abrigo

Orientador: Luis Cláudio Mendes

The influence of polycarbonate (PC) molar mass and cobalt II acetyl acetonate catalyst on the properties of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate (PET/PC) reactive blending was studied. Blends of PET/PC (80/20), with and without catalyst, in co-rotating twin screw extruder, processing between 200-255°C and 150rpm were prepared. Two PC with different melt flow indexes (PC1 = 3.1 and PC2= 10.8 g/10min) and nominal catalyst content of 500ppm, dispersed in PET or PC, previously, were used. It was observed that the variation of PC molar mass have influenced the morphology and thermal properties of PET. The differential scanning calorimetry has showed that the crystallization temperature was the main affected parameter while the wide angle x-ray diffraction (WAXS) has indicated changes in the intensity of PET crystalline planes. Regarding to melt flow index, it was noticed that the values of this property were in the same magnitude of PC1, indicating that the presence of polycarbonate has enhanced the PET thermal stability. Taking in to consideration the mechanical properties, it was not achieved any improvement, independently of PC molar mass.

Rio de Janeiro

2007

Parte desta Dissertação de Mestrado foi apresentada no seguinte congresso:

- World Forum on Advanced Materials POLYCHAR 15 (Abril-2007) – Buzios /RJ Brazil.

Título: EFFECT OF PC MOLAR MASS ON THERMAL PROPERTIES OF PET/PC REACTIVE BLEND (Resumo).

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

- IX Congresso Brasileiro de Polímeros (Novembro-2007) - Campina Grande/PB - Brasil

Título: CHANGES ON THERMAL AND FLOW PROPERTIES OF PET/PC REACTIVE BLENDING BY PC WITH DIFFERENT MOLAR MASSES (Trabalho completo)

Parte desta Dissertação de Mestrado foi enviada para o seguinte periódico:
Polymer Engineering and Science (2007)

Título: CATALYZED PET/PC REACTIVE BLENDING: EFFECT OF PC MOLAR MASS ON PHASE BEHAVIOR, THERMAL AND RHEOLOGICAL PROPERTIES

(Trabalho completo em processo de avaliação).

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	01
2- OBJETIVO	03
3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
3.1 TIPOS DE MISTURA PET/PC	04
3.1.1 Mistura não-catalisada	04
3.1.2 Mistura catalisada	05
3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO	05
3.2.1 Câmara de mistura	05
3.2.2. Extrusão	06
3.3 INFLUÊNCIA DO TIPO DE MISTURA NAS PROPRIEDADES DE MISTURA REATIVA PET/PC	06
3.3.1 Mistura não catalisada	06
a) Grau de transesterificação	07
b) Propriedade térmica	10
c) Morfologia	15
d) Propriedade mecânica	16
e) Propriedade reológica	18
3.3.2 Mistura catalisada	19

a) Grau de transesterificação	20
b) Propriedade térmica	20
c) Morfologia	23
d) Propriedade mecânica	25
e) Propriedade reológica	26
4- MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 MATERIAIS	28
4.2 EQUIPAMENTOS	29
4.3 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS	30
4.3.1 Preparação do concentrado (<i>masterbatch</i>)	30
4.3.2 Preparação da mistura	33
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS HOMOPOLÍMEROS E MISTURAS	35
4.4.1 Calorimetria de diferencial varredura (DSC)	35
4.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	35
4.4.3 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	36
4.4.4 Ressonância magnética nuclear de carbono-13 (^{13}C NMR)	36
4.4.5 Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)	36

4.4.6 Microscopia ótica (OM)	37
4.4.7 Difractometria de raios-x (WAXS)	37
4.4.8 Índice de fluidez (MFI)	38
4.4.9 Propriedade de impacto	38
4.4.10 Absorção atômica	39
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Processamento dos materiais	40
5.2 Calorimetria de varredura diferencial	43
5.3 Análise Termogravimétrica	46
5.4. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho Com transformada de Fourier	49
5.4.1 Análise qualitativa	49
5.4.2 Análise quantitativa	49
5.5 Ressonância magnética nuclear de carbono-13	52
5.6 Cromatografia de exclusão por tamanho	54
5.7 Microscopia ótica	55
5.8 Difractometria de raios x (WAXS)	60

5.9 Índice de fluidez (MFI)	62
5.10 Propriedade de impacto	64
5.11 Absorção atômica	65
6- CONCLUSÕES	67
7- SUGESTÕES	68
8- REFERÊNCIAS	69

1. INTRODUÇÃO

A mistura reativa é uma tecnologia aplicada para a obtenção de novos materiais poliméricos, partindo de polímeros diferentes. Possui algumas características vantajosas como versatilidade, baixo investimento de capital além de baixo impacto ao meio-ambiente [1, 2, 3]. É processada no estado fundido, em geral, com polímeros obtidos pelo processo de policondensação tais como poliamidas e poliésteres. Devido à sua importância como polímeros de engenharia, a mistura de poli(tereftalato de etileno) (PET) e de policarbonato (PC), entre si e com outros polímeros, tem sido estudada cientificamente além de ser aplicada tecnologicamente [4-7].

Individualmente, o PET é principalmente utilizado na produção de garrafa para bebida carbonatada, além de filmes e fibras têxteis. O PC é largamente aplicado na produção de disco compacto, na indústria ótica, na indústria eletro-eletrônica e aeroespacial, na fabricação de instrumentos de aplicação nas áreas de saúde, comunicação e transporte [3, 8-11].

A mistura comercial de PET/PC, em geral com matriz de PC e compatibilizada, apresenta propriedades combinadas de alta resistência ao impacto, boa estabilidade dimensional relacionada ao PC e alta resistência a solventes relativa ao PET [2,12]. Na indústria automotiva encontra aplicação na fabricação de exteriores e cobertura de pára-choques. Também pode ser utilizada na produção de garrafa transparente para bebida carbonatada devido à elevada resistência a compressão, propriedade de barreira ao dióxido de carbono e boa estabilidade dimensional. Estudos mostraram que o filme da mistura PET/PC pode substituir a película de alumínio na aplicação de filme para embalagem de alimento, visando reduzir custo além de resistir a temperaturas na faixa de -18°C a 230°C [12-19]. Outra grande alternativa de aplicação é a produção de mistura a partir de material reciclado. Têm-se obtido bons resultados na melhoria das propriedades mecânicas e de fluxo do PET [5, 20, 21, 22].

Apesar de ser comercializada, a mistura de PET/PC tem sido objeto de pesquisa científica por mais de duas décadas [6, 7]. No entanto, os estudos mostraram que

essa mistura apresenta desempenho mecânico insuficiente devido à incompatibilidade físico-química do policarbonato e do poliéster [4]. Para melhorar a interação entre os polímeros no estado fundido são usados os mais diversos catalisadores, para acelerar a reação de transesterificação entre grupamento éster do PET e o grupamento carbonato do PC. Em geral, a reação acontece na interface dos homopolímeros fundidos, formando desde copolímeros em bloco até aleatórios que atuam como agentes compatibilizantes. A extensão da reação de troca pode conduzir desde a imiscibilidade até a parcial miscibilidade da mistura, podendo alterar o comportamento das fases e a sua morfologia, e conseqüentemente as propriedades finais da mistura. Como a mistura é preparada no estado fundido, reações indesejáveis, como degradação por calor e/ou por hidrólise, competem com as reações de troca, gerando a quebra da cadeia dos polímeros e a liberação de, por exemplo, acetaldeído e dióxido de carbono, sendo assim responsáveis pelo baixo desempenho mecânico do produto de mistura [1, 6,7,18,23-25]. Os diferentes níveis de miscibilidade da mistura encontrado na literatura devem-se provavelmente aos diferentes graus de reações de troca ocorrido durante o processamento [1, 6, 7,18, 23, 24, 26].

Na pesquisa bibliográfica feita para esta dissertação não foi encontrado estudo referente à influência da massa molar do PET e/ou do PC nas propriedades da mistura. Encontrou-se apenas trabalhos sobre a influência da massa molar individualmente de cada homopolímero sobre as respectivas propriedades [11, 27-30]

Neste trabalho foram preparadas misturas reativas de PET/PC empregado-se dois tipos de policarbonatos, com diferentes massas molares, além do emprego de catalisador de acetilacetato de cobalto II, visando avaliar seus efeitos sobre as propriedades da mistura.

2. OBJETIVO

A presente dissertação de Mestrado teve como objetivo avaliar os efeitos da massa molar do PC e a presença do catalisador acetilacetonato de cobalto II nas propriedades da mistura PET/PC.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- ✚ Avaliar o efeito do modo de adição do catalisador nas propriedades.
- ✚ Avaliar as mudanças estruturais ocorridas durante a formação de copolímeros por métodos físico-químicos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A maioria dos trabalhos publicados sobre a mistura PET/PC se reporta à miscibilidade, variando-se os fatores como o catalisador, métodos e condições de processamento, tipo de equipamento, tempo de mistura, razão de viscosidade, presença de compatibilizante, entre outros. A seguir, de forma sucinta, a mistura será descrita considerando o tipo de mistura, o método de preparação e suas influências nas propriedades dos produtos finais.

3.1 TIPOS DE MISTURA PET/PC

A mistura PET/PC pode ser classificada de acordo com a ausência ou a presença de catalisador, respectivamente, em mistura não-catalisada e mistura catalisada. Pode ser também classificada como mistura compatibilizada quando um agente interfacial é empregado. A seguir, é apresentado de forma resumida aspectos importantes dessa mistura.

3.1.1 Mistura não-catalisada

É a mistura em que na sua obtenção não se incorporou nenhum aditivo aos homopolímeros, sendo capaz de promover as reações de troca ou transesterificação induzidos por os resíduos catalíticos oriundos do processo de síntese dos homopolímeros, principalmente do PET, que geralmente não são removidos dos polímeros [4]. O interesse dessa mistura se iniciou nos fins dos anos 70, a pesquisa bibliográfica revelou que esta mistura é a mais estudada.

A grande variedade de condições de preparação conduziram a conclusões divergentes. Os resultados obtidos do estudo estão divididos, já que há um grupo de pesquisadores que acredita que o sistema é parcialmente miscível e outros consideram que a mistura é um sistema miscível [1, 6, 19, 23, 24, 26, 31-33].

3.1.2 Mistura catalisada

Apesar de ter sido encontrado resíduos catalíticos no PET comercial como o acetato de cálcio e óxido de antimônio, estes foram achados insuficientes para promover as reações de transesterificação na mistura PET/PC. Pelo contrário o catalisador tetrabutóxido de titânio usado na sínteses do PET induz rapidamente as reações de troca, porém não é possível ter um controle da estrutura química do produto resultante, gerando altos níveis de degradação e efeitos de descoloração, por essas razões o estudo de mistura catalisada utilizando vários tipos de catalisadores, entre eles os componentes dos lantanídeos, foi intensificado a partir da década de 90. Nesse caso, a mistura é preparada na presença de um catalisador, cuja natureza do metal é variada. O catalisador é dispersado mecanicamente em forma de pó nos pellets do PET ou PC comercial antes do processamento da mistura. O objetivo do uso destes catalisadores é aumentar a velocidade de reações de transesterificação aumentando a compatibilidade, e ter um melhor controle destas reações. Como aspecto geral, os estudos indicam que as misturas preparadas com catalisador resultam em materiais com maior compatibilidade até a miscibilidade da mistura[4, 34-37].

3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO

O levantamento bibliográfico indicou que a maioria das misturas PET/PC são preparadas em câmara de mistura fechada, e pelo processo de extrusão.

3.2.1 Câmara de mistura

Este processo é tão empregado quanto o processo de extrusão, sendo que as temperaturas de trabalho estão na faixa de 270°C - 275°C, a rotação do equipamento está entre 30 – 60 rpm e o tempo de processamento é mais prolongado quando comparado ao da extrusora geralmente na faixa de 5 ate 10 minutos. [1,19, 23, 26, 33, 38].

3.2.2. Extrusão

Este processo de moldagem é muito utilizado para a obtenção dos produtos de reação da mistura PET/PC. São utilizadas extrusoras tanto monorosca quanto de duplarosca. Em geral, a faixa de temperatura de processamento utilizada está entre 250°C - 275°C; a rotação da rosca encontra-se entre 60 – 100 rpm, e o tempo de residência do material está em torno de 1 minuto [5, 6, 7, 25, 39].

3.3 INFLUÊNCIA DO TIPO DE MISTURA NAS PROPRIEDADES DE MISTURA REATIVA PET/PC

3.3.1 Mistura não catalisada

A maioria dos estudos envolvendo mistura de PET/PC não catalisada enfatiza a miscibilidade entre os componentes. Baseando-se na observação de uma única T_g , alguns pesquisadores relatam que o PET e o PC são miscíveis para composições que contém pelo menos 60% de PET. Outros pesquisadores sugerem que a miscibilidade da mistura é dependente do nível de reações de transesterificação, enquanto que a ausência dessas reações conduzem a um sistema imiscível. O uso de altas temperaturas, períodos longos de processamento e a presença do catalisador residual, podem promover estas reações, originando mudanças nos homopolímeros, formando desde copolímeros em bloco até aleatórios que atuam como agentes compatibilizantes[18, 23, 26, 31, 33, 40, 41].

Verificou-se também que em alguns estudos mais aprofundados na influência do catalisador residual, o PET utilizado foi sintetizado em laboratório, utilizando-se alguns catalisadores de esterificação diferentes daqueles usados no processo industrial como, por exemplo, os baseados em titânio, cálcio/antimônio, e lantanídeos (európio, cério, samário, térbio, érbio), sendo que estes últimos não são utilizados comumente na síntese do PET devido ao elevado custo. O resíduo catalítico presente na mistura atua como um agente que altera a velocidade das

reações de troca. Nos trabalhos pesquisados não há menção sobre o efeito particular de cada catalisador sobre o sistema. Apenas foi estabelecido qual catalisador foi mais efetivo em promover as reações de transesterificação [1,18, 23 26, 32, 33, 38].

A seguir, serão mostrados alguns resultados referentes à caracterização dos produtos da mistura considerando o grau de transesterificação, miscibilidade, propriedades morfológicas, térmicas, mecânicas e reológicas.

a) Grau de transesterificação

No estado fundido da mistura entre dois poliésteres ou de um poliéster com um policarbonato pode ocorrer reações de transesterificação. O nível dessas reações depende do método e condição de processamento, além do tipo de catalisador residual presente na mistura. O copolímero produzido contém uma certa quantidade de cada componente na outra fase e pode afetar a homogeneidade da mistura [1, 6,18, 23-26, 33, 40-43].

A mistura miscível é monofásica, porém na mistura parcialmente miscível ou imiscível o copolímero formado atua como agente compatibilizante, melhorando a dispersão das fases e a adesão interfacial [1, 6]. O grau de reação de transesterificação pode ser determinado por espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e por ressonância magnética nuclear (NMR) [6,18, 25, 31].

O efeito da reação de transesterificação na mistura PET/PC (70/30), preparada em extrusora, foi estudado por Garcia e colaboradores [6]. Na análise qualitativa de FT-IR da fração rica em PC, solúvel em clorofórmio (Figura 1), observou-se que além do pico do grupo carbonila do PC, que encontra-se em torno de 1770 cm^{-1} ; também foi observado o pico da carbonila de PET (que não é solúvel em clorofórmio) na frequência de 1720 cm^{-1} , o qual é indicativo da ocorrência da reação de transesterificação. Os autores concluíram que há produção progressiva de

copolímeros com o aumento do tempo de reação resultando em maior quantidade de cada componente na outra fase.

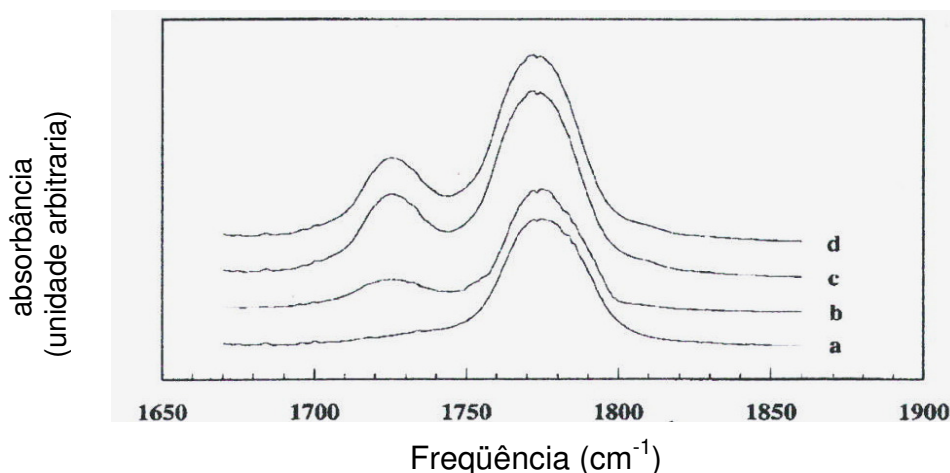


Figura 1. Espectro de FT-IR, na região entre 1650 – 1900 cm^{-1} de PC puro (a) e da fração solúvel da mistura PET/PC, a diferentes tempos de residência (min), de 1,6 (b), 2,6 (c), 4 (d) [6]

Zhang e colaboradores [18] determinaram por NMR o grau da reação de transesterificação na mistura PET/PC (50/50), sem uso de catalisador. A Figura 2 apresenta a relação entre o grau de transesterificação e a temperatura de transição vítrea. Foi observado que com apenas 5% de reações de transesterificação foi suficiente para tornar o sistema miscível, com apenas uma única T_g .

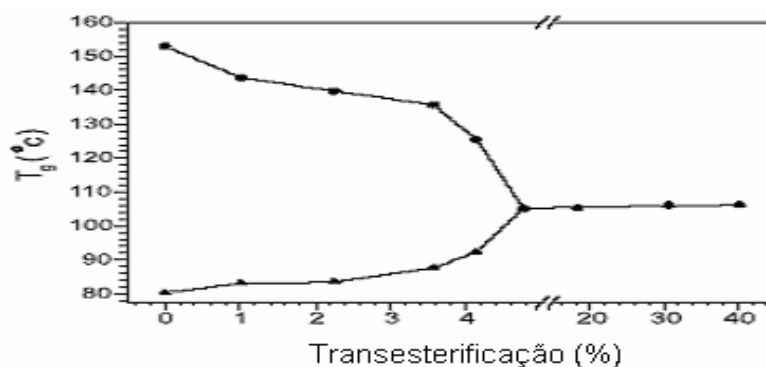


Figura 2. Temperatura de transição vítrea da mistura PET/PC (50/50) vs grau de reação de transesterificação. (●) fase rica em PC; (▲) fase rica em PET [18]

Montaudo e colaboradores [42] apresentaram em seu trabalho os mecanismos das reações de transesterificação utilizando a técnica de NMR (Figura 3).

