

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

*“PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E  
AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO  
DE BLENDS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)(PET) E  
POLI(ÉTERIMIDA)(PEI), PET/PEI”*

Aluna: Adriana de Fátima Barros

Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
Doutorado em Ciências área de  
concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Adhemar C. Ruvolo Filho  
\*Bolsista CNPq

SÃO CARLOS  
2004

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B277pc

Barros, Adriana de Fátima.

Preparação, caracterização físico-química e avaliação do comportamento térmico e mecânico de blendas de poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli (éterimidia) (PEI), PET/PEI / Adriana de Fátima Barros. -- São Carlos : UFSCar, 2007.

216 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2004.

1. Polímeros. 2. Blendas poliméricas. 3. PET(Polietileno tereftalato). 4. PEI (Polieterimidia). 5. Reciclagem de materiais poliméricos. I. Título.

CDD: 547.7 (20<sup>a</sup>)

***Dedico este trabalho***

*À minha família e  
aos meus amigos.*

*“Imaginação é mais importante do que conhecimento, visto que o conhecimento é limitado, enquanto que a imaginação alcança o universo.”*

***Albert Einstein***

## AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Adhemar Collà Ruvolo Filho pelo apoio, incentivo e confiança na minha capacidade de trabalho em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine e Profa. Dra. Ivani Carlos pelas sugestões que colaboraram para a realização este trabalho.

Ao Departamento de Química (DQ) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar pelo acesso às instalações e equipamentos.

À minha Família que me incentivou e apoiou em todos os momentos.

A todas as pessoas que se 'Encontram' e que 'Passaram' pelo Grupo de Eletroquímica e Polímeros DQ-UFSCar, em especial Elsa, José Manuel, Eliângela, Mauro, Harumi, Rosana, Gizilene, Gislaine, Irinéia, Carla, Cristiane, Denise, Ebert, Junior, Kinglston, Gilberto, Paulo, Patrícia, Luis e Aloísio pelo apoio e boa convivência.

Aos amigos Lucimara, Nelson, Elsa, João Sampaio, José Manuel, Lucinéia, Irinéia, Alfredo, Mauro, Harumi, Rosana, Gizilene, Alan, Gislaine, Adão, Marilena, Penélope, Jair, Márcia e Carla pelo apoio, acolhida, carinho, incentivo, paciência e amizade em todos os momentos, e que desde muito tempo fazem parte de minha Vida.

Aos Técnicos do DQ-UFSCar Cláudio, Valdir, Amarildo, Edilson, Ademir, Deolinda, Antonio, João e David que foram imprescindíveis, tanto na manutenção dos equipamentos do laboratório, quanto pela valiosa amizade, e ao Técnico do DEMa-UFSCar, Mário no treinamento e auxílio na utilização do reômetro de torque.

Às Secretárias do DQ-UFSCar, Ariane, Luciana, Cristina, Rita e Rose, pela atenção, amizade e pelo belo trabalho.

Ao “Meu Coração” => Walid e aos amigos do ‘Meu Coração’, Zanza, Marcelo, Fátima, Leila, Marta, Juraci, Ramiz, Soraya, Cidinha e Ibrahim pelo apoio, torcida e conforto nas horas mais difíceis.

Aos amigos do ‘Churras e Caipirinhas’ Carlos, Renan, Joana, Pedro, Kátia, Roberta, Bruno, Érika, pelo apoio e amizade.

Aos meus colegas de trabalho Jorge, Maria Tereza, Cilene, Samuel, Cristina, enfim, à Divisão Polimerizados da Clariant S/A, pelo apoio e incentivo.

Às empresas, RhodiaSter (atual M&G), Indústria Recicladora Embrapol, GEPlastics, CIBA e à ChemTrend, pelo fornecimento de PET virgem, PET reciclados, PEI, estabilizantes e desmoldante utilizados neste trabalho.

Ao CNPQ pela concessão de bolsa de Doutorado.

E finalmente a todos que de alguma forma ou de outra ajudaram na realização deste trabalho.

## RESUMO

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E MECÂNICO DE BLENDA DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)(PET) E POLI(ÉTERIMIDA)(PEI), PET/PEI

A preparação de blendas e compósitos tem sido umas das técnicas mais utilizadas para viabilizar propriedades e aumentar o tempo de vida útil de polímeros. O PET é um polímero semicristalino que possui  $T_g$  em  $75^\circ\text{C}$  e  $T_m$  em  $245^\circ\text{C}$ . O baixo valor da  $T_g$  do PET e sua facilidade em cristalizar muitas vezes podem ser considerados pontos negativos indesejados em um determinado projeto. A PEI é um polímero amorfo com um valor de  $T_g$  bastante alto  $215^\circ\text{C}$ . Na mistura de PET (virgem ou reciclado) com PEI foi verificado um deslocamento na  $T_g$  do PET, bem como a do PEI sugerindo miscibilidade do dois polímeros no estado fundido e confirmado pelo valor negativo do parâmetro de Flory determinado posteriormente a tratamentos térmicos. Desde que a entalpia de fusão é proporcional à fração cristalina, sua correlação com a Razão de conformação Trans,  $R_T$ , foi encontrada linear e independente do conteúdo de PEI, tornando possível à determinação do grau de cristalinidade do PET independente de qual for a composição da blenda PET/PEI. A partir dos resultados de resistência mecânica das amostras submetidas ao envelhecimento sob radiação UV, verificou-se que, independente do tipo de PET empregado, do tempo de radiação da condição seco ou após imersão em água, para blendas estabilizadas ou não, tanto a deformação específica na ruptura, módulo elástico, a alongação, e energia elástica calculada, mostram uma tendência contínua de crescimento com

aumento do conteúdo de PEI na mistura. Foi verificada a proteção efetiva da PEI sobre o PET a partir de 25% em PEI de até 200h de exposição sob UV para as amostras secas e até 100h para amostras após imersão em água. Após ciclagem térmica verificou-se que, dependendo da temperatura de ensaio de ciclo térmico a composição passa a ser um fator importante. O tratamento térmico acima de 90°C na presença das blendas com concentração maior que 25% em PEI elimina as tensões congeladas durante o processamento, ou seja, envelhecimento físico sem que haja a cristalização do PET, conseqüentemente observou-se uma melhoria significativa na resposta mecânica em termos de energia elástica até o décimo ciclo. A ciclagem térmica a 120°C e a 140°C são comprometidas pelo envelhecimento físico do PET e cristalização após o primeiro ciclo. Os resultados obtidos para a blenda com conteúdo de 25% em PEI, de fato, quando comparados às amostras de PET puro evidenciam o ganho significativo no valor da energia elástica, estes resultados sugerem a potencialidade para uma possível aplicação desta blenda na produção de peças cujo interesse é garantir uma boa resistência ao impacto.

## ABSTRACT

PREPARATION, PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF THE THERMAL AND MECHANICAL BEHAVIOR OF BLENDS OF POLY(TEREPHTHALATE OF ETHYLENE)(PET) AND POLY(ETHERIMIDE)(PEI), PET/PEI

The blends preparation and composites have been one of the techniques more used to make possible properties and to increase the time of useful life of polymers. PET is a polymeric semicrystalline that has a  $T_g$  in  $75^\circ\text{C}$  and  $T_m$  in  $245^\circ\text{C}$ . The low value of  $T_g$  of PET and its easiness in crystallizing a lot of times points negative not desired can be considered in a certain project. PEI is a polymeric one amorphous with a value of  $T_g$  quite loud  $215^\circ\text{C}$ . In the mixture of PET (virgin or recycled) with PEI a displacement was verified in  $T_g$  of PET, as well as the one of PEI suggesting polymeric miscibility of the two in the melted state and confirmed later on by the negative value of the parameter of certain Flory to thermal treatments. Since the fusion entalpia is proportional to the crystalline fraction, its correlation with the conformer Reason Trans,  $RT$ , was found linear and independent of the content of PEI, turning possible to the determination of the degree of cristalinidade of independent PET of which it goes the composition of to blend PET/PEI. From the results of mechanical resistance of the samples submitted to the aging under radiation UV, it was verified that, independent of the type of PET employee, of the time of radiation of the condition dry or after immersion in water, for stabilized blends or not, so much the specific deformation in the rupture, elastic module, the deformation, and calculated elastic energy, they show a continuous tendency of growth with increase of the content of PEI in the mixture. The effective protection of PEI was verified on PET starting from 25% in PEI of up to 200h of exhibition under UV for the dry samples and up to 100h for samples after immersion in water. After thermal cycle it was verified that, depending on the temperature of the test

the composition becomes an important factor. The thermal treatment above 90°C in the presence of the blends with larger concentration than 25% in PEI eliminate the tensions frozen during the processing, in other words, physical aging without there is the crystallization of PET, consequently, a significant improvement was observed in the mechanical answer in terms of elastic energy until tenth cycle. The thermal cycle at 120°C and 140°C is committed for the physical aging of PET and crystallization after the first cycle. The results obtained for the blend with content of 25% in PEI, in fact, when compared to the samples of pure PET they evidence the significant gain in the value of the elastic energy, these results suggest the potentiality for a possible application of this blend in the production of pieces whose interest is to guarantee a good resistance to the impact.

# SUMÁRIO

Capítulo 1 .....	1
1 - Introdução .....	1
Capítulo 2 .....	3
2 - Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 - Aspectos gerais sobre o Polietileno tereftalato (PET), Poli(éter imida)(PEI) e a blenda PET/PEI .....	3
2.1.1 - Polietileno Tereftalato PET.....	3
2.1.2 - Poli(éter imida)PEI .....	14
2.1.3 - Blenda PET/PEI .....	16
2.2 - Objetivos .....	22
Capítulo 3 .....	25
3 - Materiais e Métodos.....	25
3.1 - Materiais de Estudo.....	25
3.2 - Aditivos.....	27
3.2.1 – Estabilizantes Térmicos.....	28
3.2.1.1 – Estabilizante Antioxidante Fosfatado .....	28
3.2.1.2 – Estabilizante Antioxidante Fenólico. ....	30
3.3 - Métodos de Caracterização das Matérias-Primas e Blendas PET/PEI. ....	35
3.3.1 - Espectrometria no infravermelho FTIR.....	36
3.3.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC).....	37
3.3.3 – Termogravimetria (TGA).....	38
3.3.4 - Tempo de Indução Oxidativa (OIT) .....	39
3.3.5 - Índice de Fluidez no Estado Fundido (MFI).....	40
3.3.6- Viscosidade em Solução .....	41
3.3.7 – Reometria Capilar .....	43

3.4 - Preparação das Blendas PET/PEI .....	44
3.4.1 - Descrição do Reômetro de torque, HAAKE.....	47
3.4.2 – Parâmetros de Preparação das blendas no Reômetro de Torque .....	51
3.5 – Caracterização das Blendas.....	53
3.5.1 – Comportamento Mecânico sob Tração. ....	54
3.5.1.1 - Preparação dos Corpos de Prova para o Ensaio de Tração.....	54
3.6 – Ensaio de Tração.....	58
3.7 - Envelhecimento sob Radiação UV. ....	59
3.8 - Ciclagem Térmica.....	61
Capítulo 4 .....	63
4 – Resultados e Discussões.....	63
4.1 - Caracterização das Matérias Primas (MPs).....	63
4.1.1 - Caracterização por Espectrometria no Infravermelho .....	63
4.1.2 - Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) das MPs.....	66
4.1.3 - Análise Termogravimétrica (TGA) .....	69
4.1.4 - Tempo de Indução Oxidativa (OIT) .....	76
4.1.5 - Viscosidade em Solução .....	79
4.1.6 - Índice de Fluidez.....	80
4.1.7 - Reometria Capilar .....	81
4.1.8 - Ensaio de Tração dos Filmes das Amostras Originais Secas. ....	83
4.1.9 – Ensaio de Tração das MPs após imersão em água.....	88
4.1.10 - Ensaio de Tração das Amostras Originais após Exposição ao Vapor de Água.....	92
4.2 - Preparação das Blendas PET/PEI .....	97
4.2.1 Estudo da influência do tempo, temperatura e da atmosfera da câmara de preparação das blendas utilizando dados do Reômetro de Torque. ....	97
4.2.2 Ensaio Mecânico de amostras preparadas no HAAKE em diferentes atmosferas e temperaturas .....	106