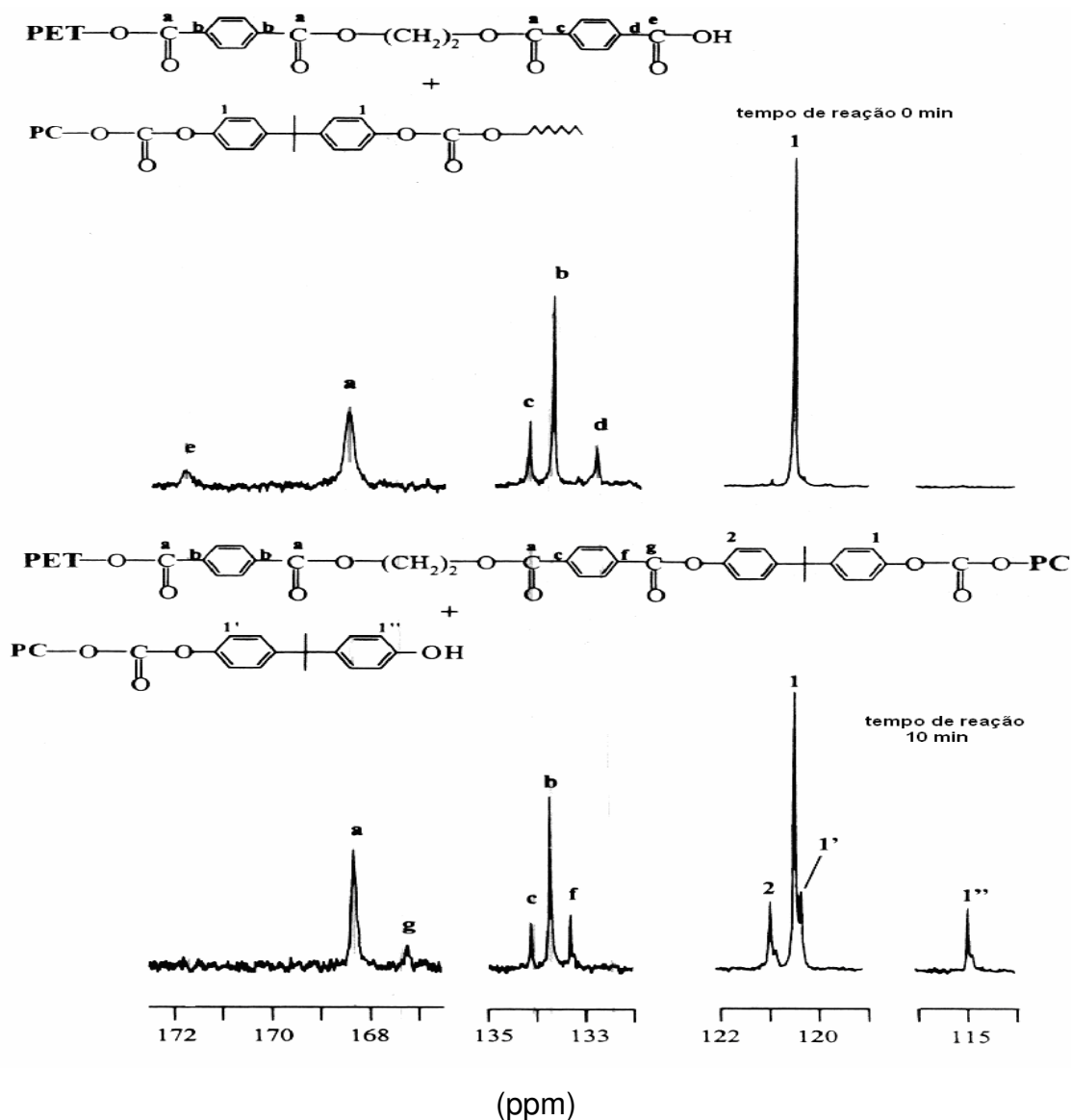


Figura 3. Espectro de NMR de ^{13}C de mistura não catalisada PET/PC (50/50) [42]

Na Figura acima é apresentado o espectro de NMR da mistura PET/PC (50/50), sem catalisador, preparada em câmara de mistura, a 270°C , em tempos de reação de 0 a 10 minutos. O desaparecimento dos picos **e** e **d**; além do aparecimento de novos picos, **g** e **f**, a 167 e 133 ppm, respectivamente, após 10 min; correspondem à carbonila e ao carbono quaternário das unidades de tereftalato aromático, gerados devido à reação de transesterificação e constituem o vínculo entre as unidades de PET e PC no copolímero.

b) Propriedade térmica

Um dos critérios mais utilizados para avaliar a miscibilidade em misturas poliméricas é a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), através de calorimetria de varredura diferencial (DSC), análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), etc. Quando os polímeros têm T_g muito diferentes, este parâmetro térmico é muito útil e prático, por isso é bastante usado para o estudo de misturas em geral.

No trabalho de Reinsch e colaboradores [31] foram preparadas misturas de PET/PC, sem catalisador, em ampla faixa de composição, caracterizadas por DSC. Baseado nos valores de T_g , (Tabela 1), os autores concluíram que as misturas são parcialmente miscíveis. A T_g do PET na mistura foi considerada ligeiramente maior quando comparada a do PET puro, enquanto a T_g do PC foi menor a que a do PC puro. A possível explicação, segundo os pesquisadores, é que o PC rígido contribui para o aumento da T_g do PET, através da presença dos domínios rígidos, que inibem o movimento das cadeias do PET. Por sua vez, o decréscimo da T_g do PC foi de maior magnitude do que o aumento da T_g do PET nas misturas. Uma explicação para este fenômeno seria que o PET plastificou efetivamente o PC na interface. Alternativamente, é possível que reações de transesterificação, tenham ocorrido durante o processamento [6, 23, 25, 26, 31, 39].

Tabela 1. Temperatura de transição vítrea, T_g , de misturas PET/PC [31]

Amostra	$T_{g\text{ PET}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{g\text{ PC}} (^{\circ}\text{C})$
PET	75±1	---
PET modificado	75±1	---
PET/PC (80/20)	77±1	140±1
PET/PC (60/40)	76±1	141±2
PET/PC (40/60)	76±1	140±1
PET/PC (20/80)	76±1	143±1
PC	---	145±2

PET modificado = PET com a presença de antioxidantes

Em outro estudo, Garcia e colaboradores [6] observaram a miscibilidade parcial da mistura PET/PC (70/30). A mistura foi preparada em extrusora co-rotacional, a 300°C, a diversos tempos de residência. Na Figura 4, pode-se observar que com o aumento do tempo de residência, os valores da T_g da mistura se aproximavam ligeiramente em virtude das reações de troca.

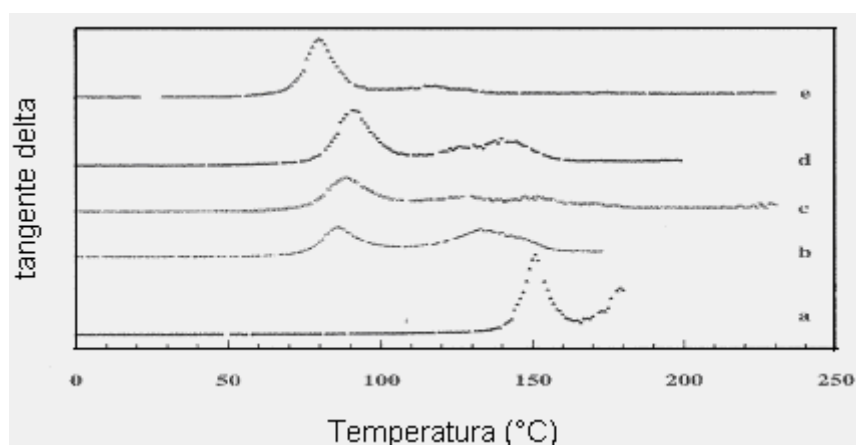


Figura 4. Tangente *delta* vs temperatura da mistura PET/PC (70/30) a diferentes tempos de residência em minutos: PC puro (a), PET puro (e), tempos da mistura de 1,6 (b), 2,6 (c), e 4,0 (d) [6]

Outro grupo de pesquisadores [1, 23, 26, 32, 33, 38] observou comparativamente o comportamento dos diferentes catalisadores utilizados na síntese do PET presentes como resíduo catalítico. Marchese e colaboradores [38], estudaram a mistura reativa PET/PC (50/50), feita em laboratório, em câmara de mistura, a 270 °C, 30 rpm. Para o melhor entendimento do mecanismo de reação e do comportamento do catalisador, foi verificado o efeito da mudança do comprimento dos blocos de PET nos copolímeros gerados durante a mistura, que é dependente do tipo de catalisador e do tempo de mistura. A Tabela 2 apresenta as massas molares calculadas a partir do resultado de viscosidade intrínseca dos blocos de PET, obtidos por degradação seletiva. Os dados de T_g referem-se aos valores das fases de PET e PC, quando os copolímeros apresentaram duas temperaturas de transição vítrea diferente, e a T_{gsp} , ou fase simples, quando o copolímero é caracterizado pela presença de uma só fase. Em função do tamanho do bloco do PET, foi possível prever se a mistura era miscível ou imiscível, os blocos com

massa molar acima de 8000 formaram mistura imiscível, pois foram capazes de reorganizar-se em domínios ordenados, gerando uma separação de fases e conseqüentemente a imiscibilidade da mistura; os blocos de PET com massa molar em torno de 2500 foram considerados como o limite máximo para a miscibilidade da mistura. Os copolímeros com blocos de massa molar menor que 1500, considerados de cadeia curta, impediram a cristalização do PET, conduzindo a copolímeros com uma única T_g .

Tabela 2. Amostras analisadas e suas características [38]

Amostra- tempo de mistura (min)	M_n blocos de PET	T_g fase PET (°C)	T_g fase PC (°C) (2ª-corrida)	$T_{g\ sp}$ (°C)
Sm-10	8000	78	138	-
Eu-10	10100	77	140	-
Ce-10	13000	76	137	-
Er-10	9700	74	142	-
Tb-10	8600	74	139	-
Eu-10	2300	-	-	90
Sm-20	2700	-	-	92
<i>Sm-30</i>	1500	-	-	92

Uma confirmação do resultado anterior foi encontrada em outro estudo [1]. Na Figura 5 pode-se observar o decréscimo da viscosidade dos blocos de PET com o tempo de reação, com os diferentes catalisadores. Observou-se que a viscosidade do PET sintetizado com o catalisador de térbio, praticamente não mudou após 60 minutos de processamento, confirmando a pouca eficiência deste catalisador na velocidade da reação de troca. O catalisador à base de titânio é o mais eficiente na obtenção de copolímeros com uma única T_g . As misturas estudadas caracterizaram-se pela presença de uma só fase amorfa, quando os blocos são inferiores a 30 unidades monoméricas, indicando que o comprimento dos blocos tem uma forte influência na capacidade de cristalização do PET. Uma outra observação foi que os catalisadores do grupo dos lantanídeos não apresentaram descoloração na mistura

e o comprimento dos blocos do copolímero pode ser facilmente controlado [1, 23, 33].

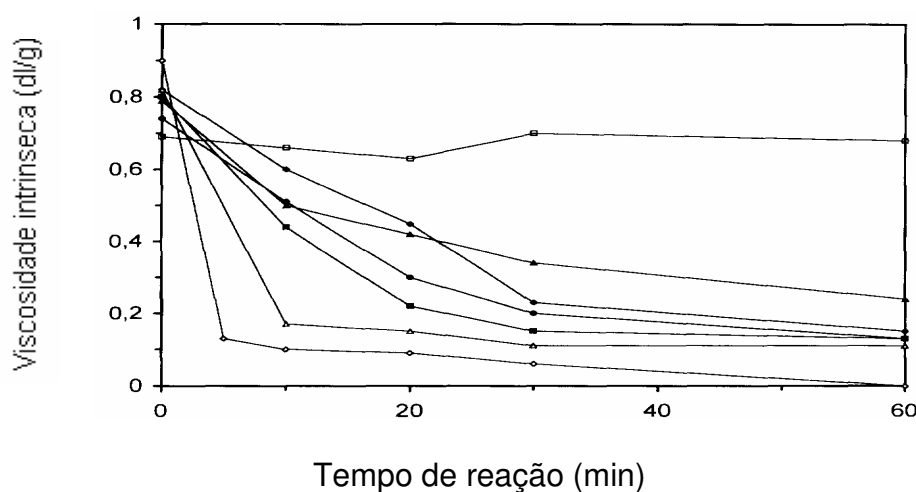


Figura 5. Viscosidade intrínseca dos blocos do PET, após degradação seletiva, em função do tempo de reação e de diferentes catalisadores (■, Sm; ◆, Ce; ▲, Er; □, Tb; ◇, Ti; Δ, Ca/Sb; ●, Eu) [1]

A pesquisa bibliográfica sobre misturas de PET/PC revelou que os autores, além de verificarem o efeito sobre a T_g dos homopolímeros, estudaram a ação do catalisador residual e do tempo de mistura sobre as propriedades térmicas do PET, tais como temperatura de cristalização no aquecimento e resfriamento, respectivamente, T_{ch} e T_{cc} , além da temperatura de fusão, T_m . Nos artigos encontrados sobre mistura não catalisada, utilizando PET e PC comerciais, onde o tipo de catalisador não foi determinado, observou-se a miscibilidade parcial do sistema pela presença de duas $T_{g's}$ [6, 26, 31, 41].

Marchese e colaboradores [26] fizeram um estudo da influência da atividade de catalisadores de titânio e à base de metais do grupo dos lantanídeos nas reações de transesterificação em mistura de PET/PC (50/50). Pode-se observar na Figura 6 (a) que na presença de catalisador de titânio, os picos de cristalização e de fusão do PET, tendem a desaparecer com o aumento do tempo de processamento. Resultado similar foi encontrado para os catalisadores de samário, érbio, céreo e eutério (Figura 6(b)). Porém, com o catalisador de térbio não se observou este efeito.

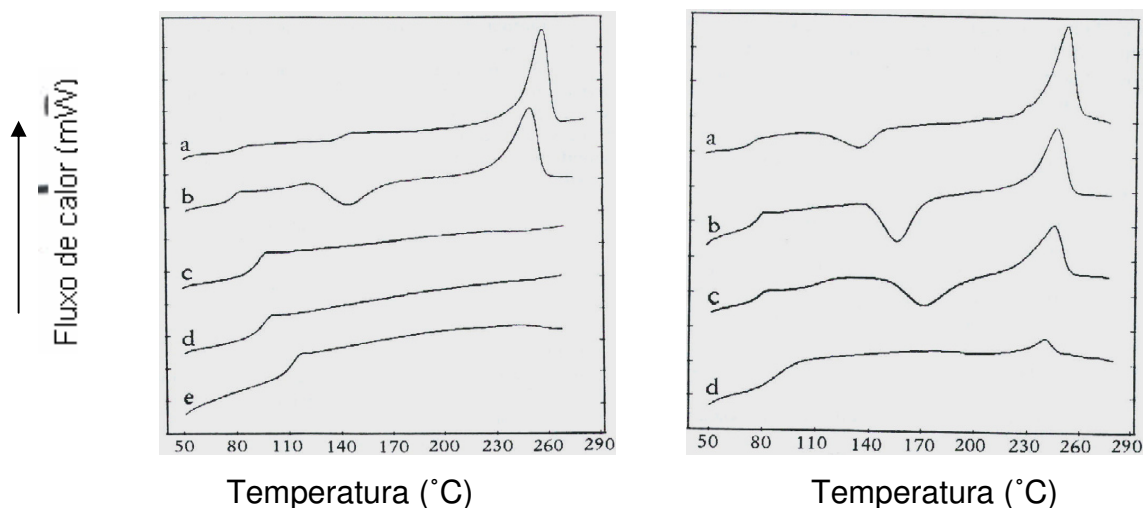


Figura 6 (a)

Curvas calorimétricas de DSC da mistura PET/PC (50/50) a) Ti-5, b) Ti-10 c) Ti-20, d) Ti-30, e) Ti-60 [26]

Figura 6 (b)

Curvas calorimétricas de DSC da mistura PET/PC (50/50) a) Er-10, b) Er-20, c) Er-30, d) Er-60 [26]

Reinsch e colaboradores [31] estudaram o efeito da temperatura e do tempo de processamento, na velocidade de cristalização. Os pesquisadores concluíram que quanto maior a temperatura e o tempo de processamento da mistura, menor é a capacidade de cristalização do PET (Figura 7), em função do maior grau de reações de troca ocorridas no processamento.

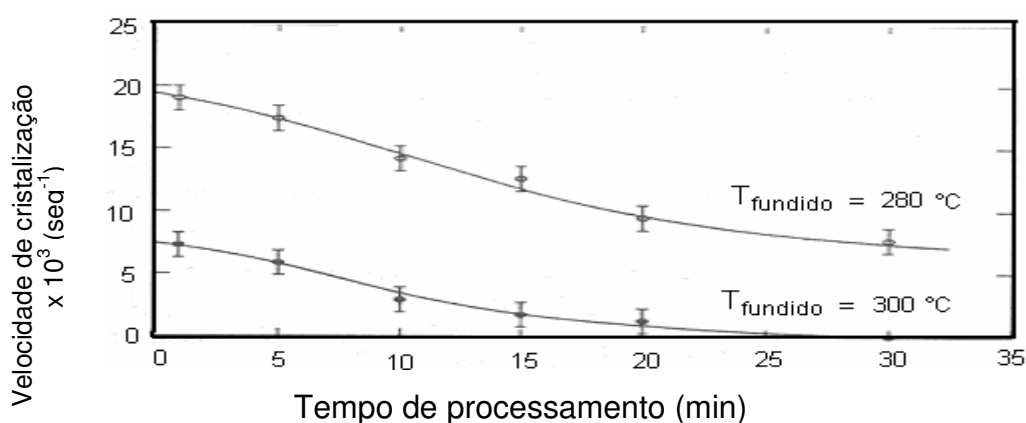


Figura 7. Velocidade da cristalização do PET em misturas de PET/PC (60/40) em função da temperatura e do tempo de processamento [31]

A Figura 8 apresenta a velocidade de cristalização do PET a 220°C, em função do teor de PC. A velocidade de cristalização apresentou um ponto máximo com 40%

de PC, provavelmente devido ao efeito de nucleação na interface dos domínios de PET e PC. Como conclusão, o grau de cristalinidade do PET nas misturas de PET/PC é diminuído em altos teores de PC.

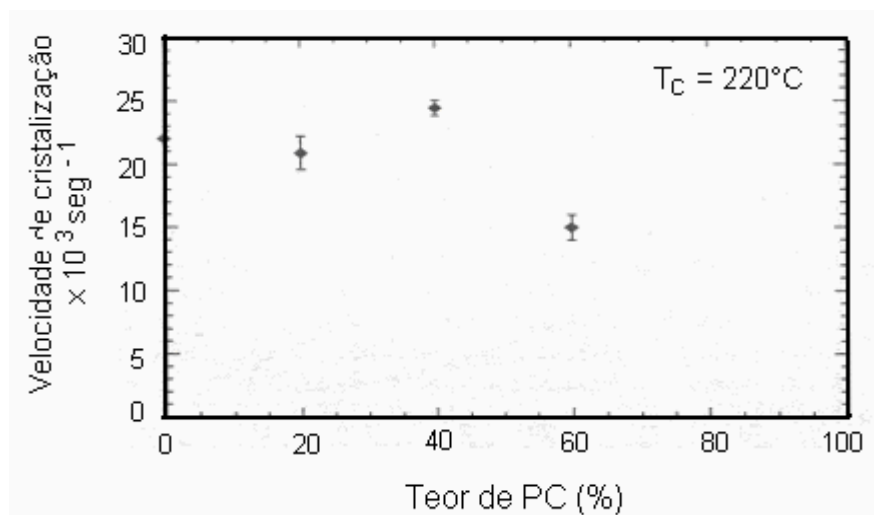


Figura 8. Velocidade de cristalização do PET na mistura de PET/PC, em função do teor de PC [31]

c) Morfologia

A mistura de dois polímeros usualmente resulta em um sistema heterogêneo (presença de duas fases) e as mudanças na microestrutura podem acontecer devido às variáveis como razão de viscosidade, massa molar, razão de elasticidade, tensão interfacial, taxas de cisalhamento, tempo de mistura, adotando diferentes tipos de morfologia: co-continua e morfologia dispersa [44].

A pesquisa bibliográfica revelou que a caracterização morfológica desta mistura é pouco utilizada. O estudo se concentra na mudança morfológica da mistura em função do tempo de reação [6, 40], da composição [19], do mecanismo de formação e do crescimento dos cristais do PET no copolímero PET/PC formado durante o processamento [45].

No trabalho de Garcia e colaboradores [6], sobre mistura parcialmente miscível de PET/PC, foi apresentada a análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM) da amostra fraturada criogenicamente. Pode-se observar na Figura 9 que a estrutura

morfológica da mistura é função do tempo de residência na extrusora. No menor tempo (2,6 min), observou-se uma distribuição ampla da fase dispersa (PC) com vazios com dimensão de 5 μm de comprimento. Em tempo de residência superior (2,6 min), verificou-se que as partículas do PC estavam muito mais dispersas, numa faixa de 0,1-0,4 μm , mostrando o efeito compatibilizante das reações de transesterificação. No maior tempo de residência (4 min), as partículas do PC sofreram coalescência com a presença de vazios com comprimentos de 0,1-0,8 μm .