4.2.3 - Preparação das blendas com os parâmetros determinados após o estudo de tempo e atmosfera. ....	109
4.2.4 - Análise dos Resultados da Reometria de torque das amostras sob as novas condições de preparação. ....	110
4.3 - Caracterização das blendas .....	114
4.3.1 - Caracterização por Espectrometria no Infravermelho .....	114
4.3.3.1 - Determinação da Densidade dos Filmes Preparados para o Ensaio de Tração das Amostras Originais e das Blendas PET/PEI. ....	124
4.3.3.2 - Determinação da Fração Cristalina dos Filmes Preparados para o Ensaio de Tração por DSC dos Filmes das amostras Originais e das Blendas PET/PEI. ....	126
4.3.3.3- – Ensaio de Tração das Amostras Secas das Blendas PET/PEI. ....	128
4.3.3.4 – Ensaio de Tração das Amostras das Blendas Após Imersão em Água Destilada por 10 dias. ....	130
4.3.3.5 - Análise Termogravimétrica de Filmes Para ensaio de Tração das Amostras Originais e Blendas após imersão em água. ....	134
4.3.3.6- Ensaio de Tração das Amostras das Blendas após exposição ao vapor de água.....	136
4.3.3.7 - Ensaio de tração sob amostras sorvidas em diclorometano.....	138
4.3.2 - Caracterização das blendas utilizando DSC .....	118
4.3.3 – Caracterização das Blendas utilizando Ensaio de Tração.....	124
4.4 – Estudo da Blenda PET/PEI .....	141
4.4.1 - Comportamento das Blendas após Tratamento Térmico.....	141
4.4.1.1 – Tratamento Térmico na Temperatura de Cristalização ( $T_c$ ) por 1 hora (TT 1h/ $T_c$ ): CASO (A).....	146
4.4.1.2 - Tratamento Térmico por 1h na Temperatura de 230°C (TT 1h/230°C): CASO (B) .....	149
4.4.1.3 - Tratamento Térmico em Filmes por 24h nas Temperaturas de 120, 140, 160, 180, 200 e 220°C (TT 24h/ $T^\circ\text{C}$ ): CASO (C) .....	153

4.4.1.4 - Análise do Conformacional após TT .....	155
4.4.1.5. - Análise do Comportamento Térmico após TT por DSC .....	163
4.4.2 – Estudo do Envelhecimento sob ação de Radiação Ultravioleta.....	172
4.4.2.1 – Módulo Elástico após Envelhecimento sob ação de Radiação Ultravioleta.....	172
4.4.2.2 – Deformação na Ruptura Envelhecimento sob ação de Radiação Ultravioleta.....	177
4.4.2.3 - Energia na Ruptura Envelhecimento sob ação de Radiação Ultravioleta.....	182
4.4.3 – Estudo do Efeito da Ciclagem Térmica. ....	188
4.4.3.1 - Energia na Ruptura Ciclagem Térmica.....	188
Capítulo 5 .....	201
5 – Conclusões.....	201

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Distribuição das propriedades desejadas em termos de porcentagem para a preparação de uma blenda ou liga polimérica . . . . .	2
Figura 2.1: Representação da estrutura repetitiva do PET [4]. . . . .	5
Figura 2.2: Fluxograma de Produção Rhodia-Ster para o PET. [6]. . . . .	6
Figura 2.3: Produção de Resinas Termoplásticas no Brasil em 2002 [8]. . . . .	8
Figura 2.4: Consumo Aparente das Principais Resinas no Brasil em porcentagem em 2002. [8]. . . . .	9
Figura 2.5: Aplicação da Resina PET grau garrafa por segmento [9]. . . . .	10
Figura 2.6: Demanda de embalagens de PET ao longo dos anos e reciclagem pós-consumo [10]. . . . .	12
Figura 2.7: Distribuição dos mercados para o PET reciclado. [10]. . . . .	13
Figura 2.8: Representação da unidade repetitiva da Poli(éter imida ) PEI [12]. . . . .	14
Figura 2.9: Diagrama de Fases da Blenda PET/PEI obtida por Chen, Hwang, Yang e Wang [22]. . . . .	19
Figura 3.1: Espectro de absorvância característico do Tinuvin® 1577 na Região do UV-Visível.[29] . . . . .	33

Figura 3.2: Representação esquemática da câmara de mistura do reômetro de torque com o rotor tipo ‘roller’ [49].....	47
Figura 3.3: Reômetro de Torque utilizado da marca HAAKE [46].....	48
Figura 3.4: Detalhe da câmara de mistura do reômetro de Torque marca HAAKE [46]. .....	49
Figura 3.5: Tipos de rotores que podem ser utilizados num reômetro de torque [46]. .....	50
Figura 3.6: Representação esquemática do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração.....	55
Figura 3.7: Esquema representativo da aparelhagem utilizada na sorção de vapor d’água e diclorometano em atividade 0,3 (em massa) ①, e imersos em água ②, efetuados nos corpos de prova anteriormente ao ensaio de tração. ....	57
Figura 3.8: Equipamento utilizado para efetuar os ensaios de tração, EMIC DL 2000.....	58
Figura 3.9: Câmara de envelhecimento sob radiação UV.....	60
Figura 3.10: Esquema da aparelhagem utilizada para Ciclagem Térmica.....	62
Figura 4.1: Espectros Típicos de Filmes das Resinas RHOPET S80, PETRI, PETRV e PEI ULTEM 1010. ....	63

Figura 4.2: Espectros de FTIR típicos da região entre 1000 a 750cm <sup>-1</sup> .....	64
Figura 4.3: Espectros de FTIR para A) PET e B) PEI [20] .....	65
Figura 4.4: Curvas de DSC para as resinas RHOPET S80; PET reciclado incolor e PET reciclado verde (20°C/min) na 1ª varredura. ....	66
Figura 4.5: Comportamento térmico das resinas PET e PEI na 2ª varredura. ...	68
Figura 4.6: Curvas Termogravimétricas de PET em várias taxas de aquecimento em atmosfera (a) inerte (b) oxidante.....	70
Figura 4.7: Cinéticas de Decomposição para os diferentes PET em atmosfera (a) nitrogênio e (b) ar sintético. ....	72
Figura 4.8: Energia de Ativação nas diferentes isopléticas para PET sob atmosfera de nitrogênio .....	74
Figura 4.9: Energias de Ativação para PET em atmosfera de Ar sintético. ....	75
Figura 4.10: Termogramas das Análises de OIT nas diferentes temperaturas (240°C, 280°C, 300°C e 320°C) para: A) RHOPET S80; B) PET rec. incolor; C) PET rec. verde respectivamente. . ....	77
Figura 4.11: Relação entre Viscosidade Aparente e Taxa de Cisalhamento obtidas por Reometria Capilar.....	81
Figura 4.12: Deformação na ruptura para as amostras originais secas.....	83

Figura 4.13: Massas Moleculares Viscosimétricas, $M_v$ das Amostras Originais (S80, PETRI, PETRV) e das Amostras Processadas no HAAKE (HS80, HPETRI e HPETRV).....	84
Figura 4.14: Comportamento do módulo elástico das amostras originais e do RHOPET S80 processada no HAAKE. ....	86
Figura 4.15: Deformação na Ruptura das amostras originais, bem como a amostra HS80 após imersão em água por 10 dias.....	88
Figura 4.16: Comparação da Deformação na Ruptura das amostras originais e HS80 secas e após imersão em água por 10 dias. ....	89
Figura 4.17: Comportamento do Módulo Elástico das amostras originais, bem como da amostra HS80 após imersão em água por 10 dias. ....	90
Figura 4.18: Comparação do Módulo Elástico da amostras originais e HS80 secas e imersas em água por 10 dias. ....	91
Figura 4.19: Comportamento do módulo elástico para as amostras S80, PETRI e PETRV submetidas à exposição ao vapor d'água por 10 dias.....	92
Figura 4.20: Resultados da deformação específica na ruptura para as amostras S80, PETRI e PETRV submetidas à exposição ao vapor d'água por 10 dias. ....	93
Figura 4.21: Comparação do comportamento do módulo elástico das amostras S80, PETRI e PETRV e HS80, secas, submetidas à exposição ao vapor d'água e imersas por 10 dias. ....	94

Figura 4.22: Comparação da Deformação na Ruptura das amostras S80, PETRI e PETRV e HS80 secas, submetidas à exposição ao vapor d'água e imersas por 10 dias.....	95
Figura 4.23: Comportamento do torque na mistura RHOPET em diferentes tempos de processamento.....	97
Figura 4.24: Comportamento do torque na preparação S80/PEI 10% respectivamente em diferentes tempos de processamento.....	98
Figura 4.25: Comportamento $\log (T/T_{\text{máx.}})$ em função do tempo normalizado da mistura da amostra de RHOPET S80 e da blenda S80/PEI 10% no HAAKE realizada sob as atmosferas de ar de nitrogênio nas temperaturas, 270° e 290°C.....	99
Figura 4.26: Comportamento $\log (T/T_{\text{máx.}})$ em função do tempo normalizado da mistura de preparação da blenda S80/PEI 10% no HAAKE realizada sob as atmosferas de ar e de nitrogênio nas temperaturas, 270° e 290°C.....	100
Figura 4.27: Reogramas das preparações das amostras estabilizadas de S80, PETRI e PETRV. ....	102
Figura 4.28: Expansão da Figura 4.27 entre 2 e 15 minutos de mistura.....	102
Figura 4.29: Comparação do comportamento do torque em função do tempo de processamento no reômetro de Torque para a blenda S80/PEI 10% a 290°C, atm Ar e 40 rpm.....	103

Figura 4.30: Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas S80/PEI 10%, 25%, e 50% processadas no reômetro de torque por 5 min. ....	105
Figura 4.31: Reogramas da preparação das blendas S80/PEI sem estabilizantes a 290°C, 40 rpm, atmosfera de nitrogênio por 15 min.....	110
Figura 4.32: Reogramas da preparação das blendas S80/PEI sem estabilizantes a 290°C, 40 rpm, atmosfera de nitrogênio por 15 min.....	111
Figura 4.33: Reogramas da preparação das blendas PETRI/PEI estabilizadas com Irganox/Irgafos e Tinuvin 1577 a 290°C, 40 rpm, atmosfera N2 por 15 min.....	112
Figura 4.34: Reogramas da preparação das blendas PETRV/PEI estabilizadas com Irganox/Irgafos e Tinuvin 1577 a 290°C, 40 rpm, atmosfera N2 por 15 min.....	112
Figura 4.35: Comparação entre o Torque em função do Conteúdo de PEI, tomado na preparação das blendas no tempo de 15 min, para os diferentes tipos de PET .....	113
Figura 4.36: Espectros FTIR de Blendas PET/PEI A) 20%; B) 40%; C) 60%; D) 80% em peso de PEI [20] .....	114
Figura 4.37: Espectros de FTIR para as blendas S80/PEI preparadas no HAAKE.....	115

Figura 4.38: Razão Conformacional Trans e Gauche para resina RHOPET S80 e suas respectivas blendas S80/PEI (0, 5, 10, 20 e 50% em peso de PEI) preparadas no HAAKE. ....	117
Figura 4.39: Comportamento térmico para as blendas processadas no HAAKE, 1ª aquecimento. ....	119
Figura 4.40: Influência da adição de PEI na Tg do PET para blendas S80/PEI.....	121
Figura 4.41: Comportamento térmico das blendas preparadas no HAAKE....	122
Figura 4.42: Deformação na ruptura das amostras secas das blendas PET/PEI em função do conteúdo de PEI. ....	128
Figura 4.43: Comportamento do Módulo Elástico em função do conteúdo de PEI para as amostras secas das blendas.....	129
Figura 4.44: Comportamento da Deformação na ruptura em função do conteúdo de PEI.....	130
Figura 4.45: Comportamento do Módulo Elástico em função do conteúdo de PEI para amostras das blendas imersas em água por 10 dias.....	131
Figura 4.46: Comparação entre as amostras Secas e Úmidas com relação ao comportamento da deformação específica em função do conteúdo de PEI.....	132
Figura 4.47: Comparação entre as amostras Secas e Úmidas com relação ao comportamento do Módulo Elástico em função do conteúdo de PEI.....	133

Figura 4.48: Absorção de Água em função do conteúdo de PEI para as blendas S80/PEI. ....	135
Figura 4.49: Comportamento do Módulo Elástico para as amostras das blendas S80/PEI submetidas à exposição ao vapor d'água por 10 dias.....	136
Figura 4.50: Resultados da deformação na ruptura para as amostras das blendas S80/PEI submetidas à exposição ao vapor d'água por 10 dias.....	137
Figura 4.51: Comportamento da deformação na ruptura para amostras secas, imersas em água e após sorção em diclorometano na atividade de 0,3. ....	139
Figura 4.52: Comportamento do Módulo Elástico para amostras secas, imersas em água e após sorção em diclorometano na atividade de 0,3. ....	140
Figura 4.53: Comportamento térmico das blendas originais S80/PEI preparadas no HAAKE (a) 1ª varredura; (b) 2ª varredura. ....	142
Figura 4.54: Temperaturas de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) em função da composição das blendas originais obtidas na 2ª varredura de DSC.....	143
Figura 4.55: Comportamento térmico das amostras S80/PEI após o tratamento térmico por 1h na temperatura de cristalização (T <sub>c</sub> ) determinada na caracterização da amostra original. ....	147
Figura 4.56: Comparação das temperaturas de transição vítrea das as blendas originais S80/PEI e após submetidas ao tratamento térmico na	

temperatura de cristalização determinada na 2ª varredura da amostra original (TT1h/Tc).....	148
Figura 4.57: Comportamento térmico das amostras S80/PEI após o tratamento térmico na temperatura de 230°C por 1h. ....	150
Figura 4.58: Comparação das temperaturas de transição vítrea das as blendas originais e após submetidas ao tratamento térmico por 1h na temperatura de 230°C (TT1h/230°C).....	151
Figura 4.59: Comparação das temperaturas de transição vítrea das as blendas originais e após submetidas aos tratamentos térmicos do Caso A (TT1hTc) e do Caso B (TT1h230°C).....	152
Figura 4.60: Razão Trans em função da composição das Blendas a) S80/PEI; b) PETRI/PEI; c) PETRV/PEI.....	156
Figura 4.61: Razão Gauche em função da composição das Blendas (a) S80/PEI; (b) PETRI/PEI; (c) PETRV/PEI.....	158
Figura 4.62: Interconversões das conformações Trans cristalina (Tc), Trans amorfa (Ta) e Gauche (G); (G $\rightleftharpoons$ Ta, G $\rightleftharpoons$ Tc e Ta $\rightleftharpoons$ Tc) em função da temperatura de tratamento térmico [67] para PET puro. ....	159
Figura 4.63: Log da Razão Trans para blendas (a) S80/PEI; (b) PETRI/PEI e (c) PETRV/PEI .....	161
Figura 4.64: Energias de Ativação para obtenção da Conformação Trans para as blendas S80/PEI, PETRI/PEI e PETRV/PEI. ....	162

Figura 4.65: Comportamento térmico das blendas de S80/PEI nas composições de 0, 10 e 50% nas diferentes temperaturas de tratamento térmico.....	164
Figura 4.66: Entalpias de Fusão em função do conteúdo de PEI para as blendas (a) S80/PEI; (b) PETRI/PEI e (c) PETRV/PEI.....	168
Figura 4.67: Correlação entre Razão Trans e a entalpia de Fusão (a) S80/PEI; (b) PETRI/PEI; e (c) PETRV/PEI .....	170
Figura 4.68: Módulo elástico para blendas S80/PEI secas por 10 dias e expostas à radiação UV por 0, 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	172
Figura 4.69: Módulo elástico para blendas S80/PEI estabilizadas secas por 10 dias e expostas à radiação UV por 0, 50, 100, 200h, 300 e 500h. ....	173
Figura 4.70: Módulo elástico para blendas PETRI/PEI estabilizadas secas por 10 dias e expostas à radiação UV por 0, 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	173
Figura 4.71: Módulo elástico para blendas PETRV/PEI estabilizadas secas por 10 dias e expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	174
Figura 4.72: Módulo elástico para blendas S80/PEI imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h. ....	174
Figura 4.73: Módulo elástico para blendas S80/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50h, 100h, 200h, 300h e 500h.....	175

Figura 4.74: Módulo elástico para blendas PETRI/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	175
Figura 4.75: Módulo elástico para blendas PETRV/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	176
Figura 4.76: Deformação Específica para blendas S80/PEI secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 0, 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	177
Figura 4.77: Deformação Específica para blendas S80/PEI estabilizadas secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	177
Figura 4.78: Deformação Específica para blendas PETRI/PEI estabilizadas secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 0, 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	178
Figura 4.79: Deformação Específica para blendas PETRV/PEI estabilizadas secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 0, 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	178
Figura 4.80: Deformação Específica para blendas S80/PEI imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	179

Figura 4.81: Deformação Específica para blendas S80/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	179
Figura 4.82: Deformação Específica para blendas PETRI/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	180
Figura 4.83: Deformação Específica para blendas PETRV/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	180
Figura 4.84: Energia elástica para blendas S80/PEI secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h .....	182
Figura 4.85: Energia elástica para blendas S80/PEI estabilizadas secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	182
Figura 4.86: Energia elástica para blendas PETRI/PEI estabilizadas secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h .....	183
Figura 4.87: Energia elástica para blendas PETRV/PEI estabilizadas secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h .....	183

Figura 4.88: Energia elástica para blendas S80/PEI imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h .....	184
Figura 4.89: Energia elástica para blendas S80/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h .....	184
Figura 4.90: Energia elástica para blendas PETRI/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h .....	185
Figura 4.91: Energia elástica para blendas PETRV/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.....	185
Figura 4.92: Energia elástica para Rhopet S80 seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.....	188
Figura 4.93: Energia elástica para a blenda S80/PEI 10% seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.....	189
Figura 4.94: Energia elástica para a blenda S80/PEI 25% seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.....	189
Figura 4.95: Energia elástica para a blenda S80/PEI 50% seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.....	190

Figura 4.96: Energia elástica para a Rhopet S80 estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.....	190
Figura 4.97: Energia elástica para a blenda S80/PEI 10% estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C. .	191
Figura 4.99: Energia elástica para a blenda S80/PEI 25% estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C. .	191
Figura 4.99: Energia elástica para a blenda S80/PEI 50% estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C. .	192
Figura 4.100: Energia elástica para Ultem 1010 PEI estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.....	192
Figura 4.101: Energia elástica para a PETRI estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.....	193
Figura 4.102: Energia elástica para a blenda PETRI/PEI 10 % estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.....	193
Figura 4.103: Energia elástica para a blenda PETRI/PEI 25 % estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.....	194
Figura 4.104: Energia elástica para a blenda PETRI/PEI 25 % estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.....	194

Figura 4.105: Energia elástica para PETRV estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C ..... 195

Figura 4.106: Energia elástica para a blenda PETRV/PEI 10 % estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C..... 195

Figura 4.107: Energia elástica para a blenda PETRV/PEI 50 % estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C..... 196

## Índice De Tabelas

Tabela 2.1: Desempenho do PET no Brasil nos últimos três anos [7,8].....	9
Tabela 2.2: Capacidade Instalada em toneladas para a fabricação de PET no Brasil em 2002.....	10
Tabela 3.1: Propriedades físico-químicas do Irgafos 168. [30].....	29
Tabela 3.2 - Propriedades físicas e químicas do Irganox 1010. [31].....	31
Tabela 3.3: Propriedades físicas e químicas do Tinuvin 1577. [29].....	34
Tabela 4.1: Resultados da análise de DSC para as resinas secas a 130°C/8h....	67
Tabela 4.2: Resultados da determinação do Tempo de Indução Oxidativa, OIT para as diferentes amostras de PET. ....	78
Tabela 4.3: Resultados de Viscosimetria em Solução. ....	79
Tabela 4.4: Medidas de Índice de Fluidez para os diferentes PET.....	80
Tabela 4.5: Razão de viscosidade para $\gamma = 50s^{-1}$ . ....	82
Tabela 4.6: Comportamento do módulo elástico para as amostras originais secas, imersas e submetidas ao vapor d'água.....	95
Tabela 4.7: Comportamento do módulo elástico para as amostras originais secas, imersas e submetidas ao vapor d'água.....	96

Tabela 4.8: Resultados de ensaios mecânicos de tração determinados para as amostras preparadas no HAAKE em diferentes atmosferas, tempos e temperaturas. ....	106
Tabela 4.9: Resultados da análise de DSC para as blendas preparadas de PETS80/PEI no HAAKE na 1ª varredura. ....	118
Tabela 4.10: Valores das Temperaturas de Transição Vítreas tomadas no resfriamento previamente à 2ª varredura para as blendas PETS80.....	121
Tabela 4.11: Resultados de DSC para as blendas S80/PEI na 2ª varredura. ...	122
Tabela 4.12: Medidas de Densidade dos filmes utilizados no ensaio de tração e suas respectivas frações cristalinas. ....	125
Tabela 4.13: Fração Cristalina dos filmes utilizados no ensaio de tração. ....	127
Tabela 4.14: Resultados de DSC para as blendas S80/PEI na 1ª varredura. ...	144
Tabela 4.15: Resultados de DSC para as blendas S80/PEI na 2ª varredura. ...	144
Tabela 4.16: Resultados de DSC após TT1h/Tc das Blendas S80/PEI preparadas no HAAKE.....	146
Tabela 4.17: Resultados de DSC após TT1h/230°C Blendas S80/PEI.....	149
Tabela 4.18: Resultados da Análise de DSC para as blendas S80/PEI nas diferentes temperaturas de tratamento térmicos.....	166
Tabela 4.19: Valores de energia elástica em função do tipo de tratamento.....	198