Mendes e colaboradores [46, 47] encontraram na mistura não catalisada de PET/PC (50/50), feita em câmara de mistura por 10 minutos, a formação de uma fase contínua e outra dispersa, indicando a separação de fases, porém a fase dispersa se encontrou bem aderida à matriz devido à reação de troca promovida durante o processamento.

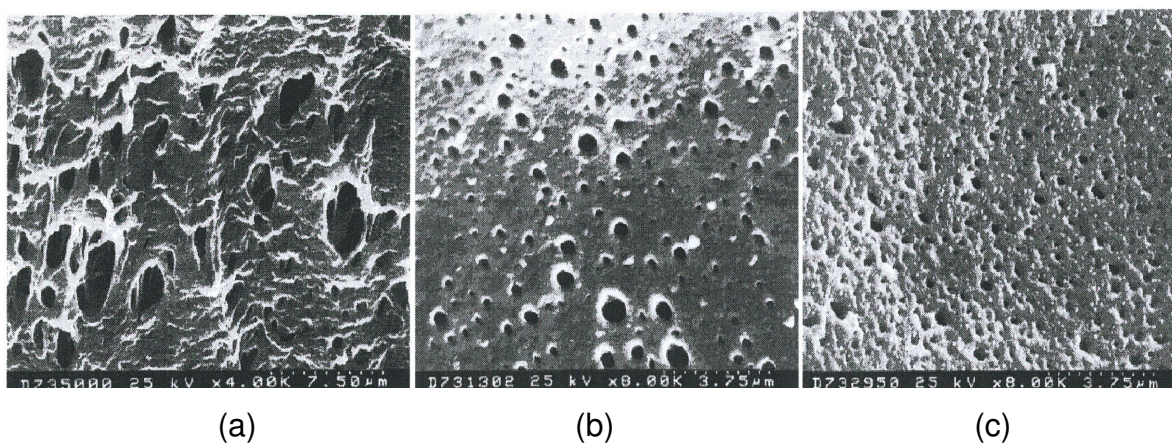


Figura 9. Micrografias de SEM de amostras da mistura PET/PC (70/30), fraturadas criogenicamente obtidas em tempos de residência (min) de (a) 1,6, (b) 2,6, e (c) 4,0 [6]

d) Propriedade mecânica

Grande parte dos trabalhos no período pesquisado (1994-2006) não apresentou resultados referentes às propriedades mecânicas.

García e colaboradores [6] estudaram a mistura PET/PC (70/30), sem catalisador, visando observar o efeito da velocidade de rotação do parafuso (tempo de residência) sobre as reações de troca. As propriedades mecânicas analisadas foram tensão e resistência ao impacto. Na Figura 10 são mostrados a resistência ao impacto e a resistência à ruptura dos produtos de reação em função do tempo de residência. Pode-se observar que as propriedades de impacto são baixas, a baixos tempos de residência, mostrando um máximo a aproximadamente 2,6 minutos, assim como na curva de resistência à ruptura. O decaimento das curvas em ambas propriedades após esse tempo foi atribuído à degradação do PET. Os autores verificaram também que o módulo de Young e a resistência no ponto de escoamento não tiveram uma mudança significativa com o tempo de residência na extrusora e se mantiveram em $2,28 \pm 0,06$ GPa e 56 ± 1 MPa, respectivamente. Esses valores foram ligeiramente superiores aos do PET (2,18 GPa e 54 MPa, respectivamente). A deformação à ruptura da mistura foi de $240 \pm 16\%$ e $171 \pm 4\%$ nos tempos de residência de 2,6 e 4 min, respectivamente. Valores inferiores ao PET ($357 \pm 4\%$) foram devidos à degradação do PET pelo decréscimo do peso molecular.

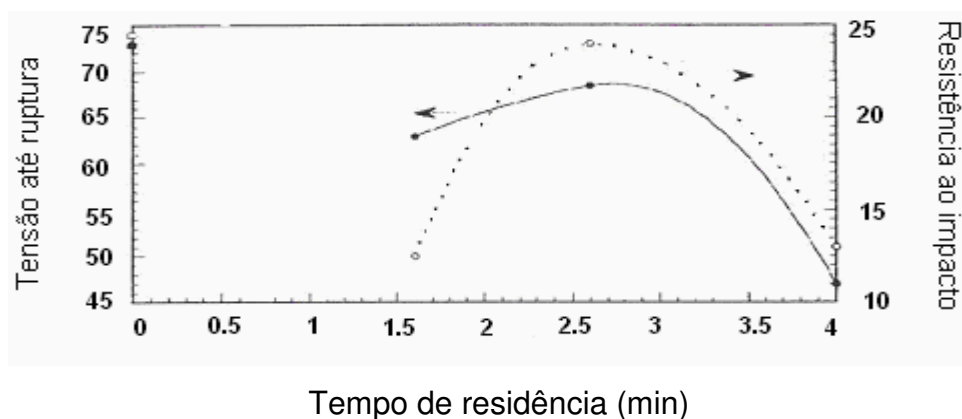


Figura 10. Curvas de tensão até a ruptura (●), e de resistência ao impacto Izod (○) da mistura PET/PC vs tempo de residência. No eixo vertical (□, ■) corresponde ao valor das propriedades do PET [6]

Robinson e colaboradores [48] estudaram a obtenção de fibras de misturas PET/PC a diferentes temperaturas e taxas de deformação, utilizando um reômetro elongacional. Observaram que a influência da temperatura é mais significativa do que das taxas de deformação nas propriedades mecânicas. Em menor temperatura

foram obtidas fibras com melhores propriedades mecânicas, devido à maior facilidade de cristalização induzida.

e) Propriedade reológica

Foi encontrado um único trabalho relatando o comportamento do índice de fluidez no estado fundido (MFI) da mistura de PET/PC.

Garcia e colaboradores [6] variaram o tempo de residência no processamento da mistura PET/PC (70/30) e mediram o seu efeito sobre o índice de fluidez no estado fundido (Tabelas 3 e 4). Pode-se observar (Tabela 3) que o MFI aumenta com o tempo de residência na extrusora, indicando degradação. Considerando os dados da Tabela 4, observa-se que o PET sofre degradação térmica e mecânica durante o processamento enquanto o PC é muito mais estável. O aumento do MFI se dá principalmente pelo decréscimo no peso molecular do PET.

Tabela 3. Índice de fluidez (MFI)
Misturas de PET/PC (70/30) [6]

RT (min)	MFI (g/10 min)
1,6	21,6 ± 0,2
2,6	25,4 ± 0,5
4,0	39 ± 2

Tabela 4. Índice de fluidez (MFI)
de cada um dos polímeros [6]

Tempo no cilindro do MFI	MFI _{PET} (g/10 min)	MFI _{PC} (g/10 min)
0	24,6 ± 0,5	15,4 ± 0,2
4	40,1 ± 0,5	16,9 ± 0,9
9	58,2 ± 2,0	19,9 ± 1,0

3.3.2 Mistura catalisada

Em geral, nessa mistura são usados catalisadores à base de titânio e de metais do grupo dos lantanídeos, que promovem o aumento da velocidade das reações de troca entre os homopolímeros. Existe a preocupação de se encontrar sistemas com

apenas uma Tg, porém nem todos os catalisadores têm essa capacidade. Não há um estudo sistemático para elucidar o mecanismo de ação dos catalisadores na mistura.

Os copolímeros formados durante a mistura reativa através de reações de transesterificação atuam como compatibilizantes, embora os resíduos catalíticos no PET comercial (acetato de cálcio e trióxido de antimônio) foram considerados ineficientes para promover rápidas reações de troca na mistura de PET/PC. Porém, quantidades residuais de tetrabutóxido de titânio usadas na síntese do PET podem induzir mais rapidamente a reação de transesterificação na mistura no estado fundido; não se tem um controle da estrutura química dos produtos resultantes e pode ocorrer severa degradação e efeitos de descoloração [35].

O uso de catalisadores promotores de reações de transesterificação é necessário para obter maior velocidade de reação [43, 49]. Por isso, para aumentar a atividade catalítica das reações de troca, foram adicionados à mistura catalisadores como terceiro componente, dispersos mecanicamente sobre o PET ou PC comercial antes do processamento, resultando no aumento da atividade catalítica em promover as reações de troca, quando comparado com os resíduos catalíticos oriundos da síntese do PET.

Há trabalhos que utilizam um concentrado (*masterbatch*) de PET, PC e catalisador, possibilitando a produção de copolímeros em bloco de PET/PC, diretamente pelo processo de extrusão, a 275°C, por cerca de 1 minuto. Dessa maneira há maior intensidade de mistura entre os componentes, além da taxa de cisalhamento elevada, comparável à desenvolvida em câmara de mistura [34, 35, 36]. Outro tipo de catalisador estudado recentemente na mistura de PET/PC foi o acetil-acetonato de cobalto (II e III), que promoveram melhora na miscibilidade da mistura PET/PC (50/50), utilizando câmara de mistura no processamento [46].

a) Grau de transesterificação

Semelhante ao observado para misturas sem catalisador, não há preocupação dos pesquisadores em quantificar este parâmetro.

No estudo de mistura de PET/PC (50/50) utilizando o tetrabutóxido de titânio como catalisador, observou-se por espectrometria de massa, a formação progressiva de novas estruturas químicas, devido ao aumento da intensidade dos picos característicos de ambos os polímeros, confirmando-se a existência das reações de transesterificação [48].

Em outros estudos, encontrou-se que os catalisadores do grupo dos lantanídeos, oferecem maior eficiência quando são misturados em forma de *masterbatch* aos homopolímeros para a posterior preparação da mistura, do que quando estão presentes como catalisadores residuais [34, 35].

b) Propriedade térmica

Ignatov e colaboradores [35] realizaram um estudo do efeito da concentração do catalisador acetil-acetonato de samário, na mistura de PET/PC (50/50), por extrusão, a 275°C com um minuto de tempo de residência, e concentrações de 0,015, 0,03 e 0,09 %, em peso do catalisador. Na Figura 11 observa-se que a baixas concentrações de catalisador a mistura apresenta duas $T_{g's}$, além do produto apresentar opacidade. Além disso na concentração de 0,03%, o produto possui duas $T_{g's}$ e é transparente. Há somente uma só T_g em concentrações superiores a 0,045% de catalisador. Na Tabela 5, são apresentadas algumas características térmicas da mistura. Os resultados mostraram que a presença do catalisador produz um material com T_g em torno de 109°C e com baixo nível de cristalinidade no PET (produto transparente).

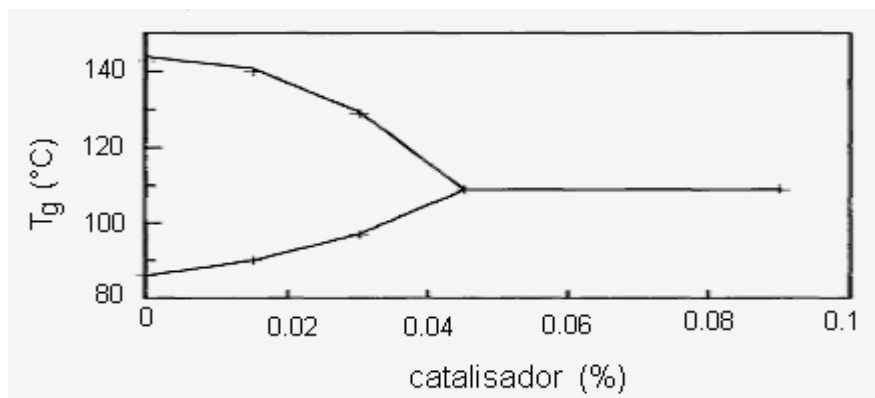


Figura 11. Dependência dos valores da T_g a diferentes concentrações de catalisador [35]

Tabela 5. Propriedades térmicas dos homopolímeros e de mistura de PET/PC (50/50) [35]

Material	DMTA		DSC	
	T_g (I) (° C)	T_g (II) (° C)	T_c (ΔH_c) (° C) (Jg^{-1})	T_m (ΔH_m) (° C) (Jg^{-1})
PET	84	--	135 (-19,73)	250 (20,81)
PC	--	155	--	--
PET/PC sem catalisador	86	143	144 (-13,29)	249 (19,93)
PET/PC com catalisador	109	não observado	183 (-7,13)	232 (6,93)

Em outro artigo, Ignatov e colaboradores [34] verificaram a influência do catalisador de $Sm (Acac)_3$ na T_g da mistura PET/PC. A Figura 12 mostra a variação da T_g com a composição da mistura. Foi verificado que independentemente da concentração de PC, a presença do catalisador induz a formação de um material com apenas uma T_g , e que quanto maior for o teor de PC, maior será a T_g da mistura.

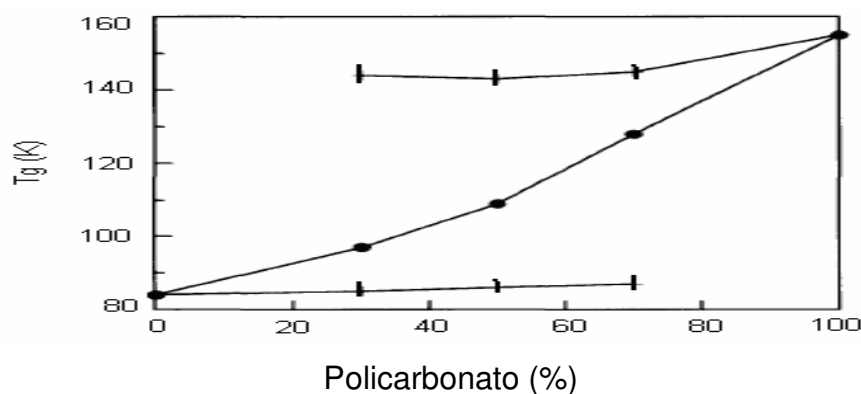


Figura 12. Influencia do catalisador de samário na T_g da mistura PET/PC sem catalisador (+); com 0,045 % de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ (●) [34]

Kong e colaboradores [7] estudaram comparativamente a miscibilidade da mistura de PET/PC, sem e com catalisador de acetil-acetonato de lantânio (0,075 %), preparada em extrusora monorosca em temperaturas entre 295-305°C, sendo o catalisador mecanicamente disperso no granulado de PC. Na Figura 13 pode-se observar que na mistura sem catalisador, há duas $T_{g,s}$, independente da composição. Para a mistura catalisada, a T_g do PET está ligeiramente maior do que a do PET puro e também aumenta devido ao conteúdo do PC. A T_g do PC decresce com o aumento do PC na mistura. Isto indica claramente que a mistura preparada sem catalisador é imiscível, enquanto à catalisada apresenta miscibilidade parcial.

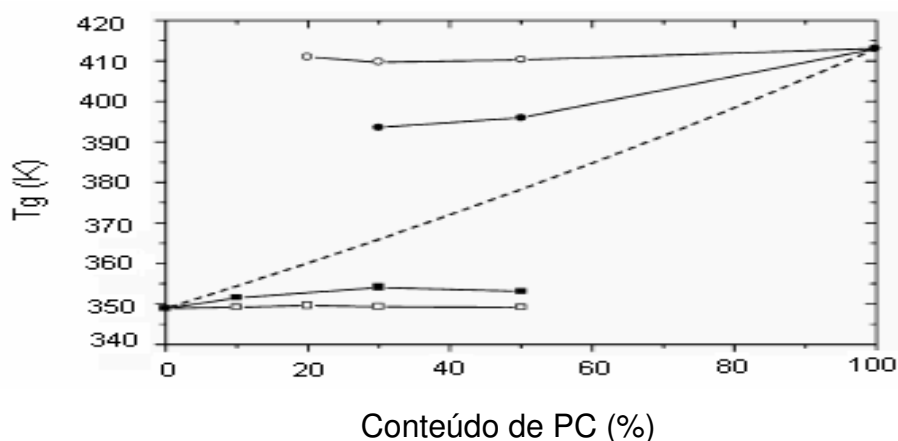


Figura 13. Efeito do catalisador na T_g da mistura PET/PC em diferentes composições: a linha pontilhada a T_g foi calculada pela equação de Fox; -■- T_g do PET com catalisador; -●- T_g do PC com catalisador; -□- T_g do PET sem catalisador; -○- T_g do PC sem catalisador [7]

Mendes e colaboradores [46, 47] obtiveram misturas completamente miscíveis na presença de catalisadores de acetil-acetonato de cobalto (II e III), em mistura PET/PC (50/50) preparada em câmara de mistura, a 270°C, 60 rpm, 10 minutos, como pode ser observado através da análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC) (Figura 14). Os autores concluíram que, os catalisadores de cobalto foram eficientes na obtenção de misturas de PET/PC com uma T_g . Os valores são próximos à T_g calculada pela equação de Fox (99°C).

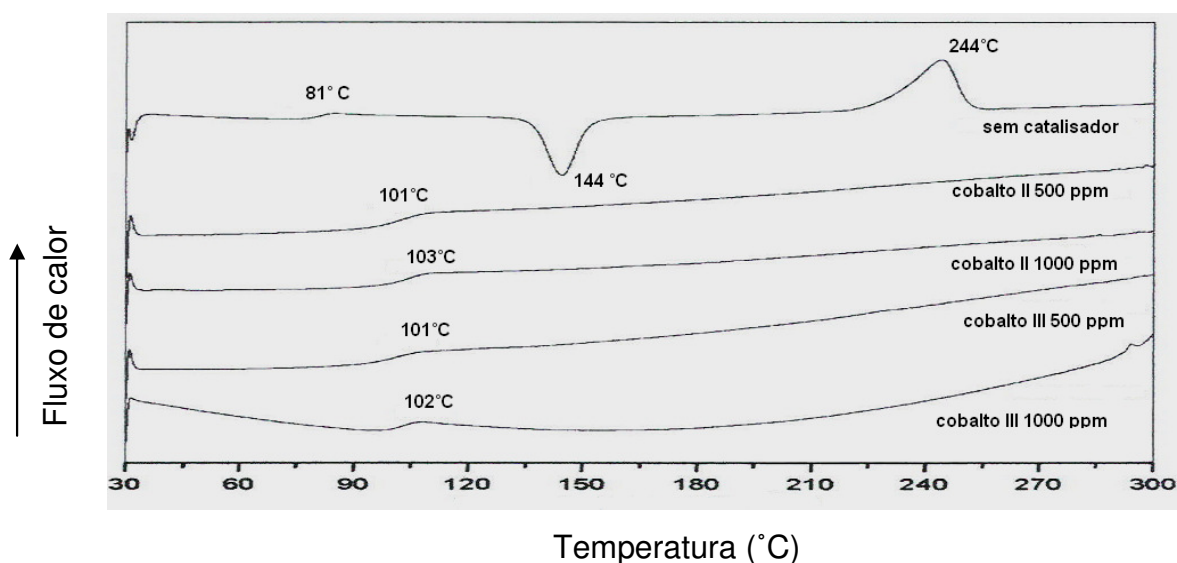


Figura 14. DSC das misturas não catalisadas e catalisadas de PET/PC 50/50 [46]

c) Morfologia

Poucos artigos relatam os resultados da morfologia da mistura PET/PC. Em seu estudo, Kong e colaboradores [7] estudaram por microscopia eletrônica de varredura (SEM) a morfologia da mistura parcialmente miscível, preparada sem catalisador (Figura 15) e com catalisador (Figura 16). As misturas apresentam uma estrutura binária, em que a composição 50/50 apresenta uma morfologia co-contínua. Na composição com menor teor de PC, as partículas esféricas do PC estão distribuídas uniformemente na matriz do PET. O tamanho das partículas do PC diminui de 3-5 μm aproximadamente na mistura 70/30 e a 1-2 μm na misturas 90/10, isto significa, que à medida que diminui o teor de PC na mistura, o tamanho das partículas do PC, presentes como fase dispersa também diminui. Para as

misturas preparadas com catalisador, pode-se observar na Figura 16 que a mistura 50/50 apresenta uma morfologia co-contínua e a tendência é similar para as composições 70/30 a 90/10, onde pequenas partículas do PC estão inseridas na matriz do PET. As partículas do PC são significativamente menores que as observadas nas misturas preparadas sem catalisador. O tamanho das partículas estão em dimensões de sub-micron e muito mais dispersas. Através de SEM e com os resultados de DSC, verifica-se que as misturas preparadas sem catalisador são completamente imiscíveis, apresentando duas estruturas de fase, enquanto as misturas preparadas com catalisador apresentam miscibilidade parcial devido à presença de fases muito menores.

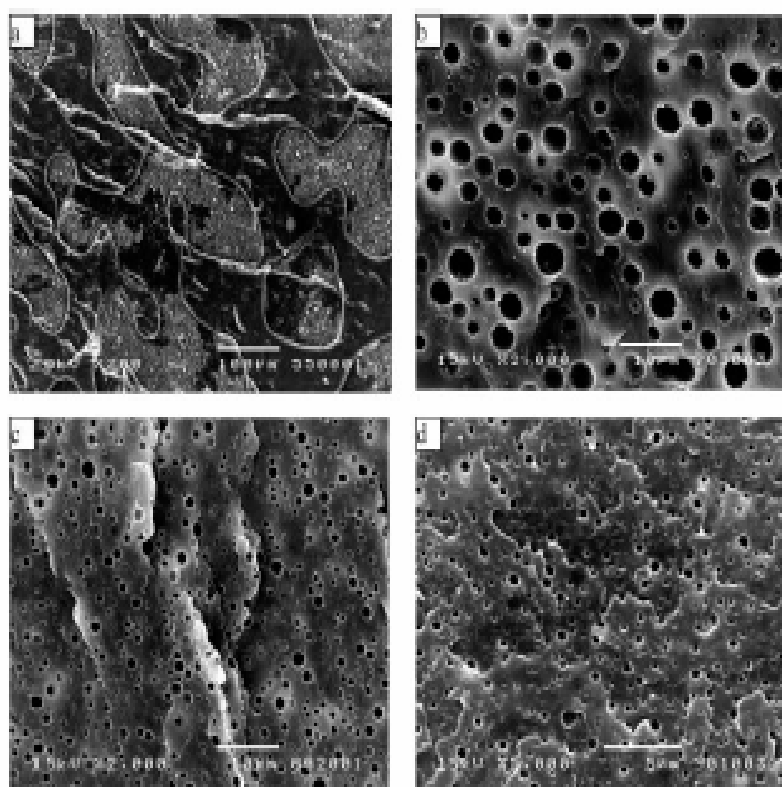


Figura 15. Micrografias de SEM da superfície crio-fraturada da mistura PET/PC, sem catalisador (a)PET50/PC50; (b) PET70/PC30; (c) PET80/PC20; (d)PET90/PC10 [7]

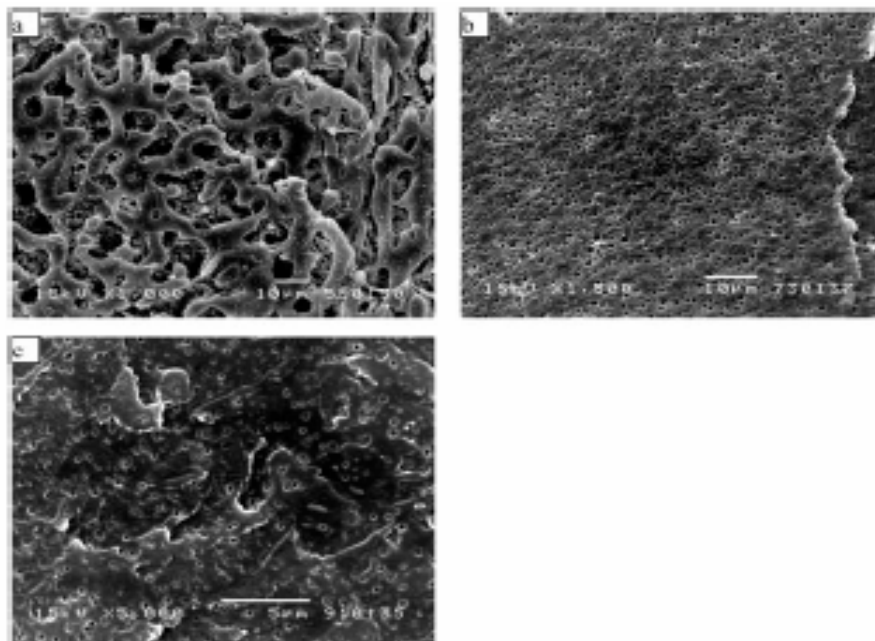


Figura 16. Micrografias de SEM da superfície crio-fraturada da mistura PET/PC, com catalisador (a)PET50/PC50; (b) PET70/PC30; (c) PET90/PC10 [7]

Giornes e colaboradores [46, 47] realizaram o mesmo estudo morfológico da mistura PET/PC (50/50) com e sem catalisadores de cobalto, obtendo micrografias similares ao trabalho de Kong e colaboradores [7].

d) Propriedade mecânica

Poucos trabalhos foram encontrados sobre propriedades mecânicas da mistura PET/PC catalisada. No trabalho de Kong e colaboradores [7] foram analisadas as propriedades mecânicas das misturas PET/PC sem e com catalisador mostradas na Tabela 6. Pode ser observado que o módulo elástico aumenta progressivamente com o teor de PC nas misturas catalisadas e diminui nas misturas não catalisadas. Nos dois tipos de misturas o alongamento na ruptura diminui gradualmente com o aumento do teor de PC. A resistência ao impacto aumenta limitadamente com o aumento do teor do PC nos dois tipos de misturas.

Tabela 6. Propriedades mecânicas do PET e PC e de suas misturas [7]

Amostra	Módulo de Young (GPa)	Resistência à ruptura (MPa)	Alongamento à ruptura (%)	Resistência ao impacto (MJm⁻²)
PC	1,10±0,01	50,09±3,0	91±16	0,89±0,26
PET 50 catalisado	1,39±0,01	46,4±4,8	174±53	0,51±0,13
PET 70 catalisado	1,42±0,01	59,4±3,5	389±24	0,33±0,08
PET 90 catalisado	1,40±0,02	57,6±3,9	477±32	0,36±0,07
PET 50 sem catalisador	1,18±0,02	45,2±1,5	164±12	0,44±0,09
PET 70 sem catalisador	1,19±0,01	47,1±3,0	288±27	0,36±0,08
PET 90 sem catalisador	1,23±0,02	54,9±4,3	460±37	0,36±0,39
PET	1,29±0,04	52,3±5,2	498±50	0,34±0,04

e) Propriedade reológica

O estudo reológico da mistura PET/PC está reduzido a análise de índice de fluidez no estado fundido (MFI). Com o objetivo de examinar a processabilidade da mistura de PET/PC (50/50), catalisada com acetil-acetonato de samário ($\text{Sm}(\text{Acac})_3$), Ignatov e colaboradores [35] introduziram um estabilizante na mistura (ultranox 626 e Irganox 1010) em quantidades de 0,3%. As misturas foram extrudadas a 250°C e 100 rpm. Na Figura 17 pode-se observar que o decréscimo da viscosidade intrínseca foi insignificante nas amostras catalisadas, revelando boa estabilidade térmica. Embora as amostras não estabilizadas apresentem-se estáveis a 250°C (Figura 17a), o valor do índice de fluidez (MFI) aumentou acentuadamente após 15 minutos de aquecimento a 270°C, o que indica a presença das reações de troca e também um processo de degradação. Para as amostras estabilizadas, este efeito foi observado somente a 290°C, e não foi tão significativo (Figura 17b).

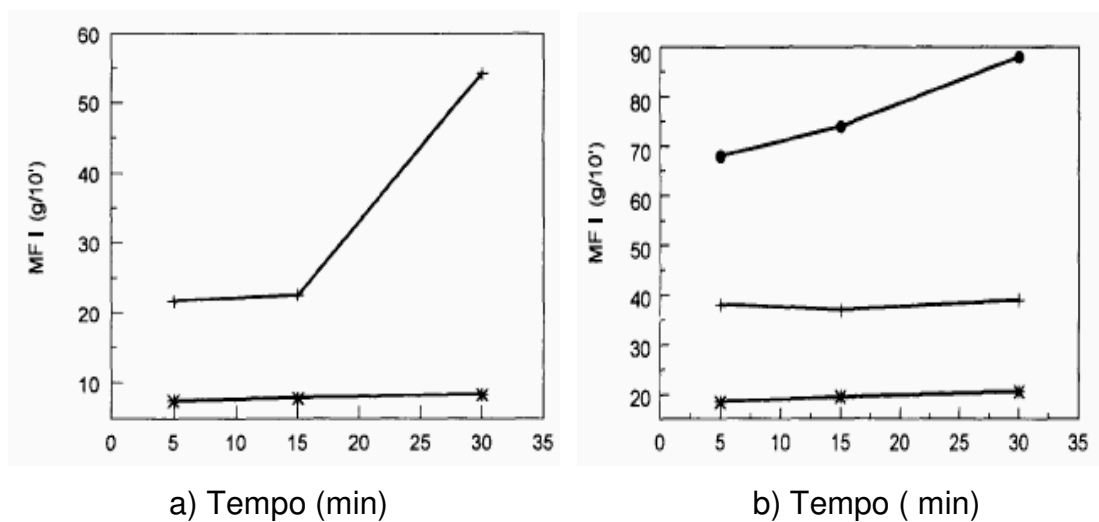


Figura 17. Resultados de MFI das misturas de PET/PC a 250 C (*), 270 C (+), e 290 C (●) obtidas na presença de 0,045 % de Sm (Acac)₃ sem estabilizante (a) e estabilizado com Ultrinox 626 Irganox 1010(b) [35]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As etapas da parte experimental deste trabalho estão descritas nos itens a seguir.

4.1 MATERIAIS

- ✚ O poli(tereftalato de etileno) (PET), sob a forma granulada, tipo grau garrafa foi fornecido pelo Gruppo Mossi&Ghisolfi, Minas Gerais-Brasil, usado como recebido.
- ✚ Os dois tipos de policarbonatos (PC) foram fornecidos pela GE Plastics, São Paulo-Brasil, usados como recebidos.

A Tabela 7, apresenta as principais características dos polímeros fornecidos pelo fabricante [50, 51].

Tabela 7. Propriedades do PET, PC1 e PC2

PROPRIEDADE	PET (A80W)	PC1 (Lexan 153)	PC2 (Lexan 101R)
Viscosidade intrínseca (ASTM D 4603) (dl.g ⁻¹)	0.8±0.2	-	-
Melt Flow Index (ASTM D 1238) (g/10 min.)	-	2.5	7.0
Densidade (ASTM D 792) (g.cm ⁻¹)	-	1.2	1.2
Ponto de fusão (°C)	240	-	-
Umidade (% m/m)	<0.4	0.02	0.02

- ✚ Catalisador comercial de acetilacetonato de cobalto II- Procedência: J.T. Baker chemical CO.
- ✚ Etanol absoluto - Procedência: Vetec
- ✚ Tetracloroetano – Procedência: Aldrich Chemical Company INC

- ✚ 1,1,1,3,3,3-hexaflúor-2-isopropanol (HFIP)-Prosedência: Nihon Ita Glass, Japão.

4.2 EQUIPAMENTOS

Os seguintes equipamentos abaixo foram utilizados nesta Dissertação sendo eles localizados no ^aIMA/UFRJ, no ^bIPRJ/UERJ, no ^cIQ/UFRJ, no ^dINT.

- ✚ Extrusora de dupla rosca co-rotatória, Extrusão Brasil, modelo DCR 22, diâmetro da rosca: 22mm, L/D: 36 com configuração de parafuso alterável ^b;
- ✚ Plastômetro, modelo DINATESTES (Industria e Comercial TAA) ^b;
- ✚ Espectrômetro de NMR Varian, modelo Mercury 300 ^a;
- ✚ Equipamento de Absorção Atômica, Perkin Elmer modelo EDL power supply ^c
- ✚ Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Perkin-Elmer, modelo 1720-X com resolução 2cm^{-1} ^a;
- ✚ Calorímetro diferencial de varredura (DSC), Perkin-Elmer, modelo DSC-7 ^a;
- ✚ Balança Helmac HM 100;
- ✚ Prensa de bancada, Fred S. Carver Inc ^a;
- ✚ Injetora para corpos de prova, modelo RAY RAN ^a;
- ✚ Microscópio ótico, modelo THMS 600 acoplado com controlador de temperatura (Linkan) modelo TC 93 ^a;
- ✚ Cromatógrafo de permeação em gel Waters, modelo 510 (bomba Waters), equipado com detectores de índice de refração (Waters 410) e aquisição de dados em software Milenium versão 2.10 da Waters Associates Incorporated ^a;
- ✚ Difratorômetro de raios-X Rigaku modelo DMAX 2200 ^a;
- ✚ Espectrofotômetro fluorescência de raios-X Rigaku, modelo RIX 3100 ^a;
- ✚ Analisador termogravimétrico, Perkin Elmer, modelo TGA-7 ^a;
- ✚ Micrômetro ^a Peacock, sensibilidade de 0,01mm;

- ✚ Paquímetro ^a Mitutoyo Dial Calipers, sensibilidade de 0,01mm;
- ✚ Impact Tester, modelo 92T, TINIUS TOLSEN ^d;

4.3 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS POLIMÉRICAS

A seguir, serão descritas as etapas relativas à obtenção das misturas. Todos os materiais antes de serem processados foram secos em estufa, a 110°C, por 6 horas.

4.3.1 Preparação do concentrado (*masterbatch*)

A incorporação do catalisador nos polímeros sob a forma de concentrado é uma técnica utilizada como forma de obter uma maior homogeneidade, quando comparado ao método tradicional, onde o catalisador é disperso sob a forma de pó diretamente na mistura [40]. Foram preparados concentrados, tendo como base o PET e os policarbonatos, considerando as condições encontradas na literatura sobre o processamento desses homopolímeros [11,13,14,16,17, 27, 52]. Inicialmente, foi decidido preparar os concentrados com 1500 ppm de catalisador. Durante o processamento verificou-se que os policarbonatos eram extremamente degradados pela ação do catalisador. Para diminuir esse efeito degradativo, foi aumentada a massa de PC no concentrado. Assim como a rotação da extrusora, de maneira a diminuir o tempo de residência, visando conseguir obter um concentrado de PC com 1000ppm de catalisador. Para o concentrado de PET foi mantido o teor de catalisador de 1500ppm. Para facilitar a incorporação, o catalisador foi dissolvido em etanol e os homopolímeros foram impregnados com a solução resultante. Em seguida, o material impregnado foi seco a 120°C por 6 horas, em estufa com circulação de ar. Após esse tempo, observou-se que o fundo do vasilhame continha uma certa quantidade do pó.

As condições de processamento do concentrado foram determinadas a partir da extrusão dos homopolímeros, individualmente. Todos os concentrados foram preparados em extrusora de duplarosca co-rotatória, com diâmetro de rosca: 22mm, relação L/D: 36. A configuração do parafuso encontra-se na Figura 18. No quadro 1 estão listados os parâmetros para cada concentrado.

30-3034	ROSCA PASSO 30 x 30
30-3032	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3032	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3032	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3032	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3032	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3035	ROSCA PASSO 40 x 20
30-3034	ROSCA PASSO 30 x 30
30-3034	ROSCA PASSO 30 x 30
30-3034	ROSCA PASSO 30 x 30
30-3034	ROSCA PASSO 30 x 30
30-3034	ROSCA PASSO 30 x 30
30-3034	ROSCA PASSO 30 x 30
30-3033	ROSCA PASSO 40 x 40
30-3033	ROSCA PASSO 40 x 40
30-3033	ROSCA PASSO 40 x 40
30-4189	ROSCA SKT PASSO 40 x 40
30-4188	ROSCA SK PASSO 40 x 40
30-4188	ROSCA SK PASSO 40 x 40
30-303	ROSCA PASSO 20 x 40

Figura 18 - Configuração do parafuso possuindo apenas elementos de transporte

Quadro 1. Condições de processamento dos concentrados

Amostra	Temperatura (°C)						Temperatura da água de refrigeração (°C)	Rotação do parafuso (rpm)	Vácuo (mm Hg)	Amperagem do motor (A)
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6				
PET + catalisador	190	220	220	230	250	255	60	60	400	9-10
PC1 + catalisador	150	230	260	260	270	270	60	60	250	9,5-10
PC2 + catalisador	150	230	250	250	255	255	60	60	250	9-10

4.3.2 Preparação das misturas

As misturas PET/PC foram preparadas na proporção 80/20, com e sem catalisador de cobalto, sendo que as misturas catalisadas continham 500 ppm do referido catalisador. Foi mantida a configuração da extrusora, porém durante o processamento verificou-se a alta fluidez da massa no estado fundido, dificultando a obtenção de material no cabeçote da extrusora. Decidiu-se pela variação das condições de processamento, procurando a uniformidade de fluxo. As condições estabelecidas para o processamento dos homopolímeros e das misturas encontram-se listadas no Quadro 2. Conforme pode ser verificado, as misturas foram processadas nas mesmas condições do PET. Os policarbonatos não puderam ser processados nas condições estabelecidas para o PET e assim, por apresentarem diferentes massas molares, foram processados em condições distintas.

Quadro 2. Condições de processamento dos homopolímeros e das misturas

Amostra	Temperatura (°C)						Temperatura da água de refrigeração (°C)	Rotação do parafuso (r.p.m)	Vácuo (mm Hg)
	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6			
PET	190	220	220	230	250	255	60	150	400
PC1	220	260	270	275	280	280	60	150	250
PC2	150	230	250	250	255	255	60	150	250
PET/PC1 e PET/PC2 sem catalisador	190	220	220	230	250	255	60	150	50
PET/PC1 e PET/PC2 catalisador no PET	190	220	220	230	250	255	60	150	50
PET/PC1 e PET/PC2 catalisador no PC	190	220	220	230	250	255	60	150	50

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS HOMOPOLÍMEROS E DAS MISTURAS

Tanto os homopolímeros, quanto as misturas foram caracterizadas pelos seguintes ensaios: calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear, Absorção Atômica, cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), microscopia ótica (OM), difratometria de raios-x (WAXS), índice de fluidez (MFI), e propriedades de impacto.

4.4.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A análise de calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi feita em equipamento Perkin Elmer, modelo DSC-7. A amostra foi aquecida de 40 a 300°C, em uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio, sendo mantida nessa temperatura por 2 minutos, para eliminar a história térmica. Em seguida, foi resfriada até 40°C rapidamente. Um segundo aquecimento foi realizado até 300°C com taxa de aquecimento de 10°C/min (igual ao primeiro aquecimento) e posteriormente um segundo resfriamento foi realizado até 40°C, também a 10°C/min. A temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) foram medidas considerando as curvas do segundo aquecimento. As temperaturas de cristalização no aquecimento e no resfriamento, T_{ch} e T_{cc} , respectivamente, foram determinadas quando possível. As entalpias de cristalização (ΔH_c e ΔH_{cc}) e a de fusão (ΔH_m) foram usadas para o cálculo do grau de cristalinidade (X_c), levando-se em consideração a entalpia de fusão do PET 100% cristalino [53,54,55].

4.4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica dos homopolímeros e das misturas foi feita através da análise termogravimétrica (TGA), em equipamento Perkin-Elmer TGA-7, realizada em sob atmosfera de nitrogênio, entre 30°C e 700°C e a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min. Foram medidas as temperaturas de início e final de degradação e a temperatura em que se observa uma degradação mais acentuada.

4.4.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR), qualitativa e quantitativa, foi feita utilizando-se um espectrofotômetro Perkin-Elmer Modelo 1720-X, com resolução do equipamento de 2cm^{-1} , 40 varreduras e faixa de número de onda de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Foi preparada solução a 5% da amostra em 1,1,2,2-tetracloro-etano, a 110°C . Após a completa dissolução, a solução foi vazada sobre uma célula de KBr resultando em um filme homogêneo que foi colocado no compartimento do equipamento. Foi obtido um espectro visando observar o deslocamento e/ou alargamento dos picos além do aparecimento de novas absorções. Em particular, foram analisadas as regiões de estiramento simétrico e assimétrico da carbonila. A razão entre as absorções 1780cm^{-1} (carbonila do PC) e 1580cm^{-1} (absorção de referência) foi utilizada para avaliar o progresso das reações de transesterificação. O grau de cristalinidade do PET nas misturas foi calculado pela razão entre as absorções a 1340cm^{-1} (absorção referente ao grau de ordem do PET) e 1580cm^{-1} (absorção de referência).