## Símbolos e Abreviaturas

a	Atividade; Constante de viscosidade
A	Absorção
ABEPET	Associação Brasileira dos Fabricantes de Embalagens de PET
ABIPET	Associação Brasileira Das Indústrias De PET
ABNT	Associação Brasileira De Normas Técnicas
b	Constante da equação Arrhenius
BHET	Bis 2-hidroxietil tereftalato
°C	Grau Celsius, centígrados
c	Concentração
cm	Centímetro
cm <sup>3</sup>	Centímetro cúbico
CNPq	Conselho Nacional De Pesquisa
DEMa	Departamento de Engenharia De Materiais
dL	Decilitro
DMT	Dimetil tereftalato
DQ	Departamento de Química
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória; <i>Differential Scan Calorimetric</i>
$\Delta H$	Calor, entalpia
$\Delta H_{\text{crist}}$	Entalpia de cristalização
$\Delta H_{\text{fusão}}$	Entalpia de fusão
$E_a$	Energia de ativação
EG	Etileno glicol
EVA	Copolímero de etileno-acetato de vinila
FTIR	Infravermelho com Transformada De Fourier, <i>Fourier Transform Infrared</i>
$\rho$	Densidade
°	Grau
g	Gramma
G	Conformação Gauche Amorfa
h	Hora
HAAKE	Reômetro de Torque da marca HAAKE
HDPE	Polietileno De Alta Densidade, <i>High Density Polyethylene</i>
HS80	Rhopet S80 processado no HAAKE
IPI	Imposto sobre Produtos Industrializados
J	Joule
K	Constante de viscosidade
$k_1, k_2,$	Constantes geométricas referentes aos rotores
kg	kilograma
$K_g$	Constante de nucleação
kgf	kilogramaforça

kJ	kilo joule
L	Litro
LDPE	Polietileno De Baixa Densidade, <i>Low Density Polyethylene</i>
LLDPE	Polietileno De Baixa Densidade Linear, <i>Low Linear Density Polyethylene</i>
MFI	Índice De Fluidez, <i>Melt Flow Index</i>
mg	miligrama
min	minuto
mL	mililitro
mm	milímetro
MO	Microscopia óptica
mol	Mol, moles
MPa	Megapascal
MPs	Matérias-primas
$M_v$	Massa Molecular Média Viscosimétrica
n	Fator de potência
N	Newton, Velocidade nos rotores
NBR	Norma Brasileira
nm	Nanômetros
Nm	Unidade de torque, Newton Metro
OIT	Tempo de indução oxidativa, <i>oxidative induction time</i>
Pa	Pascal
PEI	Poli(éter imida), <i>Polyetherimide</i>
PET	Poli(tereftalato de etileno), <i>Poly(Ethylene Terephthalate)</i>
PETG	PET grau garrafa
PETR	PET reciclado
PETRI	PET reciclado incolor
PETRV	PET reciclado verde
PI	Poliimida, <i>Polyimide</i>
PP	Polipropileno, <i>Polypropylene</i>
PS	Poliestireno, <i>PolyStyrene</i>
PTA	Ácido tereftálico purificado
PVC	Policloreto de vinila, <i>PolyVinyl Chloride</i>
R	Radical; Constante dos gases
rpm	Rotação por minuto
$R_T$	Razão de conformação trans; Razão trans
s	segundos
S80	Rhopet s80
SALS	Espalhamento de luz de baixo ângulo, <i>Small-Angle Light Scattering</i>
SAXS	Raio -X de baixo ângulo, <i>small-angle x-ray</i>
t	Tempo, tonelada
T	Temperatura
$t_0$	Tempo de escoamento solvente

T <sub>a</sub>	Conformação trans amorfa
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
T <sub>d</sub>	Temperatura de início de segregação
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea, <i>Glass Temperature</i>
TGA	Análise termogravimétrica, analisador termogravimétrico, <i>Thermogravimetric Analysis, Thermogravimetric Analyser</i>
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão, <i>Melt Temperature</i>
ton	Tonelada
TT	Tratamento térmico
UFSCar	Universidade federal de são carlos
UV	Ultravioleta
v	Volume, volt
V <sub>esp</sub>	Viscosidade específica
VI	Viscosidade intrínseca
VIPE	Vendas internas para exportação
VR	Viscosidade relativa
W	Watt
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
%	Porcentagem
$\epsilon$	Absortividade molar
$\tau$	Cisalhamento, tensão cisalhamento
$\eta$	Coefficiente de viscosidade
$\propto$	Proporcional
$\chi_{12}$	Parâmetro de Interação de Flory
$\eta_a$	Viscosidade aparente
$\phi_c$	Fração cristalina
$\sigma_e$	Energia livre
$\mu\text{m}$	Micron
<	Menor
>	Maior
®	Registrado(a)

# Capítulo 1

## 1 - Introdução

O século passado foi marcado por inúmeras descobertas de diferentes tipos de polímeros, incentivado pela busca de materiais que pudessem substituir metais, vidros, madeiras, etc, bem como, de polímeros com propriedades diferenciadas e que atendessem a uma determinada aplicação.

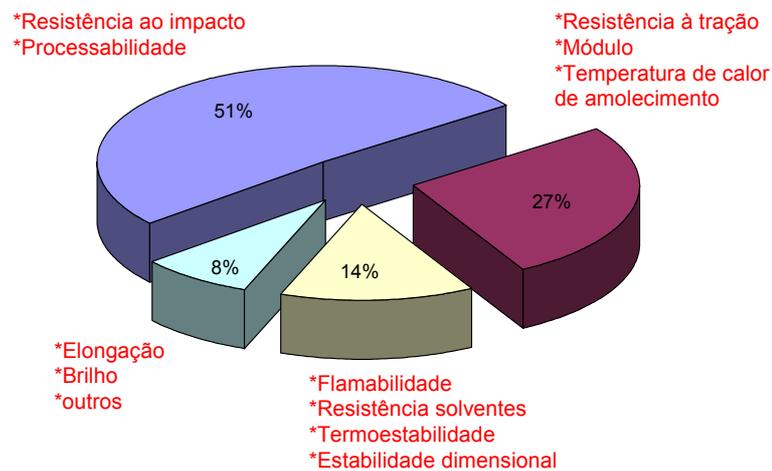
O desenvolvimento de novos materiais poliméricos pode ser resumido assim:

Primeira Etapa: Síntese de polímeros obtidos a partir de um único tipo de monômero, denominados homopolímeros, os quais apresentam propriedades únicas, que em certas ocasiões não foram suficientes para uma determinada aplicação.

Segunda Etapa: Síntese de Copolímeros, obtenção de polímeros a partir de diferentes monômeros visando obter produtos com propriedades nem sempre intermediárias comparadas àquelas apresentadas pelos homopolímeros. Esta técnica foi e ainda é onerosa e de alto custo.

Terceira Etapa: A preparação de misturas físicas, ou blendas de polímeros é um método muito importante para se obter novos materiais e/ou modificar propriedades características de um determinado polímero, principalmente pelo fato da modificação ser muitas vezes de baixo custo em relação ao desenvolvimento e síntese de um novo polímero apresentando a propriedade específica desejada [1,2,3].

O gráfico na Figura 1.1 mostra a distribuição das propriedades desejadas em termos de porcentagem que justificam os motivos para a preparação de uma blenda polimérica:



**Figura 1.1:** Motivos para a preparação de uma blenda ou liga polimérica [1].

Incorporando-se a este fato a utilização de materiais reciclados, pode-se viabilizar ainda mais a produção de novos materiais poliméricos, bem como cooperar com a preservação do meio ambiente aumentando-se o tempo de vida útil do polímero. Uma tendência atual tem-se, portanto, aflorado: a preparação de blendas a partir de materiais virgens e reciclados.

Seguindo esta tendência, a proposta deste trabalho é estudar uma blenda constituída por uma resina virgem, Poli(éter imida) (PEI) e um polímero reciclado de garrafas de refrigerantes, Poli(etileno tereftalato) (PET).

O foco deste estudo estará na verificação da influência da adição de Poli(éter imida) (PEI) ao Poli(etileno tereftalato) reciclado (PETR) de garrafas de refrigerantes, correlacionando a miscibilidade das misturas; comportamento térmico e mecânico, e o nível de retenção destas propriedades após envelhecimento sob ação de UV; Ciclagem térmica; e frente à adição de Estabilizantes.

## **CAPÍTULO 2**

### **2 - Revisão Bibliográfica**

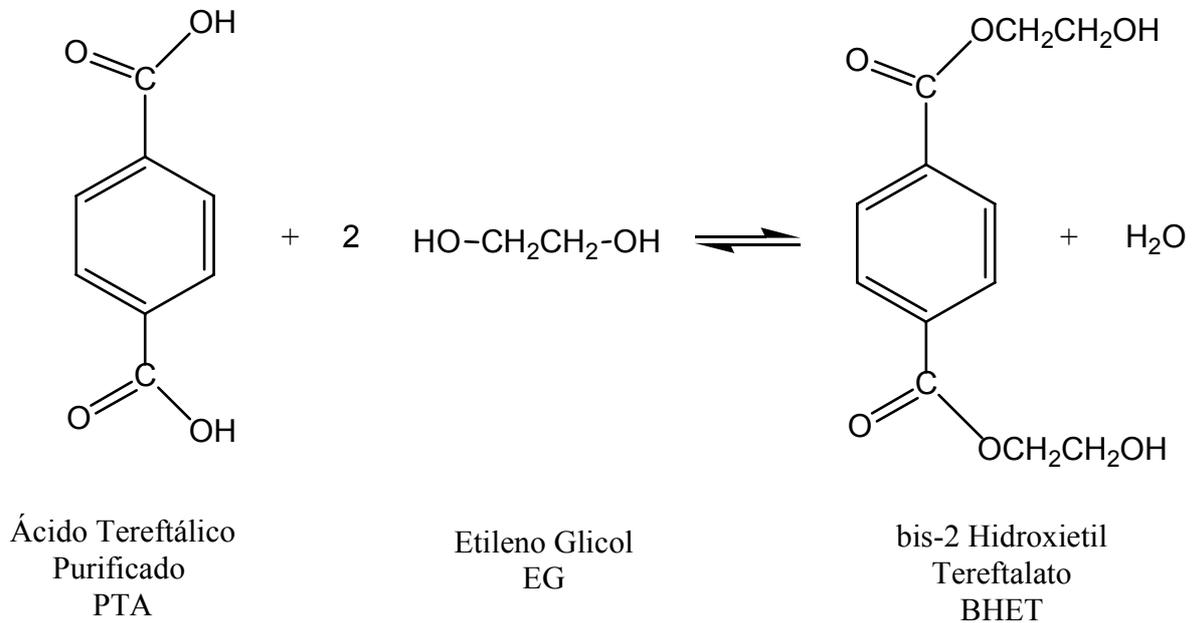
#### **2.1 - Aspectos gerais sobre o Polietileno tereftalato (PET), Poli(éter imida)(PEI) e a blenda PET/PEI**