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

A técnica de ressonância magnética nuclear de ^{13}C , por ser uma técnica mais sensível que a espectrometria de infravermelho, foi também utilizada para avaliar a estrutura dos produtos de reação das misturas. O espectro de ^{13}C de cada amostra foi obtido em espectrometro Varian, modelo Mercury 300 com frequência de 75,4 MHz, utilizando solução do produto de reação a 10% em 1, 1, 2, 2-tetracloro-etano (TCE) a 120°C . Os deslocamentos químicos foram avaliados.

4.4.5 CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO (SEC)

Cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) foi usada para a determinação da massa molecular numérica média (M_n), da massa molecular ponderal média (M_w) e da polidispersão (M_w/M_n) do PET, PC e dos produtos de reação das misturas. A

amostra foi dissolvida em 1,1,1,3,3,3-hexaflúor-2-isopropanol (HFIP). Como este solvente é capaz de dissolver a fração rica em PET, foi determinada a massa da fração rica em PET, utilizando as seguintes condições de análise:

- ✚ Temperatura: 20°C
- ✚ Vazão : 1,0ml/min
- ✚ Eluente: (HFIP)
- ✚ Concentração da amostra: 0,5%
- ✚ Volume de injeção: 100µl
- ✚ Colunas : conjunto de colunas Shoder
- ✚ Calibração : padrões de PMMA monodisperso.

4.4.6 MICROSCOPIA ÓTICA (OM)

A morfologia da amostra foi avaliada por microscopia ótica, utilizando-se microscópio ótico, modelo THMS 600 acoplado com controlador de temperatura (Linkan) modelo TC 93. Foi usado um filme prensado de 100x100x2mm, a 270°C, com pressão de 30.000 psi, durante 30 segundos. Após desse tempo, o filme foi retirado da prensa e resfriado em uma prensa com circulação de água a 25° C, durante 10 segundos. Um fragmento do filme foi fundido entre lamínulas de vidro, como um sanduíche, em placa de aquecimento, a 270°C, permanecendo por cerca de 30 segundos e resfriado a temperatura ambiente. O sanduíche contendo filme polimérico e lamínula foi colocado na placa de aquecimento do equipamento e submetido ao aquecimento até 280°C e resfriamento até 150°C. Foram feitas fotografias do material fundido e cristalizado, no aquecimento e resfriamento, respectivamente. Foram avaliadas a ocorrência de separação de fase e a cristalização do PET.

4.4.7 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (WAXS)

A análise de WAXS foi conduzida em equipamento de espalhamento de raios-X a alto ângulo Rigaku, modelo RIX 3100, utilizando-se a tensão de 40 Kv e a corrente de 30 mA. O corpo de prova empregado na análise foi obtido conforme descrito no

item 4.4.6 desta Dissertação. A equação de Bragg (equação 1) foi empregada para o cálculo da distancia interplanar.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

n é a ordem de difração

d_{hkl} é o espaçamento interplanar

θ é o ângulo de difração (ângulo de Bragg)

4.4.8 ÍNDICE DE FLUIDEZ (MFI)

O índice de fluidez no estado fundido (MFI) dos homopolímeros foi realizado em plastômetro de extrusão Dinateste, seguindo o ASTM D 1238 [56]. As misturas não fluíram nas condições estabelecidas para os polímeros. Assim, foi encontrada uma nova condição para a medida do MFI das misturas: temperatura 260°C e carga de 1,2kg.

4.4.9 PROPRIEDADE DE IMPACTO

A resistência ao impacto foi conduzida conforme a norma ASTM D 256 [57], em equipamento Impact Tester modelo 92T. Os materiais foram injetados em condições informadas a seguir. A temperatura de injeção foi 285°C e a do molde foi 40°C para o PET e as misturas enquanto que para o PC foram 300°C e 150°C, respectivamente. A pressão de injeção foi de 8 bar e o ciclo de injeção de 7-9 minutos para o PET e as misturas enquanto que para o PC foi 15 minutos. Os dois primeiros corpos de prova injetados foram desprezados a cada troca de composição utilizada. Os corpos de prova injetados foram mantidos no molde durante 1 minuto para um pré-resfriamento e logo colocados em um recipiente de água (temperatura da água 20°C) como fase final de resfriamento. Em seguida, os corpos de prova foram entalhados e submetidos ao teste de impacto do tipo Izod, utilizando uma

energia de 2,27 J e a temperatura ambiente. Com os valores de energia lidos no instrumento e com as espessuras de cada corpo de prova, determinou-se a resistência ao impacto dos materiais a partir de um total de 10 corpos. O valor final da propriedade foi obtido pela média aritmética dos resultados.

4.4.10 ABSORÇÃO ATÔMICA

O teor de incorporação do catalisador na mistura foi determinado por análise de absorção atômica, considerando o elemento cobalto, em equipamento Perkin Elmer, modelo EDL power supply. Foram utilizadas as seguintes condições de análise: fluxo de ar, comprimento de onda de 240,7, amperagem de 30 mA, fenda de 0,7 e padrões de cobalto diluído em HCL com 1; 2,5 e 5 % em peso. Antes da análise, a amostra, cerca de 5 g, foi queimada em mufla a uma temperatura de 650°C durante 4 horas. O resíduo obtido foi dissolvido em 50 ml de uma solução de HCl (1N). Preparou-se também uma amostra em branco de HCL (1N).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados das avaliações conduzidas nas amostras de PET, PC e das misturas.

5.1 PROCESSAMENTO DOS MATERIAIS

O processo de extrusão é considerado um dos mais importantes na área de processamento de polímeros. Fatores como temperatura, velocidade de rotação da rosca, perfil de pressão, propriedades do polímero, presença de umidade e de aditivos, dentre outros, influenciam as propriedades de fluência do polímero no estado fundido com posterior consequência nas propriedades finais do material [17, 28, 58].

Apesar de não ser objetivo específico desta Dissertação, decidiu-se comentar algumas dificuldades encontradas durante o processamento dos materiais. Inicialmente, a extrusora estava ajustada com uma configuração de parafuso (Figura 19) contendo elementos de transporte e de mistura. A faixa de temperatura empregada foi 260-300°C e rotação de 150 rpm. Tanto o PET quanto os policarbonatos saíram do cabeçote da extrusora como um líquido muito viscoso, e de coloração amarelo-acastanhada, não sendo possível obter um fio contínuo. Com o objetivo de melhorar o aspecto visual do polímero, foram testadas diferentes perfis de temperatura e velocidades de rotação. Em todas as opções testadas não foi possível conseguir um fio contínuo visto que os materiais apresentavam um elevado grau de degradação. Em todos os casos, foi observado que os policarbonatos apresentavam degradação mais acentuada. Mesmo utilizando faixas de temperatura inferiores aquelas descritas na literatura para o processamento de PET (270-300°C) e de PC (290-345°C), parece que as condições de processamento empregadas afetaram as características dos homopolímeros [11,13,14,16,17, 27, 52].

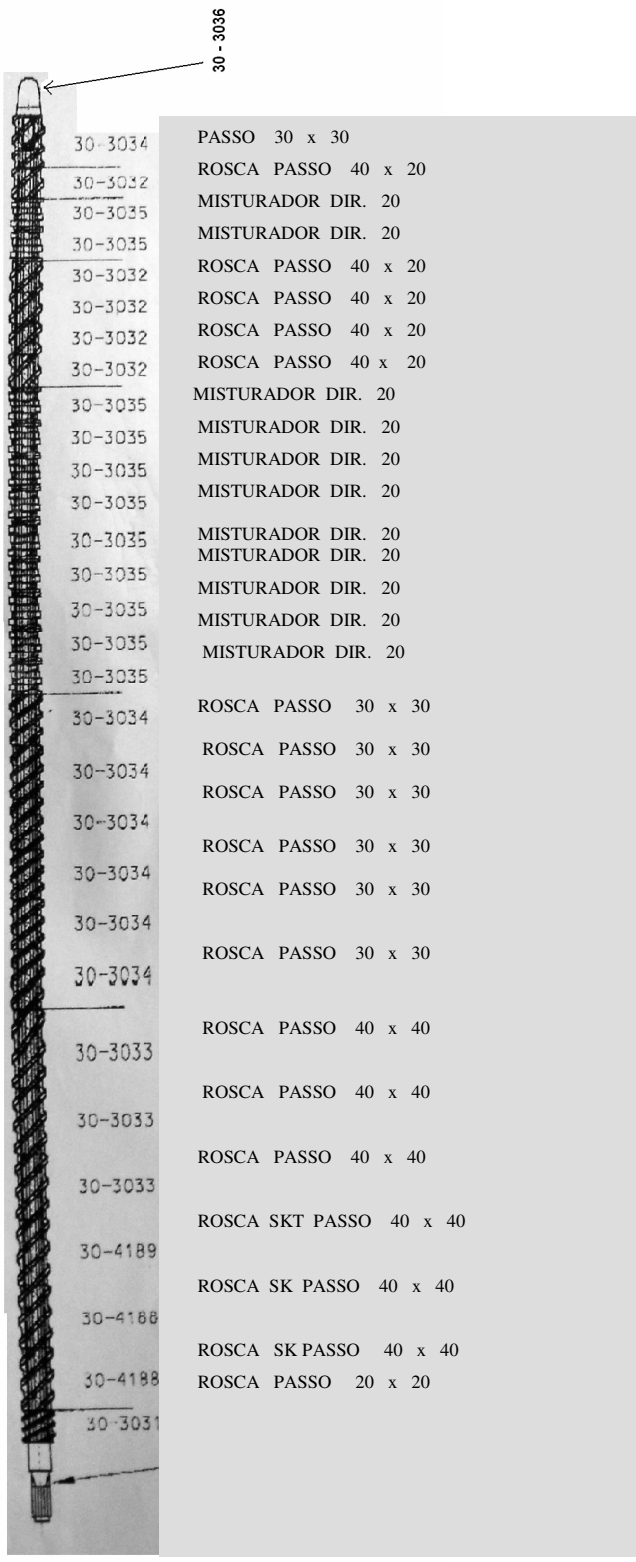
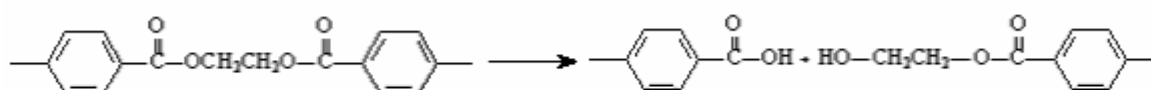
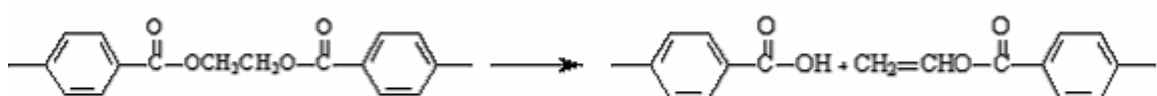


Figura 19- Configuração inicial do parafuso

A degradação hidrolítica do PET reduz a sua massa molar gerando produtos como acetaldeído, água, dióxido de carbono, entre outros. A degradação térmica conduz à estrutura insaturada no meio cadeia, evidenciada pelo o aparecimento da coloração amarelo-acastanhada[9, 59-62]. Na Figura 20. São apresentados esquematicamente os tipos de estrutura oriundas dessas degradações.



(a) Estruturas de degradação hidrolítica



(b) Estruturas de degradação térmica

Figura 20- Estruturas de degradação hidrolítica e de degradação térmica do PET no processamento[62]

No caso do PC, a degradação é essencialmente térmica, com a liberação de dióxido de carbono e a conseqüente queda de massa molar [63, 64].

Devido aos resultados obtidos anteriormente decidiu-se utilizar configuração de parafuso com somente elementos de transporte, uma vez que os elementos de mistura poderia estar contribuindo para a degradação dos materiais. A configuração do parafuso utilizada com somente elementos de transporte pode ser visualizada no item 4.3.1. Houve evidência de degradação do material após do processamento com a configuração da parafuso contendo apenas elemento de transporte. Verificou-se que o MFI do PET aumentou de 33 para 88g/10min, entretanto não houve o aparecimento significativo de uma coloração amarelo-acastanhada e foi possível coletar o material que saia da extrusora na forma de fio contínuo. Sendo assim, considerou-se que esta configuração parece ser a mais adequada para o processamento de todos os materiais.

5.2 – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As mudanças nas transições térmicas do PET, PC e das misturas de PET/PC foram verificadas através das curvas térmicas de DSC no segundo aquecimento (Figura 21), sendo os valores dos parâmetros térmicos em todas as varreduras mostrados na Tabela 8.

A curva térmica do PET apresentou três transições térmicas: a temperatura de transição vítrea (T_g), a 79°C, a temperatura de cristalização no aquecimento (T_{ch}), a 135°C, e a temperatura de fusão cristalina (T_m), a 250°C. A temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}) ocorreu a 184°C. O grau de cristalinidade (X_c) atingiu valor de 40,5%. Conforme esperado, a curva térmica do PC apresentou apenas a T_g , a 153°C e 145°C, para o PC1 e PC2, respectivamente. As curvas de DSC das misturas foram similares à do PET.

Com relação às misturas não-catalisadas, em ambos os casos, foi observado um ligeiro aumento da T_g independente da massa molar do PC. A T_{ch} foi deslocada para temperaturas mais elevadas, atingindo valor de cerca de 50°C acima da T_{ch} do PET na mistura preparada com PC1. Em ambos os casos, as misturas apresentaram valores de T_m similares, inferiores à T_m do PET e independente da massa molar do PC. Considerando a T_{cc} , somente foi observada na mistura preparada com PC2, atingindo valor inferior ao encontrado para o PET, individualmente. Quanto ao X_c , foi observado um abaixamento de até 50% em relação ao PET, para ambos policarbonatos.

Com relação às misturas onde o catalisador foi adicionado tanto no PET quanto no PC, foi observado que a T_g , T_{ch} , T_m , T_{cc} e X_c apresentaram as mesmas tendências observadas para as misturas não-catalisadas.

Os resultados indicaram que a presença do PC influencia todos os parâmetros térmicos avaliados. A presença do PC retarda significativamente a velocidade de cristalização do PET, tanto na T_{ch} quanto na T_{cc} . Particularmente, foi observada uma maior influência do PC de maior massa molar (PC1). Era esperado que a difusão das cadeias do PET para os centros de cristalização fosse mais difícil em virtude da interferência física dos domínios de PC na mistura.

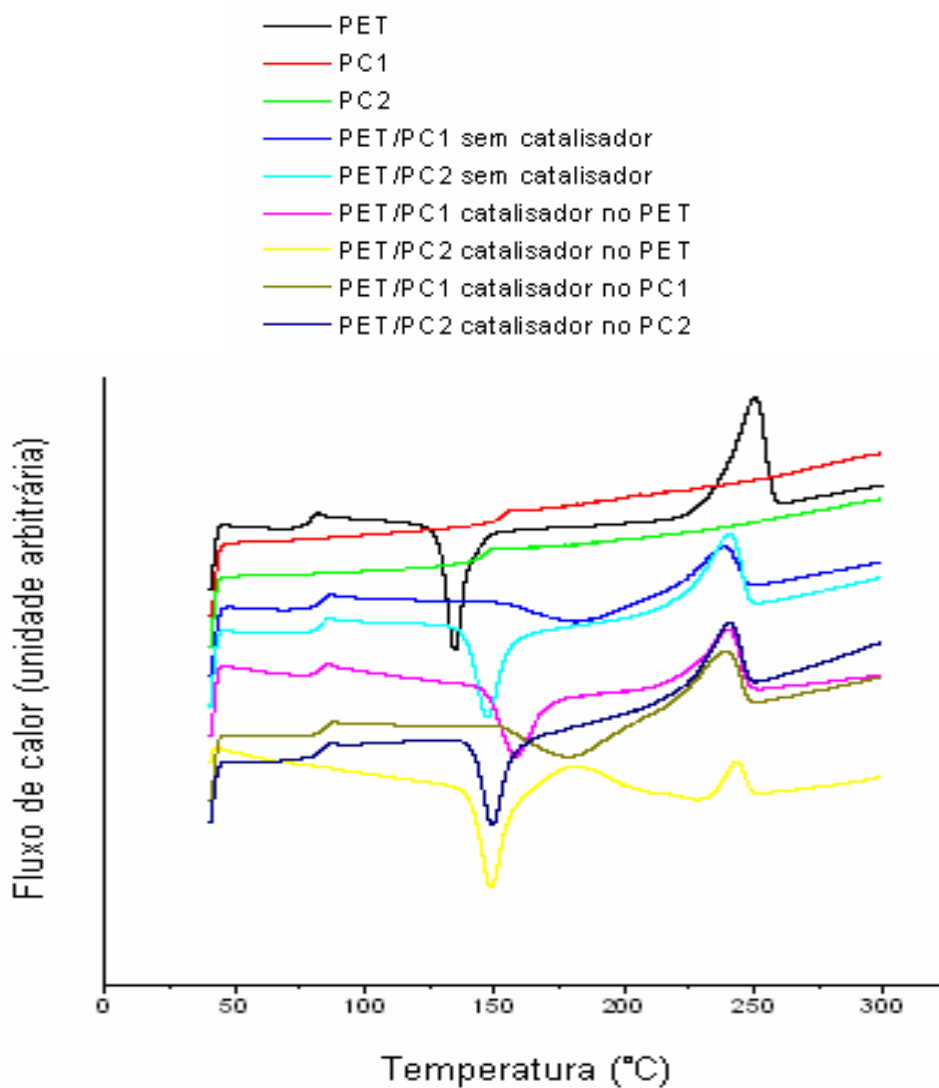


Figura 21- Curvas de DSC (2 aquecimento) para o PET, PC1, PC2 e as misturas PET/PC1 e PET/PC2

Nesta análise, não foi caracterizada a influência da presença do catalisador nas propriedades térmicas das misturas provavelmente devido ao baixo teor de incorporação do complexo de cobalto [65].

Tabela 8. Parâmetros de DSC para o PET, PC1, PC2 e misturas PET/PC1 e PET/PC2

Amostra	1° Aquecimento							2° Aquecimento						2° resfriamento	
	T _g (°C)							T _g (°C)							
	PET	PC1	PC2	T _{ch} (°C)	-ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	X _c (%)	PET	PC1	PC2	T _{ch} (°C)	-ΔH _c (J/g)	T _m (°C)	X _c (%)	T _{cc} (°C)
PET	74	-	-	131	26,4	253	32,4	79	-	-	135	25,6	250	40,5	184
PC1	-	153	-	-	-	-	-	-	153	-	-	-	-	-	-
PC2	-	-	147	-	-	-	-	-	-	145	-	-	-	-	-
PET/PC1 sem cat.	79	-	-	141	22,7	252	27,5	84	-	-	181	17,8	238	15,5	
PET/PC2 sem cat.	74	-	-	129	16,1	248	26,2	84	-	-	147	22,8	240	22,9	151
PET/PC1 cat. no PET	74	-	-	131	21,3	252	25,7	83	-	-	158	22,5	240	18,5	
PET/PC2 cat. no PET	75	-	-	128	20,8	249	28,4	83	-	-	145	25,7	240	23,6	155
PET/PC1 cat. no PC1	78	-	-	140	19	247	21,8	85	-	-	179	24,6	239	22,9	
PET/PC2 cat. no PC2	75	-	-	133	14,3	245	23,6	83	-	-	149	23,8	241	22,5	153

5.3 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Através da figura 22 podem ser visualizadas as curvas de perda de massa dos homopolímeros e das misturas. Conforme a literatura [65], as curvas de TGA dos homopolímeros apresentaram um único decaimento. As temperaturas de início e final de degradação do PET foram inferiores às encontradas para o PC, indicando que o PET é menos resistente termicamente que o PC.

Em relação as misturas, catalisadas ou não, observou-se que as curvas de degradação térmica apresentaram o perfil semelhante ao do PET. Dois decaimentos foram observados; o primeiro foi atribuído a fração rica em PET, e o segundo, mais sutil, atribuído a fração PC.

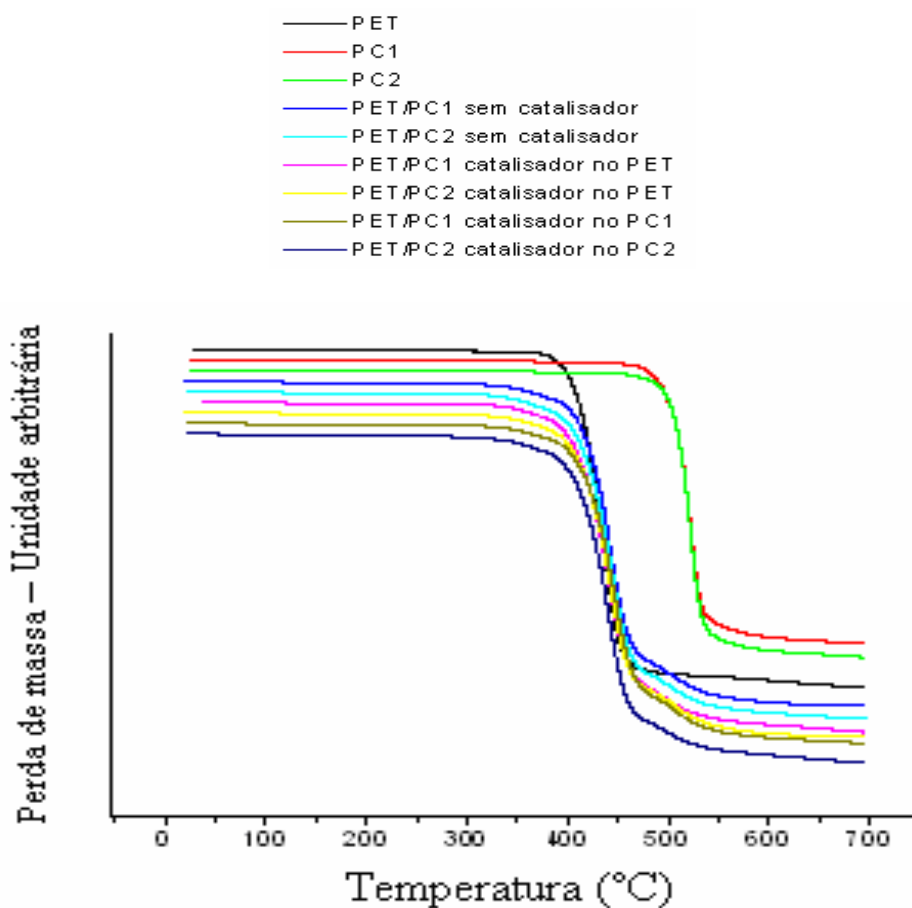


Figura 22- Curvas de TGA de PET, PC1, PC2 e misturas PET/PC

Considerando as curvas de derivada DTGA (Figura 23), observou-se que a degradação das misturas ocorreu realmente em dois estágios, confirmando que os produtos de reação são constituídos de frações ricas em PET e ricas em PC. Um sistema com duas fases, também, foi encontrado por Zhang e colaboradores [24], em seu estudo por DSC de misturas não-catalisadas de PET/PC (50/50). Um sistema de duas fase também foi obtido por Kong e colaboradores [7], em misturas PET/PC similares, porém catalisadas com acetilacetato de lantânio.

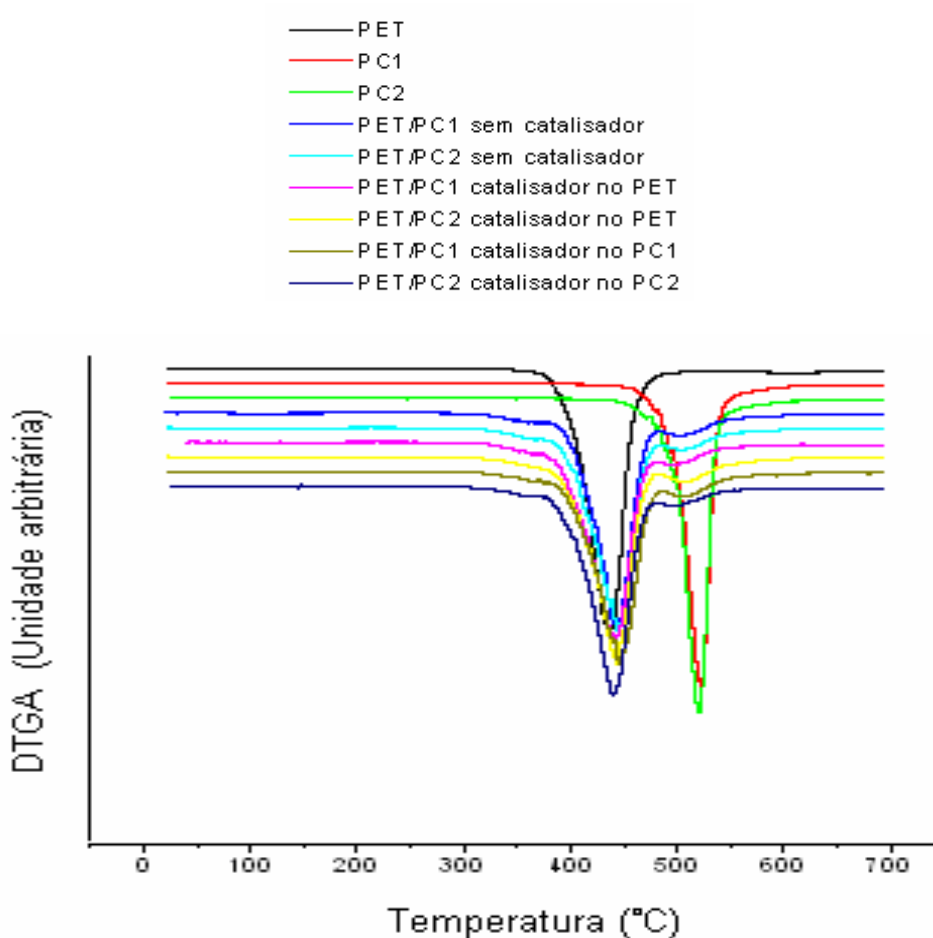


Figura 23- Curvas de DTGA do PET, PC1, PC2 e misturas PET/PC catalisadas e não catalisadas

Na Tabela 9, estão listados os valores dos parâmetros térmicos obtidos pela análise de DTGA. Observou-se que as temperaturas de início, final e máximo de degradação dos homopolímeros estão de acordo com o encontrado na literatura [47, 65]. Nas misturas catalisadas ou não, verificou-se que a temperatura de início de degradação está próxima a do PET, enquanto que a temperatura final aproxima-se daquela vista para o PC. No caso da temperatura de máximo de degradação da fase PET e da fase PC, foi observado que obedecem àquelas apresentadas pelos respectivos homopolímeros.

Tabela 9. Parâmetros de TGA de PET, PC1, PC2 e misturas PET/PC1, e PET/PC

A avaliação dos resultados obtidos pela análise de TGA/DTGA mostrou que não

Amostra	Temperatura de degradação (°C)		Resíduo (%)	Máximo de degradação (°C)	
	Inicial	Final		Fração rica em PET	Fração rica em PC
PET	411	475	12	435	-
PC1	502	530	26	-	522
PC2	502	530	25	-	520
PET/PC1					
sem catalisador	416	545	15	443	502
PET/PC2					
sem catalisador	412	535	14	443	503
PET/PC1					
catalisador no PET	409	530	14	441	503
PET/PC2					
catalisador no PET	413	535	15	443	507
PET/PC1					
catalisador no PC1	415	535	16	447	506
PET/PC2					
catalisador no PC2	411	525	14	439	497

houve influência da massa molar do PC e da adição de catalisador nas características degradativas das mistura.

5.4– ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

Os materiais foram avaliados qualitativamente e quantitativamente pela técnica de espectrometria no infravermelho, nas regiões de 1900-1500 e 1400-1000 cm^{-1} .

5.4.1 – Análise qualitativa

Em ambas regiões do espectro de FT-IR, as misturas contêm as absorções típicas de ambos os homopolímeros. Não foi observado o aparecimento de novos picos relativos a possíveis reações de transesterificação e esterificação.

5.4.2 – Análise quantitativa

Na região do espectro de FT-IR entre 1900-1500 (estiramento simétrico da carbonila) foi avaliada a variação da área do pico da carbonila do PC por meio da razão de área entre a absorção a 1770 cm^{-1} (carbonila do PC) e uma absorção invariável dentro do espectro, a 1580 cm^{-1} (referência). Como ilustração, é mostrada na Figura 24, os espectros de PET, PC, das misturas PET/PC1 sem catalisador e catalisada. Na Tabela 10, estão relacionados os valores dessa razão. Verifica-se que, exceto para as misturas com catalisador adicionado ao PC2, tanto para as misturas não-catalisadas quanto para as catalisadas no PET praticamente não há variação da razão de área, indicando que, se ocorreu reações de transesterificação e esterificação, estão fora do limite de detecção desta técnica.

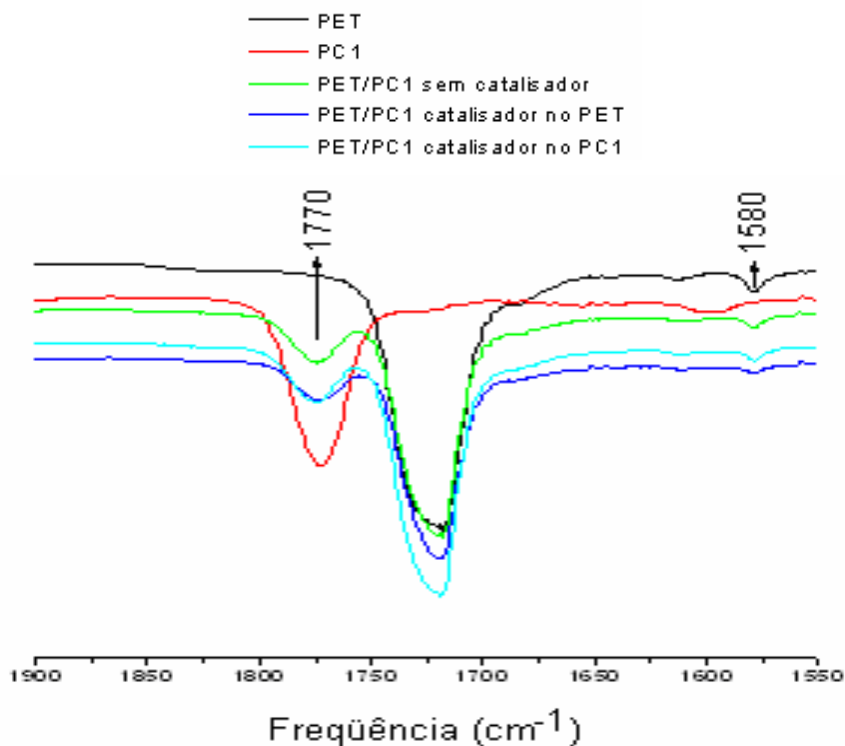


Figura 24-Espectro no infravermelho do PET, PC1, e mistura PET/PC1 sem e com catalisador na região entre 1550-1900 cm^{-1}

Tabela 10 – Variação da área da carbonila do PC

Amostras	razão de área
PET/PC1 sem catalisador	2,5
PET/PC2 sem catalisador	3,0
PET/PC1 catalisador no PET	3,1
PET/PC2 catalisador no PET	2,8
PET/PC1 catalisador no PC1	2,3
PET/PC2 catalisador no PC2	4,0

O grau de cristalinidade do PET nos materiais também foi avaliado considerando a razão entre as absorções a 1340cm^{-1} (CH_2 do PET indicando grau de ordem) e a absorção de referência a 1580cm^{-1} . Como ilustração, é mostrada na Figura 25 os espectros de PET, PC, das misturas PET/PC1 sem catalisador e catalisada. Em geral, todas as misturas apresentaram diminuição na cristalinidade do PET (Tabela

11). Exceto para as misturas não-catalisadas, foi verificado que a massa molar do PC não teve influência nesta propriedade.

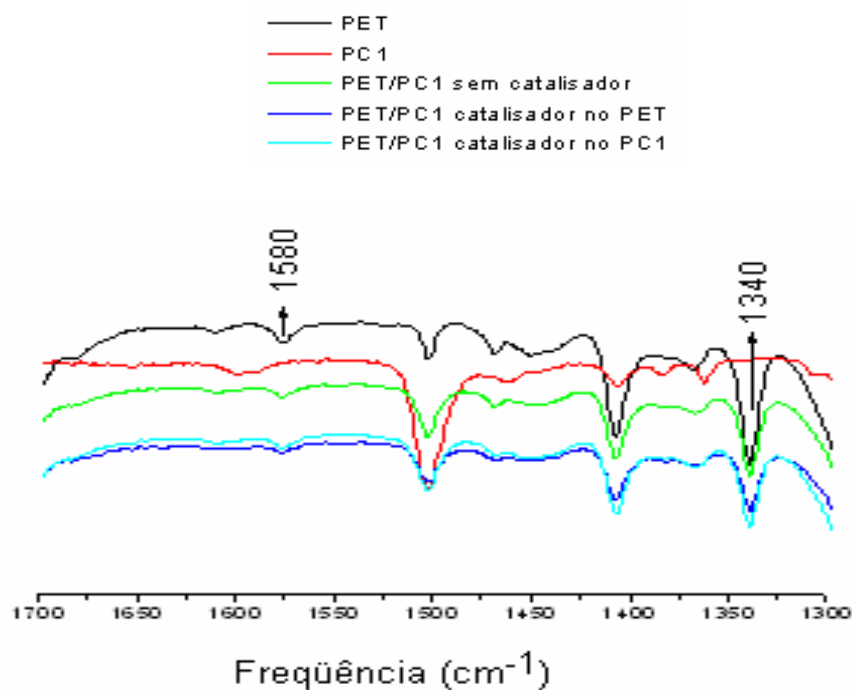


Figura 25-Espectro no infravermelho do PET, PC1, e mistura PET/PC1 sem e com catalisador na região entre 1300-1700 cm^{-1}

Tabela 11- Grau de cristalinidade do PET por FT-IR

Amostras	Grau de ordem do PET ^a	Cristalinidade ^b (%)
PET	8,4	40,5
PC1	-	-
PC2	-	-
PET/PC1 sem catalisador	7,6	15,5
PET/PC2 sem catalisador	4,9	22,9
PET/PC1 catalisador no PET	6,0	18,5
PET/PC2 catalisador no PET	6,6	23,6
PET/PC1 catalisador no PC1	6,7	22,9
PET/PC2 catalisador no PC2	5,9	22,5

^a $1340 \text{ cm}^{-1}/1580 \text{ cm}^{-1}$

^b Valor de referencia do DSC

5.5 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13, foi selecionada por apresentar-se com uma técnica de maior sensibilidade que a de infravermelho, em relação à determinação da estrutura molecular.

Os espectros de PET e de PC mostraram os deslocamentos químicos típicos desses homopolímeros [65]. Basicamente, nos espectros das misturas apareceram os deslocamentos químicos principais de PET e PC. Na Tabela 12, são listados os principais deslocamentos químicos e seus assinalamentos observados nos espectros de PET e de PC. Como as misturas apresentaram espectros bastante similares, foram selecionados para fins demonstrativos os principais deslocamentos químicos das misturas PET/PC1 sem catalisador e PET/PC1 com catalisador adicionado ao PET.

Verificou-se que tanto para as misturas não-catalisadas quanto para às catalisadas praticamente não houve alteração dos espectros em comparação com os dos homopolímeros. Em nenhum dos materiais foi verificada a presença do pico relacionado à vinila terminal ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, 100 ppm), indicativo da degradação do PET. Isto pode ser indicação de que, se ocorreu reações de transesterificação/esterificação e/ou reações laterais, foram insuficientes para serem detectadas por essa técnica. Nesta análise não foi constatada a influência da massa molar do PC e do catalisador nas características estruturais dos produtos de reação.

Tabela 12 – Principais deslocamentos químicos e assinalamentos do PET, PC e das misturas PET/PC1, com e sem catalisador

Amostras	Deslocamento químico (ppm)	Assinalamento
PET	166,2	C=O (C3 e C8)
	134,7	C=C (C4 e C7)
	130,5	C=C (C5 e C6)
	63,9	O -CH ₂ (C1 e C2)
PC1	152,8	C=O (C1 e C12)
	150,0	O-C=C (C2 e C11)
	149,2	O-C=C (C5 e C8)
	128,7	C=C (C4 e C9)
	121,2	C=C (C3 e C10)
	43,4	H ₃ C-C- CH ₃ (C6)
	31,8	CH ₃ (C7)
PET/PC1 sem catalisador	166,5	C=O (PET)
	153,1	C=O (PC)
	150,3	O-C=C (PC)
	149,5	O-C=C (PC)
	135,2	C=C (aromático PET)
	130,8	C=C (aromático PET)
	129,0	C=C (aromático PC)
	121,5	C=C (aromático PC)
	64,2	O-CH ₂ (PET)
	43,8	H ₃ C-C-C-CH ₃ (PC)
	32,1	CH ₃ (PC)
PET/PC1 catalisador no PET	166,2	C=O (PET)
	152,9	C=O (PC)
	150,1	O-C=C (PC)
	149,2	O-C=C (PC)
	134,8	C=C (aromático PET)
	130,6	C=C (aromático PET)
	128,8	C=C (aromático PC)
	121,2	C=C (aromático PC)
	69,9	
	63,9	O-CH ₂ (PET)
	43,5	H ₃ C-C-C-CH ₃ (PC)
	31,8	CH ₃ (PC)

5.6 – CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO DE TAMANHO

Através da cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), foram determinadas a massas molares no ponto máximo da curva (M_p), ponderal média (M_w) e numérica média (M_n), e a polidispersão (M_w/M_n) do PET e das misturas PET/PC na fração rica em PET, solúvel em 1,1,1,3,3,3-hexaflúor-2-isopropanol (HFIP). Os valores encontram-se listados na Tabela 13. A fração rica em PC não é solúvel neste solvente e por isso as massas molares não foram determinadas.

Em todas as misturas foi observado o aumento das massas molares média, ponderal e numérica, além da polidispersão, relativa a fração rica em PET. Foi observado que tanto para a mistura não-catalisada quanto para a catalisada, os produtos de reação com PC1 mostraram tendência de aumento de massa molar. Comportamento inverso foi observado para as misturas preparadas com PC2. É esperado que o PC de maior MFI mostre maior tendência de formação de copolímero em bloco com o PET, devido à maior difusão na massa fundida. Realmente, esse efeito foi mais acentuado nas misturas não-catalisadas. O produto de reação com PC2 apresentou maior massa molar em relação aquele obtido com PC1. No caso das misturas catalisadas, a situação se inverteu. Quando as reações de troca ocorrem no esqueleto da cadeia observa-se a diminuição da massa dos homopolímeros. A influência do PC2 sobre a massa molar é menor por causa do tamanho reduzido dos blocos inseridos na cadeia de PET.

A polidispersão apresenta valores aleatórios independente da massa molar do PC e da presença do catalisador. Assim, para a mistura não-catalisada deve-se usar um PC de menor massa molar ($>MFI$). Ao contrário, na mistura catalisada é indicado o uso de PC de maior massa molar ($<MFI$).

Tabela 13- Massas molares e polidispersão das frações solúveis em HFIP das misturas PET/PC

Amostra	M_p	M_w	M_n	Polidispersão
PET	32000	39000	14000	2.8
PC1	-	-	-	-
PC2	-	-	-	-
PET/PC1 sem catalisador	42000	48000	16000	3.0
PET/PC2 sem catalisador	39000	73000	17000	4.2
PET/PC1 catalisador no PET	39000	59000	16000	3.8
PET/PC2 catalisador no PET	37000	63000	17000	3.6
PET/PC1 catalisador no PC1	63000	88000	19000	4.7
PET/PC2 catalisador no PC2	33000	50000	17000	2.9

5.7 – MICROSCOPIA ÓTICA

A Figura 26 (a e b), apresenta as fotomicrografias do PET fundido e após o resfriamento. Conforme esperado, observou-se que no estado fundido o material é homogêneo. Após 2 minutos a 280°C, o material foi resfriado e verificou-se o início da cristalização, em torno de 189°C (Tabela 14) . Nas Figuras 27 e 28 são mostradas as fotomicrografias de PC1 e PC2, respectivamente. Semelhante ao PET, os materiais fundidos são homogêneos.