##### **2.1.1 – Poli(etileno tereftalato) PET**

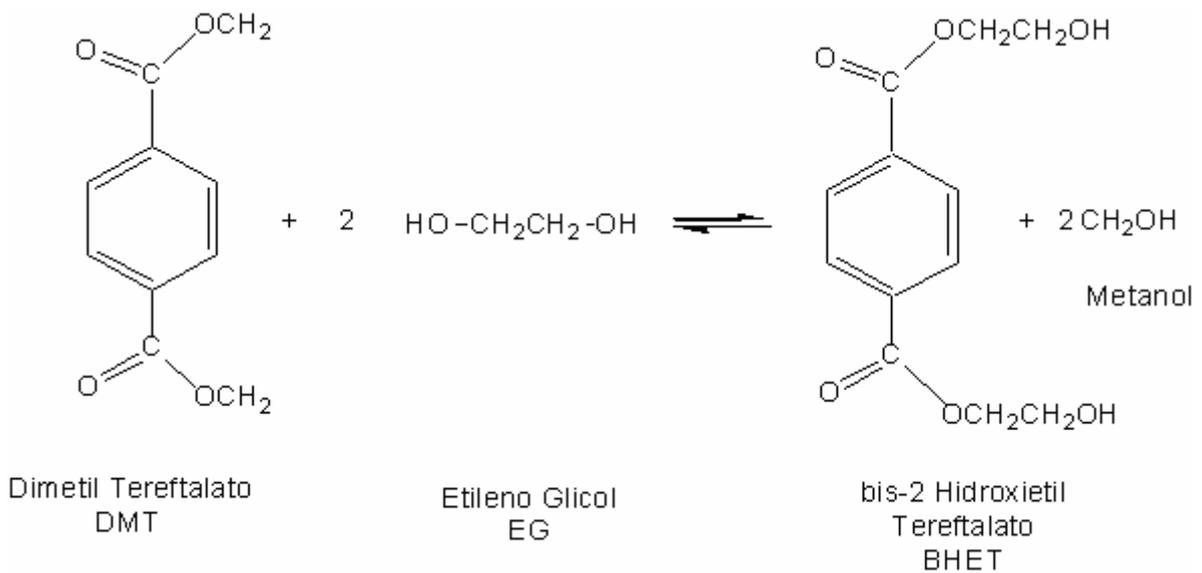
O Poli(etileno tereftalato), PET, é um termoplástico amorfo com tendência a cristalização pertence à família dos poliésteres. Foi sintetizado pela primeira vez em 1941, sendo sua aplicação inicial a confecção de fibras têxteis. A aplicação no setor de embalagens surgiu no final da década de 60 e sua aplicação principalmente para a produção de garrafas vem ultimamente ganhando espaço no mercado devido a três das suas principais propriedades: resistência ao impacto, transparência e resistência à permeabilidade de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub> [3,4,5].

Industrialmente o Poli (etileno tereftalato), PET, é obtido por duas rotas químicas. 1) Esterificação direta do ácido tereftálico purificado; e 2) Transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol (EG). Seguem abaixo as reações de polimerização do PET [6].

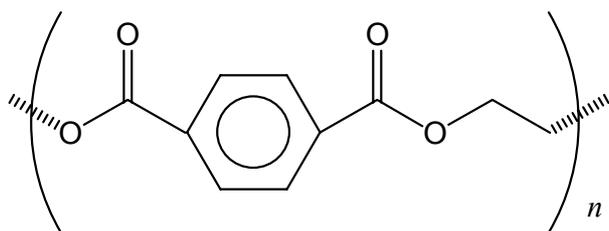
1. **Esterificação Direta** do ácido tereftálico purificado (PTA) com etileno glicol (EG) [6]:



2. **Transesterificação** do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol (EG) [6].



A unidade repetitiva do PET é apresentada na Figura 2.1:

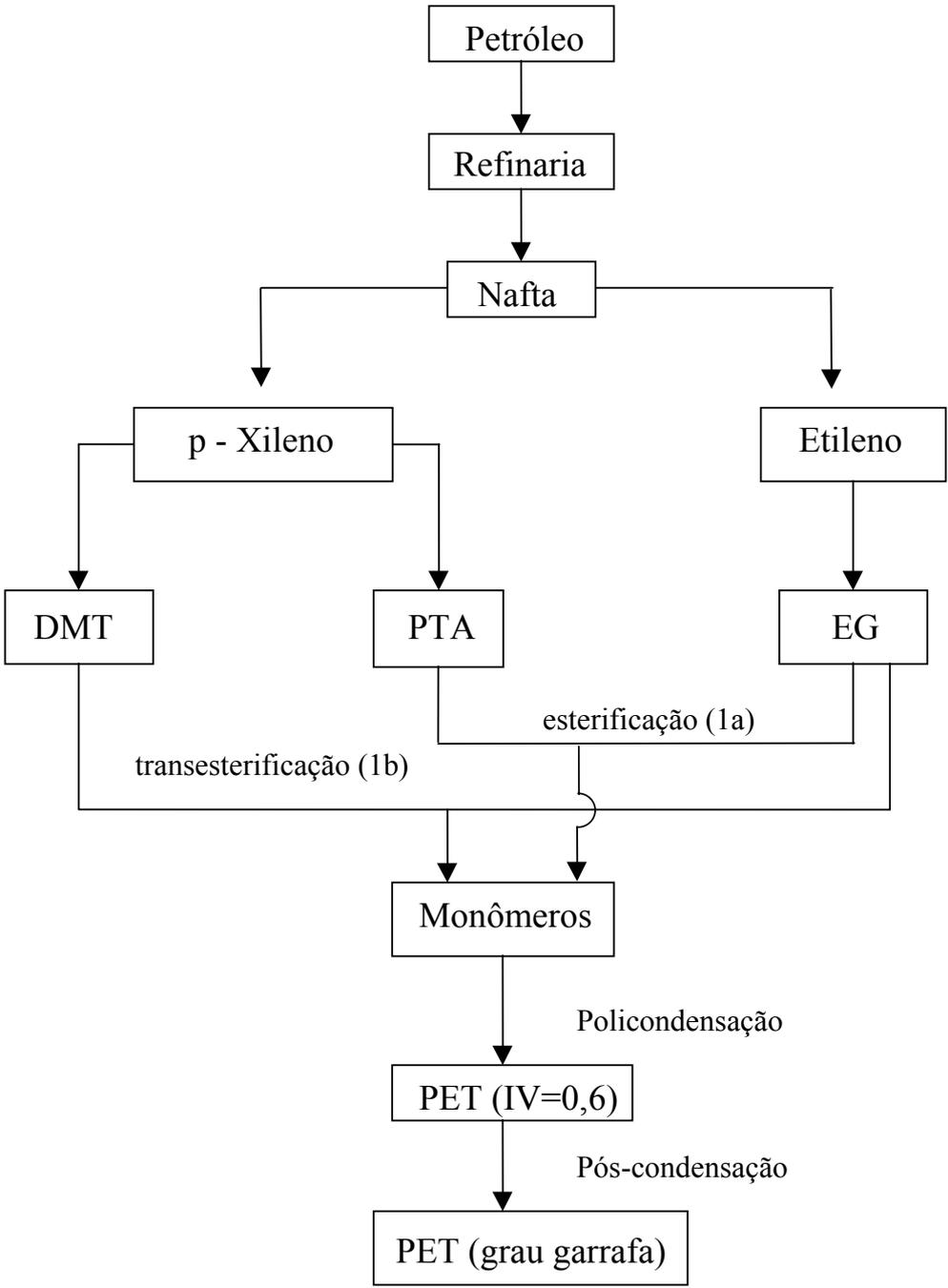


**Figura 2.1:** Representação da estrutura repetitiva do PET [4].

O maior fabricante brasileiro de PET, a Rhodia-Ster, que hoje pertence ao grupo Mossi & Ghisolfi, segue as duas vias para obter o produto final em duas fases. Na primeira fase ocorre a policondensação do etileno glicol (EG) com o ácido tereftálico purificado, (PTA) a polimerização é realizada no estado líquido sob ação de vácuo e presença de catalisadores para eliminação da água formada na reação. Há ainda a alternativa de obter o PET utilizando no lugar do ácido o dimetil tereftalato, obtendo-se como subproduto o metanol.

De acordo com a Rhodia-Ster, o PET é obtido no estado amorfo com índice de viscosidade em torno de 0,6g/dL, com grau de polimerização em torno de 90 e então resfriado. Não é economicamente viável obter resinas com viscosidade intrínseca maior que 0,7g/dL, utilizando somente polimerização em fase líquida. Desta forma, é realizada uma segunda polimerização (2ª fase) a 205°C, pós-condensação no estado sólido, onde a resina PET amorfa obtida na primeira fase é cristalizada continuamente até obter um grau de polimerização na faixa de 125-150.

A rota completa para produção do PET industrialmente pela Rhodia-Ster está representada no fluxograma na Figura 2.2 [6]:



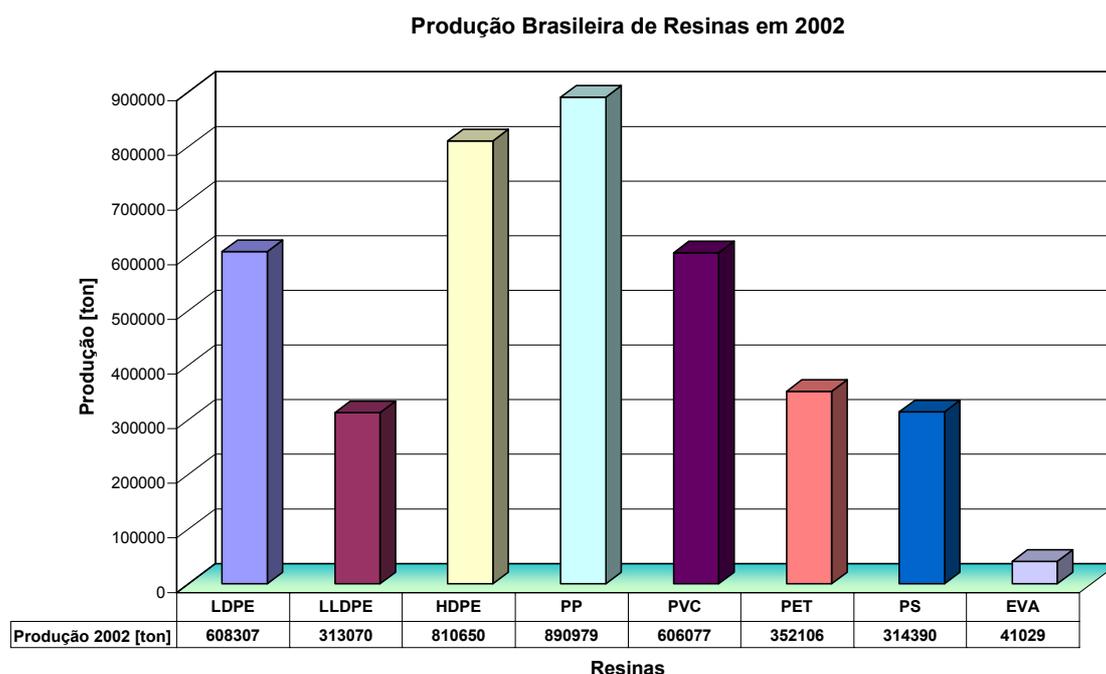
**Figura 2.2:** Fluxograma de Produção Rhodia-Ster para o PET. [6]

O PET em sua preparação é muitas vezes modificado por copolimerização, introduzindo como comonômero o ácido isoftálico, com o objetivo de diminuir a velocidade e o grau de cristalização no produto final e o ponto de fusão em relação ao homopolímero. O menor ponto de fusão permite menor consumo de energia, maior facilidade no processamento, enquanto que menores velocidades de cristalização possibilitam a produção de embalagens com paredes mais espessas. Entretanto, a introdução de um comonômero na preparação do PET, pode ocasionar fissuramento superficial sob tensão, *stress-cracking*, em maior intensidade, e em consequência aumentar a fragilização da embalagem produzida devido ao aumento de vazios [6].

### 2.1.1.1 - Aspectos Econômicos sobre o Polietileno Tereftalato

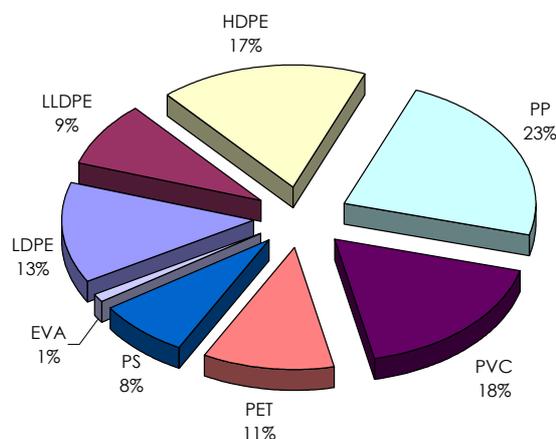
Em 2003 foram produzidas mais de 4,1 milhões de toneladas de resinas termoplásticas, porém o consumo de resinas termoplásticas no Brasil, estimado em 21,5 kg por habitante, caiu 4,5% em comparação com 2002. O mercado esteve à mercê de fatores internos e externos, vinculados à transição de governo, às taxas de juros locais, ao fantasma das especulações de investimentos externos baseados no risco país e à Guerra no Iraque, que forçou o aumento no preço do petróleo e seus derivados, que por consequência inflacionou os preços das principais matérias-primas, por exemplo, para a produção da resina PET (monoetilenoglicol e paraxileno), apresentaram um aumento de 60% em relação a dezembro de 2002.[7].

Dentre as resinas termoplásticas produzidas no Brasil em 2002, o PET posicionou-se na quinta colocação, como pode ser observado na Figura 2.3 [8].



**Figura 2.3:** Produção de Resinas Termoplásticas no Brasil em 2002 [8].

O consumo aparente das principais resinas no Brasil em termos de porcentagem é mostrado na Figura 2.4.[8]



**Figura 2.4:** Consumo Aparente das Principais Resinas no Brasil em porcentagem em 2002. [8]

Na Tabela 2.1 é apresentado o desempenho do PET no Brasil durante os últimos três anos [7,8].

**Tabela 2.1:** Desempenho do PET no Brasil nos últimos três anos [7,8]

	2001	2002	2003
<b>Produção</b>	329.071	352.106	304.500**
<b>Vendas Internas</b>	273.561	300.917	-
<b>Importações</b>	181.600	135.643	-
<b>VIPE*</b>	0	0	-
<b>Vendas Externas</b>	28.268	52.000	-
<b>Consumo Aparente</b>	482.403	435.749	413.962
<b>Vendas Int.+VIPE+Imp.</b>	455.161	436.560	-

\*VIPE - Vendas internas para exportação. \*\*dados Rhodia Ster- M&G

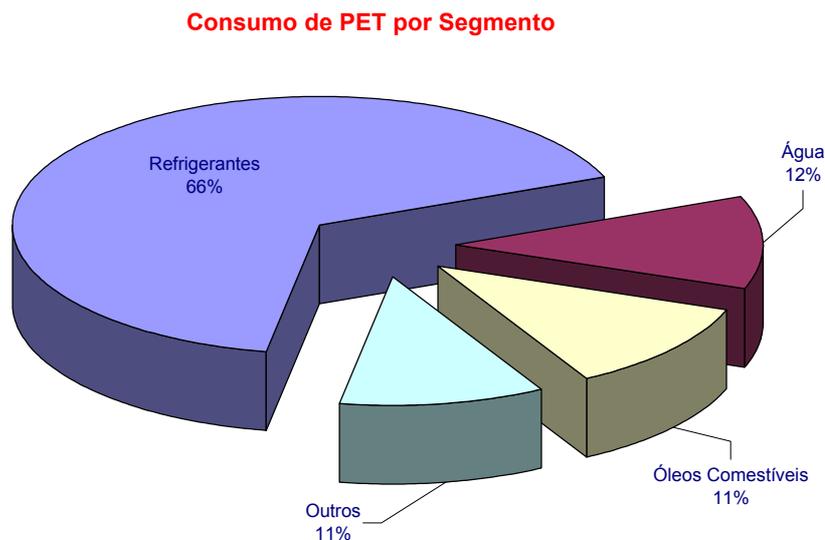
A capacidade instalada de produção de PET no Brasil é dividida entre as empresas Braskem (ex-Propet), Fibra Nordeste, Rhodia-Ster- M&G e

Ledervin, além de que o mercado pode ser abastecido pela planta da Eastman na Argentina [8]. Na Tabela 2.2 é mostrada a capacidade de cada empresa na fabricação de PET no Brasil em 2002 [8].

**Tabela 2.2:** Capacidade Instalada em toneladas para a fabricação de PET no Brasil em 2002.

<b>Rhodia Ster – M&amp;G</b>	270.000
<b>Braskem (ex-Propet)</b>	60.000
<b>Fibra Nordeste</b>	24.000
<b>Ledervin</b>	9.000
<b>Total</b>	<b>363.000</b>

O PET tem como principal aplicação a fabricação de embalagens para refrigerantes carbonatados como pode ser observado na Figura 2.5 [9]



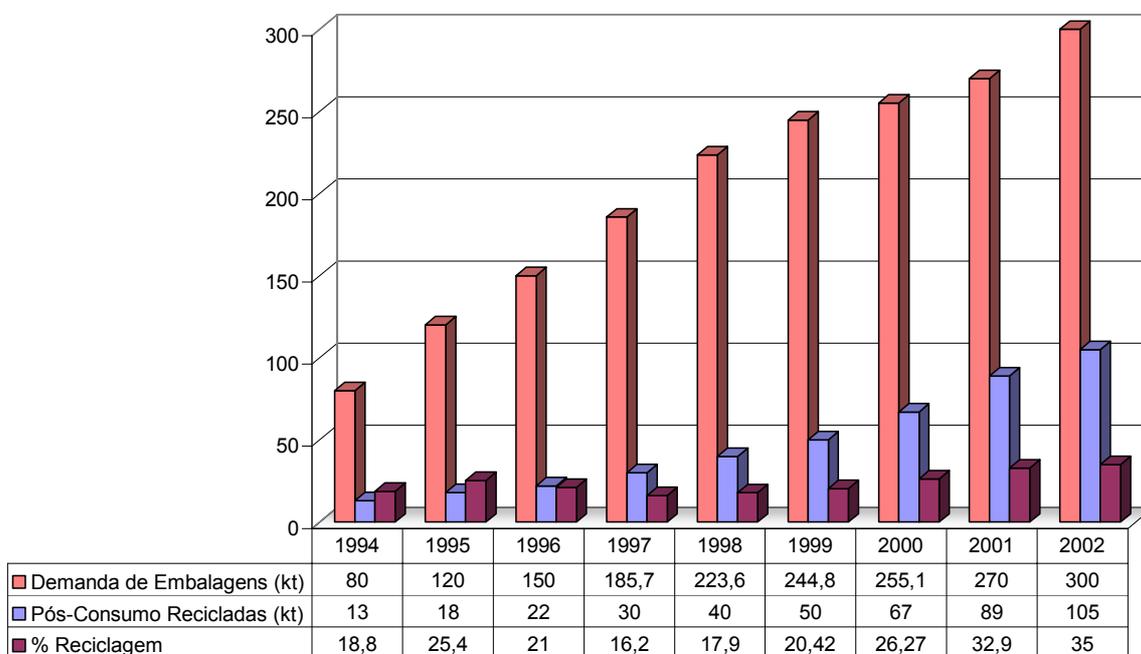
**Figura 2.5:** Aplicação da Resina PET grau garrafa por segmento [9].

O consumo de PET está diretamente ligado ao consumo de refrigerantes e muito associado ao fator clima e ao poder aquisitivo da população, pois é um produto sazonal e que reflete o impacto da economia do país. [9].

Contudo, de acordo com dados da ABIPET, o Brasil absorve menos de 5% da produção mundial da resina, e se apresenta na 33<sup>a</sup> posição no *ranking* mundial em consumo *per capita* de embalagens de PET, o que indica um forte potencial para expansão do crescimento da indústria nacional do PET. [9]. Os focos de aplicação estão voltados atualmente às embalagens para indústria farmacêutica e de embalagens para maioneses.

### 2.1.1.2 - Aspectos gerais sobre reciclagem de PET.

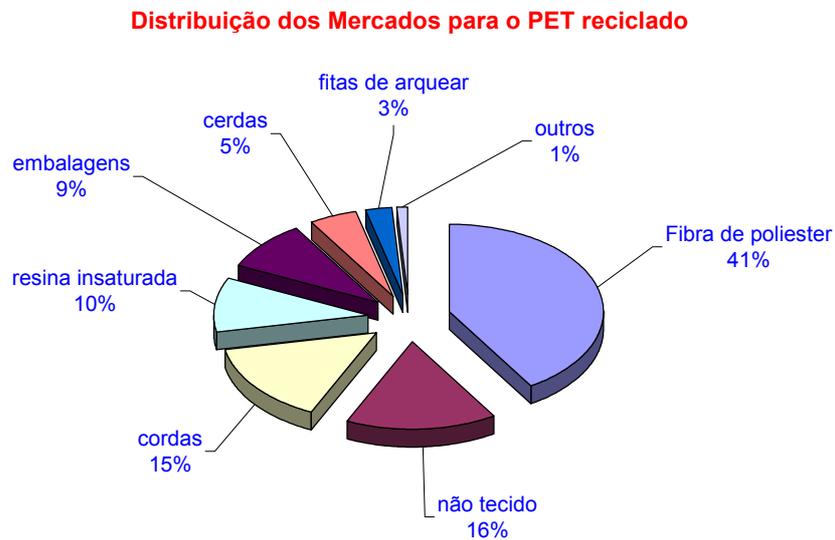
Com a tendência de expansão no consumo de embalagens aumenta-se a quantidade de materiais plásticos descartados. De acordo com Alfredo Sette, presidente da Associação Brasileira dos Fabricantes de Embalagens de PET Abepet, o PET é a variedade de plástico mais procurada para a revalorização, que cresce cerca de 30% ao ano e deve prosseguir neste patamar nos próximos três anos. [10].



**Figura 2.6:** Demanda de embalagens de PET ao longo dos anos e reciclagem pós-consumo [10].

A revalorização esbarra na falta de coleta seletiva, de acordo com o diretor da Recipet Auri César Marçon mais de 80% do PET reciclado é proveniente de lixões [10]. Outro fator é o pagamento de tributos como o IPI de 15% para o PET considerado alto comparado com os demais plásticos que pagam 5%. [10]

A resina PET reciclada apresenta perdas de até 30% nas propriedades em comparação à resina virgem. A distribuição das aplicações do PET reciclado no mercado está mostrada na Figura 2.7 [10].