As fotomicrografias das misturas sem catalisador encontram-se na Figura 29 (a e b) e na Figura 30 (a e b), respectivamente. No estado fundido, tanto a mistura com PC1 quanto a mistura com PC2 apresentaram separação de fases. A fase dispersa se apresenta na forma de círculos, com diferentes tamanhos, espalhados pela matriz.

Após o resfriamento, a separação de fases foi mantida. Foi verificado que ocorreu a cristalização do PET em ambas as fases. Como a cristalização ocorreu mais acentuadamente na matriz, pode-se concluir que o PET é a matriz e os domínios dispersos são de PC. De acordo com essa morfologia, foi produzido um sistema contendo um fase rica em PET e outra rica em PC. Em ambos os casos, foi observado a diminuição da temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}) do PET. Esse efeito foi mais acentuado para o PC2. O retardamento da cristalização do PET na matriz pode ser devido à presença de cadeias de PC e também pela formação de copolímero em bloco PET/PC. Na fase dispersa, o PET pode cristalizar mesmo estando em pequena quantidade.

As fotomicrografias das misturas em que o catalisador foi adicionado ao PET estão mostradas na Figura 31 (a e b) e na Figura 32 (a e b). As fotos mostraram que essas misturas têm o mesmo comportamento daquelas não-catalisadas. O PET cristalizou em ambas as fases. Também foi observado a diminuição da temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}) do PET que atingiu valores da mesma ordem de grandeza das misturas não-catalisadas. Na fase dispersa da mistura contendo PC1 não foi verificada a cristalização do PET.

As fotomicrografias das misturas em que o catalisador foi adicionado ao PC estão mostradas na Figura 33 (a e b) e na Figura 34 (a e b). As fotos mostraram que, semelhante às misturas mencionadas anteriormente, ocorreu separação de fases. Quando as misturas foram submetidas ao resfriamento, verificou-se que o PET cristalizou somente na matriz. A temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}) do PET atingiu valores bastante inferiores ao observados para as outras misturas. Isto denota que a presença do catalisador no PC foi mais efetiva do que no PET induzindo uma maior efetividade das reações de troca. Quanto maior for a formação de copolímero, seja em bloco ou aleatório, maior é a dificuldade do PET em cristalizar em quaisquer das fases. Por essa análise, verificou-se que o efeito do catalisador foi maior do que o efeito da massa molar do PC.

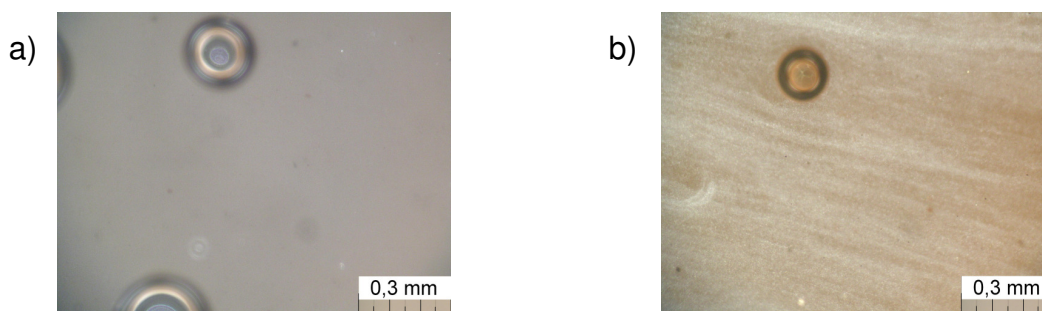


Figura 26- Fotomicrografia ótica do PET: a) no estado fundido; b) após resfriamento

Tabela 14- cristalização no resfriamento do PET e as misturas PET/PC1 e PET/PC2

Amostra	Temperatura de início de cristalização no resfriamento (°C)	
	Matriz	Fase dispersa
PET	189	-
PET/PC1 sem catalisador	185	170
PET/PC2 sem catalisador	175	165
PET/PC1 catalisador no PET	180	-
PET/PC2 catalisador no PET	176	163
PET/PC1 catalisador no PC1	164	-
PET/PC2 catalisador no PC2	170	-

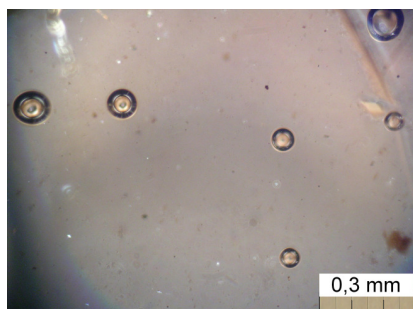


Figura 27- Fotomicrografia ótica do PC1 no estado fundido

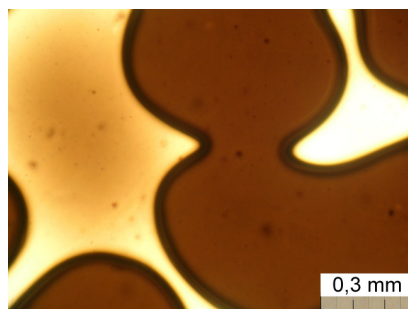


Figura 28- Fotomicrografia ótica do PC2 no estado fundido

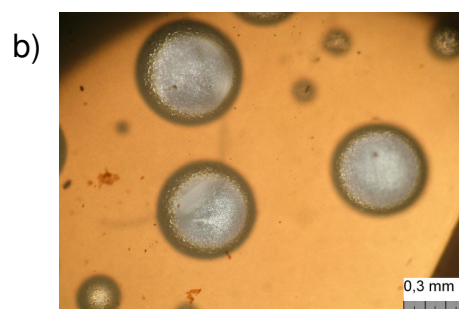
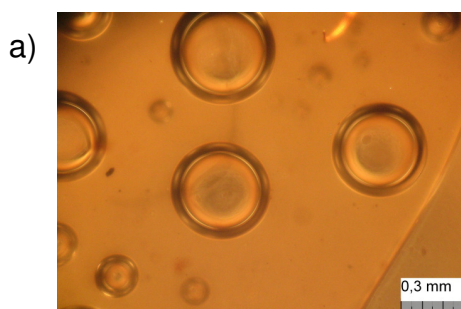


Figura 29- Fotomicrografia da mistura PET/PC1 sem catalisador: a) no estado fundido; b) após resfriamento

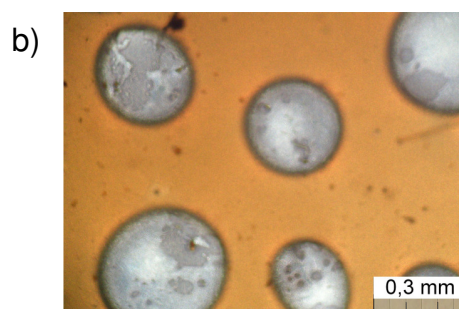
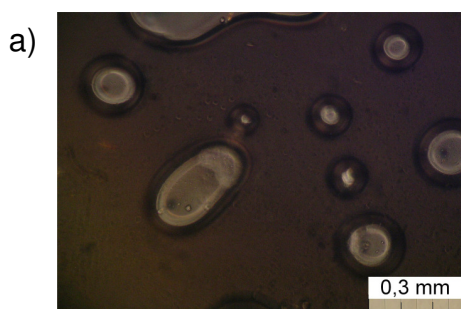


Figura 30- Fotomicrografia da mistura PET/PC2 sem catalisador: a) no estado fundido; b) após resfriamento

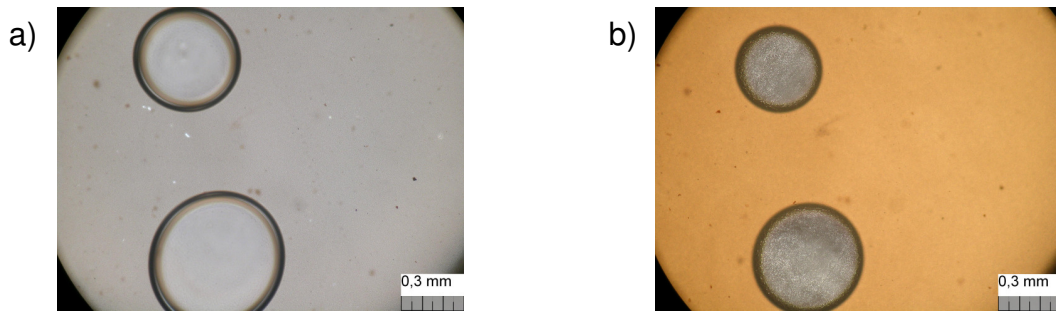


Figura 31- Fotomicrografia da mistura PET/PC1 catalisador no PET: a) no estado fundido; b) após resfriamento

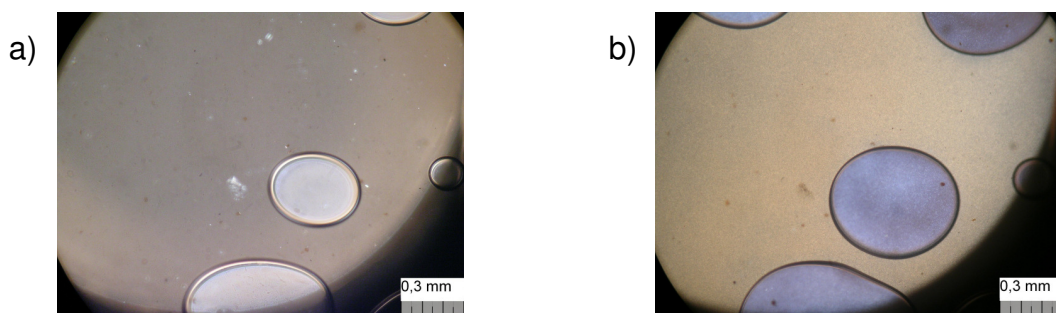


Figura 32- Fotomicrografia da mistura PET/PC2 catalisador no PET: a) no estado fundido; b) após resfriamento

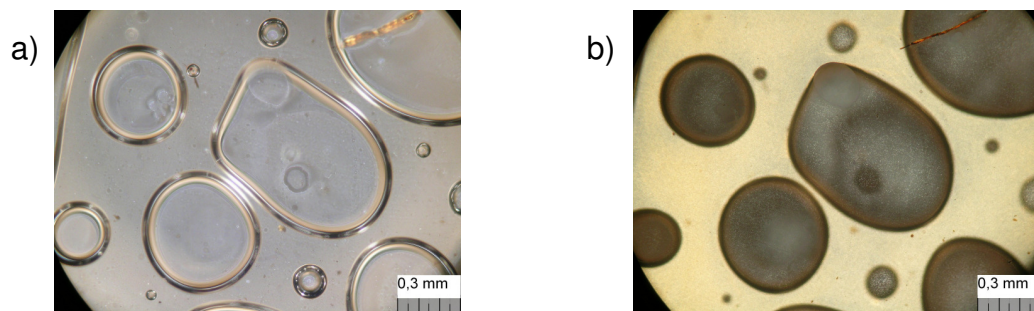


Figura 33- Fotomicrografia da mistura PET/PC1 catalisador no PC1: a) no estado fundido; b) após resfriamento

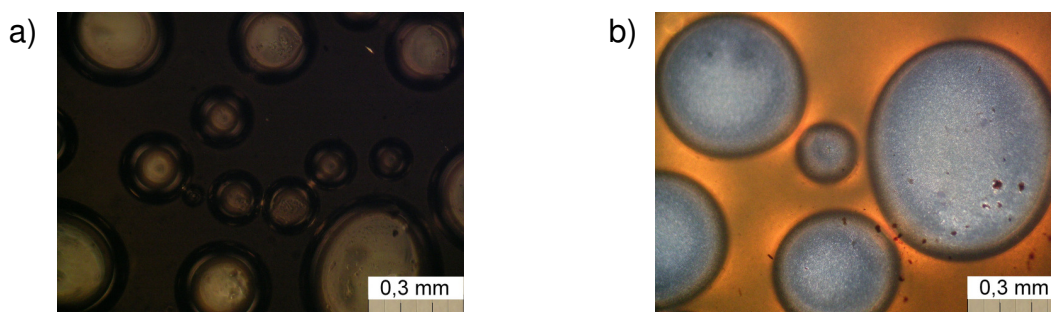


Figura 34- Fotomicrografia da mistura PET/PC2 catalisador no PC2: a) no estado fundido, b) após resfriamento

5.8 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X A ALTO ÂNGULO

A difratometria de raios-x foi utilizada para avaliar as modificações na estrutura cristalina do PET e das misturas. Os difratogramas de WAXS do PET, PC1, PC2 e das misturas PET/PC são apresentados na Figura 35. Os valores de 2θ e as respectivas distâncias interplanares nos planos (100), (010) e (001), são mostrados na Tabela 15.

Conforme à literatura [67] o difratograma do PET apresentou as três reflexões cristalinas características dos planos (001), (010) e (100) do PET, em ângulo de Bragg de $25.7 / 17.0 / 14.1^\circ$, respectivamente. Esses picos representam a porção ordenada dos segmentos aromático do plano (110) e metilênico dos planos (010) e (001) da estrutura do PET. De acordo com o esperado, o difratograma dos policarbonatos apresentaram perfil de uma estrutura completamente amorfa.

Para as misturas não-catalisadas e catalisadas há diferenças nos difratogramas. Nas misturas não-catalisadas observou-se o efeito da massa molar do PC. A mistura com PC1 apresentou a curva de WAXS similar a do PET. Na mistura com PC2 observou-se o desaparecimento do plano (100) e a diminuição de intensidade do plano (010). Para as misturas catalisadas, todos os difratogramas foram diferentes ao do PET. Em todos os casos, os picos dos planos cristalinos (100) e (001) desapareceram. Nas misturas com PC1, a intensidade do pico do plano (010) do PET diminuiu significativamente,

enquanto nas misturas com PC2 este pico desapareceu. As mudanças estruturais do PET foram mais pronunciadas nas misturas com PC2. Isto pode ser explicado pela sua menor massa molar que permite a maior difusão de suas cadeias na massa fundida, tornando mais acessível a mistura com o PET.

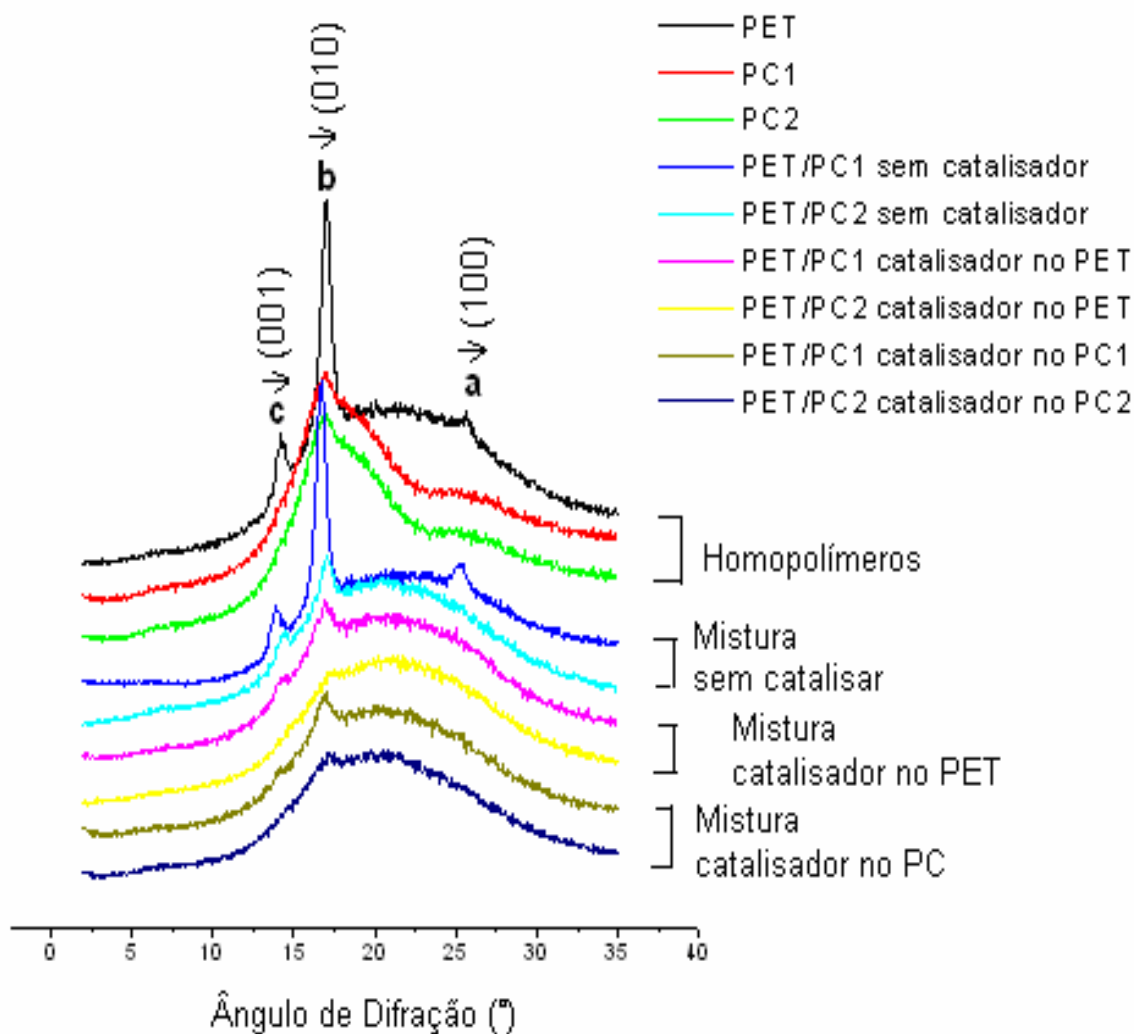


Figura 35-Curvas de WAXS do PET, PC1, PC2 e misturas PET/PC

Tabela 15- Ângulo de Bragg e distâncias interplanares entre as cadeias nos planos (100), (010) e (001)

Amostra	Plano					
	(100)		(010)		(001)	
	2 θ (°)	D/Å	2 θ (°)	D/Å	2 θ (°)	D/Å
PET	25.7	3.5	17	5.2	14.1	6.3
PET/PC1 sem catalisador	25.4	3.5	16.7	5.3	13.9	6.4
PET/PC2 sem catalisador	25.2	3.4	16.9	5.3	13.9	6.4
PET/PC1 catalisador no PET	-	-	17,2	5,2	-	-
PET/PC2 catalisador no PET	-	-	17,4	5,1	-	-
PET/PC1 catalisador no PC1	-	-	17	5.2	-	-
PET/PC2 catalisador no PC2	-	-	17.2	5.2	-	-

5.9- ÍNDICE DE FLUIDEZ

A Tabela 16, mostra os valores de MFI dos homopolímeros e das misturas. Foi observado que a presença dos policarbonatos influenciou fortemente a propriedade de fluxo das misturas. Os valores de MFI em todas as misturas foram menores do que aquele observado para o PET, independentemente da massa molar do PC. Isto significa que houve uma melhora na estabilidade térmica do PET. O valor de MFI das misturas não-catalisadas e das catalisadas no PC foram 5 a 10 vezes menor em relação ao do PET puro; quando o catalisador foi adicionado ao PET, as misturas apresentaram MFI inferior a cerca de 50% ao do PET puro. Isto quer dizer que a forma de adição do catalisador influencia as propriedades reológicas da mistura, sendo que para misturas catalisadas no PET se observa ainda uma degradação acentuada em relação àquelas cuja adição do catalisador ocorreu no PC.