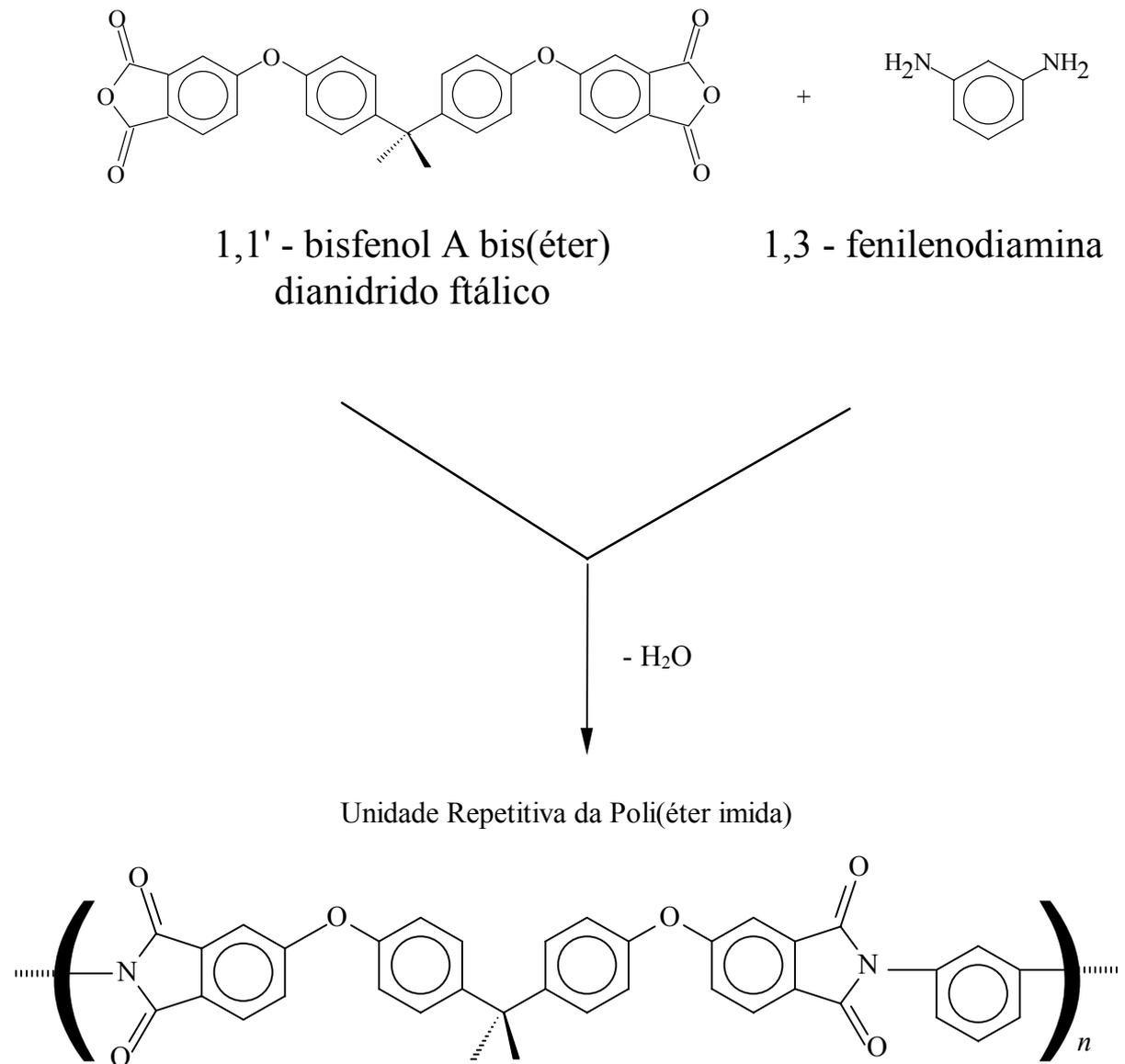


**Figura 2.7:** Distribuição dos mercados para o PET reciclado. [10]

Recentemente novos mercados têm sido desenvolvidos, como, por exemplo, a aplicação na fabricação de tintas alquídicas, blendas com 80% de PET reciclado com outros plásticos também reciclados para fabricação de laminados que substituem resinas fenólicas, fabricação de tubos e conexões aplicados na construção civil, etc. [10].

### 2.1.2 - Poli(éter imida)PEI

A Poli(éter imida), PEI é um polímero amorfo obtido a partir da reação de policondensação entre um dianidrido contendo ligações éter e uma diamina aromática, como apresentados na Figura 2.8 [11,12].



**Figura 2.8:** Representação da unidade repetitiva da Poli(éter imida ) PEI [12].

A unidade imida aromática promove a rigidez, resistências mecânica e térmica, enquanto as ligações contendo o grupo éter conferem flexibilidade às cadeias, o que permite a processabilidade do polímero [11,12].

A Poli(éter imida) foi introduzida como especialidade pela GE Plastics sob o nome comercial ULTEM® em 1982. [11]

A Poli(éter imida), PEI, pertence a classe dos polímeros ou plásticos de engenharia. Esses polímeros geralmente possuem propriedades características que competem com materiais metálicos e cerâmicos, apresentam módulo de elasticidade elevado, resistência a temperaturas relativamente altas; tenacidade; alta resistência ao impacto; resistência à abrasão; bom isolamento elétrico; resistência química e à agressão por exposição ao tempo [11,12,13].

### 2.1.3 - Blenda PET/PEI

O desenvolvimento de uma blenda polimérica tem como princípio o grau de dispersão de seus componentes, com o intuito de se obter sistemas homogêneos ou miscíveis e sistemas compatíveis [1,2,3].

Uma blenda é dita miscível quando seus componentes misturam-se intimamente a nível molecular, não havendo qualquer segregação, ou seja, separação de fases entre os componentes. Esta definição é equivalente ao conceito de solução, onde se tem uma mistura homogênea de soluto e solvente coexistindo numa única fase, desta forma faz-se a analogia de miscibilidade e solubilidade [1,3]. Por outro lado, a definição de compatibilidade de uma blenda é mais abrangente do que a miscibilidade. Enquanto a miscibilidade representa estados de misturas de polímeros, a compatibilidade representa estados de mistura onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados. Os fatores que afetam a miscibilidade da blenda estão diretamente ligados aos tipos de interações existentes nos homopolímeros de origem e principalmente à morfologia no que se diz respeito à cristalização dos mesmos, bem como às interações resultantes entre os componentes pós mistura [1,2,3].

Os poucos trabalhos encontrados sobre a blenda PET/PEI estão direcionados a miscibilidade dos componentes.

Martínez, Eguiazábal, Nazábal [14], utilizando blendas PET/PEI ricas em PET, observaram uma diminuição na habilidade de cristalização do PET e também um aumento na temperatura de transição vítrea. Ambos estes efeitos são positivos, conferem ao PET uma maior resistência à fusão e reduz a tendência de cristalização.

Jo, Lee, Min e Lee [15], utilizando a Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), observaram miscibilidade na região amorfa das blendas PET/PEI e que a taxa de cristalização do PET foi reduzida com o aumento do conteúdo de PEI.

Chen [16], investigou a blenda PET/PEI utilizando tanto por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), como por microscopia óptica. A blenda foi preparada por precipitação em solução utilizando diferentes solventes: uma mistura de solventes (fenol / tetracloroetano) e ácido dicloroacético. Chen notou que a compatibilidade das blendas depende do solvente utilizado, porém as blendas preparadas com o ácido dicloroacético tiveram um melhor desempenho. Chen [17], também observou uma diminuição no grau de cristalinidade com o aumento do conteúdo de PEI na blenda, após tratamento térmico para a cristalização do PET.

Martínez, Eguiazábal, Nazábal [18], prepararam blendas PET/PEI por termoprensagem e pelo processo de injeção. Algumas composições mostraram estruturas bifásicas nos dois processos. Através da análise dinâmico-mecânica foram observados fracos sinais de transição vítrea. Por outro lado, o módulo elástico e a resistência à tração apresentaram valores acima dos valores esperados pela regra da aditividade, justificado por um provável aumento na densidade e suave orientação. A ductilidade em relação à composição aparece bem abaixo dos valores aditivos, provavelmente devido à presença de uma fase dispersa.

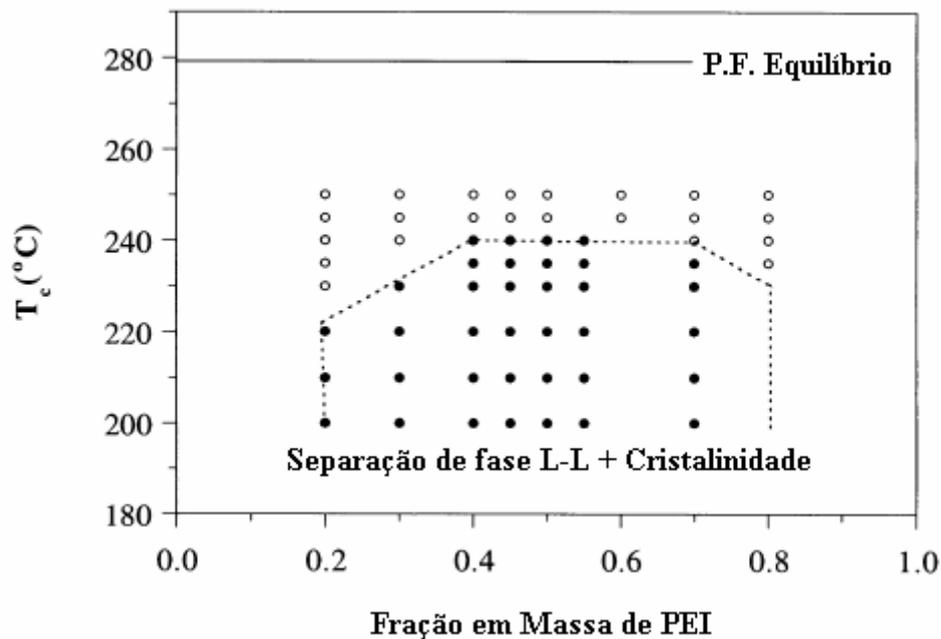
Wen-Chung Ou Yang [19], investigou as isotermas de cristalização do PET nas blendas PET/PEI por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC). Yang aplicou uma análise modificada de Avrami para extrair o comportamento cinético das cristalizações. As taxas de cristalização foram constantes em várias

temperaturas de cristalização ( $T_c$ ) para as diferentes composições da blenda PET/PEI. Um valor médio da constante de nucleação foi obtido  $K_g \sim 2,89 \times 10^5$  a partir da análise de Hoffman-Lauritzen e a energia livre de superfície foi então calculada,  $\sigma_e = 70,6 \text{ erg.cm}^{-2}$ .

Jang e Sim [20], investigaram o comportamento da cristalização da blenda PET/PEI por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As blendas foram preparadas em solução. As várias bandas características da região cristalina do PET foram observadas em função do tempo de tratamento térmico a  $225^\circ\text{C}$ . Foi verificado que a vibração da banda da carbonila deslocou-se  $5 \text{ cm}^{-1}$  para cima em blendas PET/PEI. Jang e Sim consideraram que este deslocamento está de acordo com aumento da banda característica da cristalização do PET, e que é proporcional à fração em massa de PET na blenda PET/PEI. Foi verificado, ainda, que a cristalização do PET ocorre imediatamente sob tratamento térmico para as blendas ricas em PET (20/80, 40/60). No caso das blendas ricas em PEI (60/40, 80/20), a cristalização do PET ocorre na fase rica em PET, somente depois que a fase amorfa está separada dentro da fase rica em PET e na fase rica em PEI.

Chen e Hsiao [21] utilizando a técnica de Espalhamento de Raio-X de Baixo Ângulo, SAXS, investigaram blendas semicristalinas de PET/PEI, com o objetivo de obter estudar parâmetros morfológicos, tal como tamanho de cristal e espessura da região amorfa, após tratamentos térmicos. O autor sugere que as moléculas de PEI são expelidas (segregação) da fase rica em PET durante o tratamento térmico devido a formação de cristalização e simultânea fusão. Foi verificado que abaixo de 20% em PEI, as moléculas estavam predominantemente incorporadas na região interlamelar até a cristalização do PET. Quando a composição excedeu-se a 20% em peso de PEI, ocorreu um significativo deslocamento extralamelar.

Chen, Hwang, Yang e Wang [22] investigaram simultaneamente a ocorrência da fase de segregação líquido-líquido e da cristalização, e obtiveram um diagrama de fase deste sistema, apresentado na Figura 2.9.