Tabela 16- Índice de fluidez dos homopolímeros e das misturas

Amostra	MFI (g/10min)
PET	33 ± 1,20
PC1	3,1 ± 0,12
PC2	10,8 ± 0,8
PET/PC1 sem catalisador	5 ± 0,26
PET/PC2 sem catalisador	4,7 ± 0,03
PET/PC1 catalisador no PET	18,6 ± 1,0
PET/PC2 catalisador no PET	18 ± 2,4
PET/PC1 catalisador no PC1	2,4 ± 0,01
PET/PC2 catalisador no PC2	2,6 ± 0,4

O efeito do tempo de residência sobre o MFI da mistura não-catalisada de PET/PC (50/50) foi estudado por Garcia e colaboradores [6], utilizando um PC com MFI igual a 17g/10 min, com até três minutos de tempo de residência. Até esse tempo, o MFI das misturas foi similar ao do PET; em tempos superiores ocorreu um aumento significativo do MFI. Os autores concluíram que em maiores tempos de residência as reações de degradação prevaleceram sobre as reações de troca. Ignatov e colaboradores [35] prepararam misturas de PET/PC (50/50) catalisadas e estudaram o comportamento do fluxo a temperaturas variadas. A 270 °C, observou-se que o MFI aumentou drasticamente devido às reações de degradação. As mesmas misturas foram extrudadas a 240 e 250 °C e apresentaram MFI similares aos do PET. A mistura de PET/PC (80/20), processada em condições similares apresentou valor de MFI próximo ao do PC, indicando que o MFI depende da razão de composição da mistura e que este parâmetro pode permitir um controle das reações de degradação e transesterificação.

5.10 – PROPRIEDADE DE IMPACTO

Na Tabela 17, estão alocados os valores de resistência ao impacto dos homopolímeros e das misturas. Pode-se observar que não houve melhora desta propriedade já que os valores encontrados são similares ao de PET. A principal razão para não haver melhora nessa propriedade pode ser devido à baixa incorporação do catalisador de cobalto, uma vez que ele é o promotor das reações de troca entre as ligações carbonato e éster do esqueleto das cadeias dos homopolímeros. Segundo estudos anteriores [46, 47, 65], a existência de reações de troca começa a ser evidenciada a partir de 250 ppm de catalisador. No presente estudo, os teores de catalisador encontram-se abaixo desse mínimo explicando porque não foram detectadas mudanças nos espectros de ressonância magnética e de infravermelho. Assim, infelizmente, o teor de reações de troca não foi suficiente para melhorar as características de impacto dos produtos de reação.

Tabela 17- Propriedade de impacto de PET, PC1, PC2 e misturas PET/PC

Amostra	Resistência ao Impacto (J/m)
PET	$17 \pm 1,98$
PC1	$403 \pm 0,85$
PC2	$57 \pm 1,98$
PET/PC1 sem catalisador	$17 \pm 1,69$
PET/PC2 sem catalisador	$17 \pm 3,5$
PET/PC1 catalisador no PET	$14 \pm 2,13$
PET/PC2 catalisador no PET	$17 \pm 2,4$
PET/PC1 catalisador no PC1	$13 \pm 2,1$
PET/PC2 catalisador no PC2	$17 \pm 3,4$

5.11 – ABSORÇÃO ATÔMICA

Esta técnica foi empregada visando determinar a quantidade de acetilacetato de cobalto incorporado aos concentrados e às misturas durante o processamento.

Os teores de incorporação do catalisador no concentrado e nas misturas encontram-se listados na Tabela 18. Inicialmente, foi decidido preparar os concentrados com 1500 ppm de catalisador. Durante o processamento verificou-se que os policarbonatos eram extremamente degradados pela ação do catalisador. Para diminuir esse efeito, foi aumentada a massa de PC no concentrado, assim como a rotação da extrusora, de maneira a diminuir o tempo de residência. Portanto, esperava-se ter conseguido obter um concentrado de PC com 1000 ppm de catalisador. Para o concentrado de PET foi mantido o teor de catalisador de 1500 ppm. Os resultados da incorporação mostraram-se abaixo da expectativa. Algumas evidências foram determinantes para a baixa incorporação. Uma delas seria a perda do catalisador, quando foi dissolvido e aplicado aos granulados de polímeros. Quando o granulado foi seco, observou-se que o fundo do vasilhame continha uma certa quantidade do pó, gerando a perda. Outra evidência ocorreu durante a extrusão, onde foi verificado que o catalisador ficava retido nas paredes do funil de alimentação e na zona de dosagem, provavelmente por eletricidade estática.

No caso da preparação das misturas, a baixa incorporação do concentrado à mistura de polímeros deveu-se à diferença de tamanho e forma do granulado do concentrado em relação aos dos polímeros. A presença de eletricidade estática nas paredes do funil de alimentação e da zona de dosagem também contribuíram para a perda de incorporação do acetilacetato de cobalto.

Tanto na preparação do concentrado quanto na da mistura, observou-se perdas significativas. Para o concentrado, houve caso em que o grau de perda atingiu 40%. Nas misturas o efeito foi mais drástico; a perda alcançou até 80%. Assim, com essa quantidade baixa de incorporação, era esperado que as reações de transesterificação não fossem efetivas.

Tabela 18- Grau de incorporação de catalisador no concentrado e nas misturas

Amostra	Grau de incorporação do catalisador no concentrado (ppm) / %	Grau de Incorporação do catalisador na mistura (ppm) / %	Quantidade de cobalto (ppm)
PET	(1050) / 70	-	108
PC1	(600) / 60	-	-
PC2	(760) / 76	-	-
PET/PC1 sem catalisador	-	-	86
PET/PC2 sem catalisador	-	-	86
PET/PC1 catalisador no PET	-	(160) / 32	209
PET/PC2 catalisador no PET	-	(106) / 21	144
PET/PC1 catalisador no PC1	-	(208) / 42	260
PET/PC2 catalisador no PC2	-	(83) / 17	116

6 - CONCLUSÕES

- Observou-se a influência da massa molar do PC na T_{ch} , T_{cc} , massa molar, velocidade de cristalização e morfologia do PET.
- O PC2 apresentou maior capacidade de misturar-se ao PET devido à menor razão de índice de fluidez entre os homopolímeros.
- Observou-se influência acentuada do catalisador na propriedade de fluxo da mistura, em geral, menor que às dos homopolímeros.
- O catalisador atua mais efetivamente na quebra do PC e assim favorece a sua incorporação à cadeia do PET, aumentando a estabilidade térmica.
- Houve perda significativa do catalisador na preparação do concentrado e no processamento das misturas. Essa perda foi um fator determinante para o baixo grau de reações de troca entre os homopolímeros.
- A configuração do parafuso da extrusora contribuiu para a diminuição da degradação do material, porém diminuiu a probabilidade da ocorrência de reações de transesterificação no processamento, fator determinante para uma melhora nas propriedades mecânicas.

7- SUGESTÕES

- Aprimorar a técnica de incorporação do catalisador, visando adicionar a concentração mínima de 500 ppm.
- Fazer um estudo sistemático dos parâmetros do processo de extrusão tais como tipo de extrusora mono ou duplamosca, configuração de parafuso, temperatura de processo, tempo de residência entre outros, visando observar a sua influência nas propriedades da mistura.
- Avaliar um catalisador que priorize a reação de esterificação entre os terminais de PET e de PC, favorecendo a formação de copolímero em bloco.
- Preparar em laboratório copolímero em bloco de PET e PC e avaliar o efeito do tamanho do bloco de PC na propriedade de impacto do PET.

8- REFERÊNCIAS

1. 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, 413-419.
2. Puyvelde, P.V.; Velankar, S.; Moldenaers, P. (2001); "Rheology and morphology of compatibilized polymer blends"; **Current Opinion in Colloid & Interface Science** 6, 457-463.
3. Xu, S.H.; Li, Z.M. (2005); "Rheological Behaviour Comparison Between PET/HDPE and PC/HDPE Microfibrillar Blends"; **Polymer Engineering and Science** , 1231-1238.
4. Pipa, R.; Ignatov, V.; Moro, A.; Tartari, V.; Carraro, C.; Salvadori, A.; Berti, C.; Pilati, F.; (1995); "**Process for the preparation of compatible thermoplastic compositions from polyesters and polycarbonates**"; EP 0 684 285.
5. Wu, J.; Xue, P. (2000); "Effect of blending sequence on the morphology and impact toughness of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends"; **Polymer Engineering and Science** v. 40, n. 3, p. 786-797.
6. García, M.; Eguizábal, J.I.; Nazábal, J. (2001); "Effects of mixing time on phase structure and Mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/ polycarbonate blends"; **Journal of Applied Polymer Science** 81, 121-127.
7. Kong, Y.; Hay, J.N. (2002); "Miscibility and crystallisation behaviour of poly(ethylene terephthalate/polycarbonate) blends"; **Polymer** 43, 1805-1811.
8. Nagai, T.; Kimisuka, Y.; Nito, K.; Seto, J. (1992); "Melt Viscosity and Flow Birefringence of Polycarbonate"; **Journal of Applied Polymer Science** 44, 1171-1177.

9. Kil, S.B.; Augros, Y.; Leterrier, Y.; Manson, J.A.; Christel, A.; Borer, C. (2003); "Rheological Properties of Hyperbranched Polymer/Poly(ethylene terephthalate) Reactive Blends"; **Polymer Engineering and Science** 43, 329-343.
10. Hou, Z.X.; Wu, J.; Wang, Z.R. (2004); "A study of the bulge-forming of polycarbonate (PC) sheet" **Journal of Materials Processing Technology** 151, 312-315.
11. Souad, M.; Mohamed, J.; Carrot, C. (2006); "Recycling poly(ethylene terephthalate) wastes: Properties of poly(ethylene terephthalate)/ polycarbonate blends and the effect of a transesterification catalyst" **Polymer Engineering and Science** 46, 1378-1386.
12. Allen, R.B.; Giles, H.F.; Heuschen, J.M.H.; Wiercinski, R.A.; (1984); "**Acrylic modified composition of polycarbonate and polyethylene terephthalate**"; EP 0 107 048.
13. Stuart, B.P.; Surendra, A.; William, S.; (1976); "Production of films and sheets of polyester-polycarbonate blends"; US 3, 975,485.
14. Carson, W.G.; Moorestown, N.J.; (1987); "**Crystallizable polyester resin having high impact strength and dimensional stability**"; US 4,713,268.
15. Sepe, M. P.; Wi, N. Evaluation of the effects of long term heat aging on the structure and properties of polyester/ polycarbonate blends. In: Annual Technical Conference (ANTEC), v. 2, p. 3131-3138, 1995.
16. Occhiello, E.; Gennaro, A.; Giannotta, G.; Locatelli, L.; (1995); "**Method for producing reusable bottles formed from a mixture of PET and PC**"; EP 0 664 201 A2.

17. Liu, Z.Q.; Cunha, A.M.; Yi, X.S.; Bernardo A.C. (2000); "Key Properties to Understand the Performance of Polycarbonate Reprocessed by Injection Moulding"; **Journal of Applied Polymer Science** 77, 1393-1400.
18. Zhang, Z.; Xie, Y.; Ma, D. (2001); "Relationship between miscibility and chemical structures in reactive blending of poly(bisphenol A carbonate) and poly(ethylene terephthalate)"; **European Polymer Journal** 37, 1961-1966.
19. Frounchi, M.; Mehrabzadch, M.; Mohseni, S. (2002); "Phase morphology of polyblends of amorphous polycarbonate and semi-crystalline polyethylene terephthalate"; **Iranian Polymer Journal** 11, 151-157.
20. Light, R.R.; Mercer, Jr.; James, W. (1992); "**Polymer blends useful for forming extrusion blow molded articles**"; US 5,283,295.
21. Mason, J.P.; (1994); "**Transparent polycarbonate PET blends**"; US 5,376,736.
22. Fraisse, F.; Verney, V.; Commereuc, S.; Obadal, M. (2005); "Recycling of poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends"; **Polymer Degradation and Stability** 90, 250-255.
23. Fiorini, M.; berti, C.; Ignatov, V.; Toselli, M.; Pilati, F. (1995); "New catalysts for poly(ethylene terephthalate)-Bisphenol A polycarbonate reactive blending"; **Journal of Applied Polymer Science** 55, 1157-1163.
24. Zhang, G.Y.; Ma, J.W.; Cui, B.X.; Luo, X.L.; Ma, D.Z. (2001); "Compatibilizing effect of transesterification copolymers on bisphenol – A polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blends"; **Macromol. Chem. Phys.** 202, 604-613.
25. "**Effects of AN E-GMA-MA copolymer on the crystallization temperature of the PET en the PET/PC blends**"; (1999) disponível em: <http://hdl.handle.net/1783.1/1443> Acesso em: 10/05/2006.

26. Marchese, P.; Celli, A.; Fiorini, M. (2002); "Influence of the activity of transesterification catalysts on the phase behaviour of PC-PET blends", **Macromol, Chem. Phys.** 203, 695-704.
27. Crater, D.H.; Cucculo, J.A. (1984); "Flow Characteristics of Poly(ethylene Terephthalate) Deduced From Pressure Drop Measurements"; **Journal of Polymer and Science: Polymer Physics Editions** 22, 1-19.
28. Liang, j.Z.; Tang, C.Y. (1997); "Studies of Melt Flow Properties During Capillary Extrusion of Polycarbonate"; **Journal of Materials Processing Technology** 63, 501-504.
29. Ahn, Y. Ch.; Kim, H.J. (2002); "A study on the Rheological Properties and Processability of Polycarbonate"; **Journal of Applied Polymer Science** 86, 2921-2929.
30. Cheah, K.; Cook, W.D. (2003); "Structure- Property Relationships of Blends of Polycarbonate"; **Polymer Engineering and Science** 43, 1727-1739.
31. Reinsch, V.E.; Rebenfeld, L. (1996); "Crystallization of Poly(ethylene terephthalate)/ polycarbonate blends. I. Unreinforced system", **Journal of Applied Polymer Science** 59, 1913-1927.
32. Pilati, F.; Toselli, M.; Messori, M.; Manzoni, C.; Turturro, A.; Gattiglia, A.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, 4469-4476.
33. Marchese, P.; Celli, A.; Fiorini, M. (2004); "Relationships between the molecular architecture, crystallization capacity, and miscibility in poly(butylene terephthalate)/polycarbonate blends: A comparison with poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate blends"; **Journal of polymer science: Part B: Polymer Physics** 42, 2821-2832.

34. Ignatov, V.; Pilati, F.; Tartari, V.; Pippa, R.; Scapin, Fiorini, M. (1997); "PET/PC blends and copolymers by one-step extrusion: 2. Influence of the initial polymer composition and type of catalyst"; **Polymer** 38, 201-205.
35. Ignatov, V.; Pilati, F.; Tartari, V.; Pippa, R.; Scapin, Fiorini, M. (1997); "PET/PC blends and copolymers by one-step extrusion: 1. Chemical structure and physical properties of 50/50 blends"; **Polymer** 38, 195-200.
36. Ignatov, V.; Pilati, F.; Tartari, V.; Pippa, R.; Scapin, Fiorini, M. (1996); "Reactive blending of commercial PET and PC with freshly added catalysts"; **Polymer** 37, 5883-5887.
37. Guessoum, M.; Haddaoui, N. (2006); "Influence of the addition of Tetrabutyl Orthotitanate on the Rheological, Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Polycarbonate/ Poly(Ethylene terephthalate) Blends"; **International journal of Polymeric Materials** 55, 715-732.
38. Marchese, P.; Celli, A.; Fiorini, M.; Gabaldi, M. (2003); "Effects of annealing on crystallinity and phase behaviour of PET/PC block copolymers"; **European Polymer Journal** 39, 1081-1089.
39. Liao, Z-L.; Chang, F-CH.; (1994); "Mechanical Properties of the Rubber-Toughened polymer blends of polycarbonate (PC) and poly(ethylene terephthalate) (PET)"; **Journal of Applied Polymer Science** 52, 1115-1127.
40. Mora, J.S.; "Comportamiento térmico y mecánico del poli(etilén tereftalato) (PET) modificado com resinas poliméricas basadas em bisfenol-A", Tese de doutorado, Departamanento de Ciencia de los Materiales y Ingenieria Metalúrgica, universidad Politécnica de Catalunya, 2003.
41. Gowd, E.B.; Ramesh, C. (2005); "Morphological consequences of interchange reactions during solid state copolymerization in poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate oligomers"; **Polymer** 46, 7443-7449.

42. Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperi, F. (1997); "Mechanism of exchange in PBT/PC and PET/PC blends. Composition of the copolymer formed in the melt mixing process"; **Macromolecules** 31, 650-661.

43. Collins, S.; Peace, S.K.; Richards, R.W. (2000); "Transesterification in poly(ethylene terephthalate). Molecular weight and end group effects"; **Macromolecules** 33, 2981-2988.

44. Chuai, C.Z.; Almdal, K.; Johannsen, I.B.; Jorgensen, J.L. (2001); "Morphology evolution of Polycarbonate-Polystyrene blends during compounding"; **Polymer** 42, 8217-8223.

45. Lu, J.; Huang, R.; Li, L.; Luo, J. (2005); "Growth of large polymer extended-chain single crystals in a poly(ethylene terephthalate)/Bisfenol A polycarbonate blend under high pressure"; **Macromol. Rapid Commun.** 26, 1478-1482.

46. Mendes, L.C.; Giornes, A.M.; Dias, M.L.; Cordeiro, A.F.; Benzi, M.R (2006); "Miscibility of PET/PC blends induced by cobalt complexes"; **Journal of Polymer Materials**, em impressão.

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

48. Robinson, A.M.; Haworth, B.; Birley, A.W. (1995); "Elongational rheometry of poly(ethylene terephthalate)/Bisphenol –A polycarbonate blends"; **Eur. Polym. J.** 32, 1061-1066.

49. Licciardello, A.; Auditore, A.; Samperi, F.; Puglisi, C. (2003); "Surface evolution of polycarbonate/polyethylene terephthalate blends induced by thermal treatments"; **Applied Surface Science** 203-204, 556-560.

50. “**Property A80W**”; disponível em: <http://www.recipet.com.br> Acesso em: 15/05/2006.
51. “**Property Lexan 153, Lexan 101R**”; disponível em: <http://200.225.91.178/geoplastics/cliente> Acesso em: 15/05/2006.
52. Incarnato, L.; Scarfato, P.; Di Maio, L.; Acierno, D. (2000); “Structure and Rheology of recycled PET modified by reactive extrusion”; **Polymer** 41, 6825-6831.
53. Starkweathr, H.W., Zoller,P. Glover,A., **Journal Polymer Science Polymer Physics** 61 (1983), 295-299
54. Okamoto, O.; Shinoda, y.; Kinani, N.; Okuyama, T.(1995); ” Nonisothermal Crystallization of poly(ethylene terephthalate) and its blends in the injection-moulding process”; **Journal of Applied Polymer Science** 57, 1055-1061.
55. Lu, X.F., Hay, J.N. (2001); “Isothermal Crystallization kinetics and melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)”; **Polymer** 42, 9423-9431.
56. Book of ASTM standards, **American Society of Testing and Materials**, Philadelphia, 1994, D 1238-94.
57. Book of ASTM standards, **American Society of Testing and Materials**, Philadelphia, 1994, D 256-94.
58. Griswold, P.D.; Cuculo, J.A. Flow crystallization of Poly(Ethylene Terephthalate) Melts in the Extrusion Process. **Polymer Preprints**, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society, v. 16, n. 2, p. 481-486, Aug, 1975.
59. Bikiaris, D.N.; Karayannidis, G.P. (1999); “Effect of carboxylic end groups on thermo oxidative stability of PET and PBT”; **Polymer Degradation and Stability** 63, 213-218.

60. Samperi, F.; Puglisi, C.; Alicata, R.; Montaudo, G. (2004); "Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature"; **Polymer Degradation and Stability** 83, 3-10.

61. Ciolacu, C.F.; Choudhury, N.R.; Dutta, N.K. (2006); "Colour formation in poly(ethylene terephthalate) during melt processing"; **Polymer Degradation and Stability** 91, 875-885.

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

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

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

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

66. Girija, B.G.; Sailaja, R.R.N.; Madras, G. (2005); "Thermal degradation and mechanical properties of PET blends"; **Polymer Degradation and Stability** 90, 147-153.

67. Pereira, P.S.; Mendes, L.C.; Dias, M.L.; Sirelli, L. (2007); "Influence of Cobalt Complex on Thermal Properties of Poly(Ethylene Terephthalate)/Polycarbonate Blend"; **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** 87, 667-671.

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](#)