**Figura 2.9:** Diagrama de Fases da Blenda PET/PEI obtida por Chen, Hwang, Yang e Wang [22].

Os símbolos abertos correspondem ao estado homogêneo onde não foi observada separação de fases. Os pontos preenchidos correspondem à observação de cristalização e decomposição spinodal. Dentro desta região tracejada, a cristalização foi observada ocorrer simultaneamente com a separação de fases líquida-líquida.

Neste mesmo artigo, Chen e seus colaboradores acompanharam ainda a cinética do crescimento dos esferulitos de PET utilizando a técnica de difração de luz (SALS). Os autores observaram que entre  $210^\circ\text{C}$  e  $220^\circ\text{C}$ , o crescimento dos esferulitos não é linear, enquanto que para temperaturas abaixo de  $210^\circ\text{C}$  basicamente se comporta como linear sugerindo uma competição entre o crescimento do esferulito e a decomposição spinodal.

J. Font, J. Muntasel e E. Cesari [23] utilizaram um moinho de bolas para obter a mistura de blendas PET/PEI, PBT/PEI e PEEK/PEI. Os autores caracterizaram as blendas por DSC, difração de raios-X e compararam algumas propriedades dos polímeros individualmente e das blendas obtidas no moinho de bolas por 15h e 45h, com blendas preparadas por métodos convencionais. Os autores tomaram uma amostra de PET e submeteram a um tratamento térmico por 20h a 245°C e obtiveram uma cristalinidade na ordem de 65%. Em seguida, submeteram esta mesma amostra ao moinho de bolas por 15h. Os autores observaram uma mudança no perfil do halo, que se apresentou característico de uma amostra amorfa. Este mesmo comportamento foi observado quando submeteram uma blenda PET/PEI 90/10 ao mesmo tratamento.

O PET é um polímero semicristalino que possui Tg em 75°C e Tm em 245°C. O baixo valor da Tg e sua facilidade em cristalizar muitas vezes podem ser considerados pontos negativos indesejados em um determinado projeto. A mistura deste polímero, tanto por método físico, quanto por precipitação em solução, com um plástico de engenharia como a PEI, tem sido estudada. A PEI é um polímero amorfo com um valor de Tg bastante alto 215°C. Na mistura destes dois polímeros é verificado um deslocamento na Tg do PET, bem como a da PEI sugerindo miscibilidade do dois polímeros no estado fundido. A Tm do PET também varia com a adição de PEI. Desde que a cristalinidade é um fator determinante das propriedades dos polímeros, um estudo relacionado com composição é essencial. Desta forma, A. Barros e A. Ruvolo Filho [24] avaliaram o comportamento térmico das blendas em várias composições, bem como seu comportamento após tratamento térmico com o objetivo de apresentar uma tentativa de correlacionar a cristalinidade determinada por DSC com as mudanças conformacionais utilizando as técnicas FTIR. Após o tratamento térmico em diferentes temperaturas, foi observado que as temperaturas de fusão do PET de cada blenda aumentaram, desta forma,

calculou-se o parâmetro de interação de Flory,  $\chi_{12}$ , que resultou no valor de - 0,672, valor este negativo que indica miscibilidade no estado fundido. Desde que a entalpia de fusão é proporcional à fração cristalina, sua correlação com a Razão de conformação Trans,  $R_T$ , é linear e independente do conteúdo de PEI, tornando possível a determinação do grau de cristalinidade do PET independente de qual for a composição da blenda PET/PEI.

Os autores [24] também verificaram que em decorrência da Razão Trans ser proporcional ao aumento da temperatura de tratamento térmico, utilizando-se de uma relação do tipo Arrhenius, pode-se determinar as energias de ativação necessária para se obter predominantemente a conformação Trans em relação à composição da blenda.

Lee, Choi, Kwon, Hee Lee [25] igualmente Chen, e seus colaboradores [22], estudaram o comportamento de separação das fases e cristalização utilizando microscopia óptica (MO), Espalhamento de Luz de Baixo Ângulo (SALS), e Raio -X de Baixo Ângulo (SAXS) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), propondo um método para o controle da morfologia na segregação fase líquido-líquido e de cristalização por tratamentos térmicos rápidos na temperatura de início de segregação, denominada  $T_d$ , abaixo desta temperatura a taxa de cristalização é muito baixa e a cristalização não ocorreu durante o período investigado.

E. Teixeira [26] em sua dissertação de mestrado estudou as correlações entre morfologia e propriedades de transporte de diclorometano no poli(tereftalato de etileno)(PET), Poli(éter imida)(PEI) e na blenda PET/PEI. Neste trabalho foi estudada a sorção e a difusão de diclorometano líquido em diferentes atividades em filmes de PET, PEI e em blendas PET/PEI. Os efeitos do penetrante nas matrizes variaram de acordo com a atividade deste. Para o

PET, o mesmo foi capaz de promover a cristalização induzida após uma determinada atividade limite ( $a_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 0,26$ ), a qual refletiu numa diminuição do coeficiente de difusão médio. Esta foi classificada como Fickiana, verificando-se ainda a presença do fenômeno “*Overshoot*”. Foi verificado que o penetrante em atividades baixas, atuou de forma diferente no mecanismo de cristalização do PET conforme sugerido pela técnica de DSC, indicando que o mesmo atua de modo distinto na mobilidade de diferentes regiões amorfas do PET. A sorção manifestada foi do tipo Modo Duplo. A PEI apresentou-se como um material o qual apresenta uma difusão e uma sorção deste penetrante bem inferior ao do PET antes da cristalização. Foi verificado que em altas atividades de diclorometano o mesmo passa a atuar como um antiplastificante para a matriz e que consegue atingir estruturas intramoleculares da PEI. O comportamento de difusão da PEI foi classificado como Dois Estágios até a atividade igual a 0,38 e a partir daí, o comportamento passou a ser Fickiano. Já a blenda PET/PEI nas composições estudadas, apresentou basicamente um comportamento intermediário entre seus dois componentes sendo que a sorção foi bastante reduzida mesmo a baixos conteúdos de PEI. Verificou-se que a interação blenda/diclorometano foi aumentada proporcionalmente à elevação do conteúdo de PEI na blenda. Foi determinada uma composição para a blenda PET/PEI na qual o PET tem efetivamente sua cristalização inibida devido à presença do PEI (PET/PEI 25%).

## 2.2 – Objetivos

A preparação de misturas sólidas, ou blendas de polímeros é um método muito importante para se obter novos materiais e/ou modificar propriedades características de um determinado polímero, principalmente pelo fato da modificação ser muitas vezes de baixo custo em relação ao desenvolvimento e a síntese (ou a copolimerização) de um novo polímero com a propriedade específica desejada [1,2,3]. Incorporando-se a este fato a utilização de materiais reciclados pode-se viabilizar ainda mais a produção de novos materiais poliméricos, bem como cooperar com a preservação do meio ambiente aumentando-se o tempo de vida útil do plástico.

A proposta deste trabalho, portanto, foi estudar uma blenda constituída por uma resina virgem, Poli(éter imida)(PEI) e por um polímero reciclado de garrafas de refrigerantes, Poli(etileno tereftalato) (PET).

Com base no levantamento bibliográfico, verificamos a necessidade do estudo da influência da adição de Poli(éter imida) (PEI) ao Poli(etileno tereftalato), tanto para PET virgem, quanto para PET reciclado de garrafas de refrigerantes, correlacionando a miscibilidade das misturas; comportamento térmico e mecânico, e o nível de retenção destas propriedades após envelhecimento sob ação de radiação UV; após Ciclagem térmica; e frente à adição de Estabilizantes.

## Capítulo 3

### 3 - Materiais e Métodos

#### 3.1 - Materiais de Estudo

As matérias primas foram obtidas por doação de suas respectivas indústrias de origem. A seguir as mesmas estão descritas seguindo a seqüência: nomenclatura, símbolo, condição original, forma apresentada, nome comercial, e indústria/empresa de origem.

- Polietirimida (PEI), virgem, na forma de *'peletes'*, grãos, nome comercial ULTEM 1010, é fabricada pela empresa General Electric Plastics.
- Poli(etileno tereftalato) (PET), virgem, na forma de *'peletes'*, grãos, nome comercial de RHOPET<sup>®</sup> S80, é fabricado pela Rhodia-Ster atual M&G.

**Obs.: Em todo o estudo o PET virgem será designado como S80.**

- Poli(etileno tereftalato) Reciclado (PETR), reciclado de garrafas incolores e verdes de refrigerantes pós-consumo, sendo aqui designados por (PETRI) no caso de PET incolor, e (PETRV) no caso de ser PET na cor verde, na forma de *'flakes'*, flocos, foi doado pela indústria recicladora Embrapol.

O PET reciclado na forma de *'flakes'*, tanto o verde como o incolor, provindo de coleta pós-consumo, apresenta-se com uma grande quantidade de impurezas com granulometria variada, identificadas como rótulos, resíduos da tampa, papel, areia, serragem, metais, ciscos negros não identificados e etc. A origem destas impurezas é atribuída à falta de uma pré-classificação do material reciclado antes da moagem. Diante deste aspecto, foi necessário proceder uma limpeza rigorosa aos fardos de *'flakes'*, pois tais impurezas poderiam catalisar a

degradação por hidrólise do PET [23,24] e prejudicar a eficiência das determinações das propriedades, principalmente mecânicas das futuras blendas. Desta forma, foi elaborado um método para a limpeza dos *'flakes'* que constitui das seguintes etapas:

- Pesagem de 600g PETR
- Lavagem com sabão em pó (15g) e 5L de água, com auxílio de um agitador mecânico por 4h
- Enxágüe
- Flotação (separação por densidade)
- Catação
- Filtragem dos *'flakes'* sobre peneira
- Enxágüe do material sobre a peneira para eliminação de resíduos sólidos mais densos.
- Secagem da umidade superficial ambiente aberto
- Secagem da umidade em estufa a 75°C por 24h.

Obs.: Esta última etapa de secagem não corresponde à secagem do material por completo antes do processamento. A sua função é somente retirar a água superficial dos *'flakes'* para determinação quantidade material (massa) e para armazenamento do mesmo.

### 3.2 - Aditivos

Durante o processamento um material polimérico pode sofrer alterações na estrutura química, ou seja, degradações conseqüentes da cisão de cadeia, reticulação, oxidação, recombinação, despolimerização, etc., que afetam as propriedades físicas e/ou químicas finais do material. [27-29]

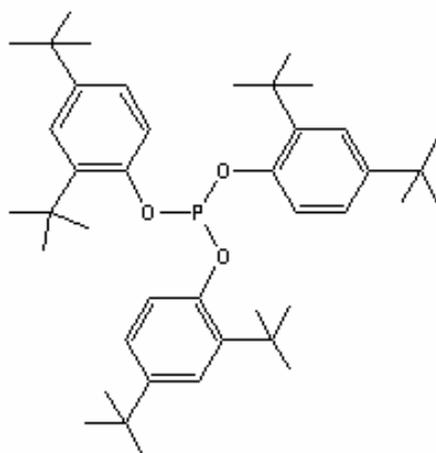
Geralmente, ao ser processado, um polímero está exposto ao cisalhamento e à alta temperatura, necessários para sua total fusão, e em algumas situações exposto conjuntamente à alta temperatura e à presença de oxigênio. Para evitar a degradação e ou conferir um prolongamento à vida útil de um material polimérico são adicionados aditivos denominados estabilizantes, térmicos que têm a função de reduzir, ou até cessar a formação de reações indesejáveis, para que se possam manter as propriedades originais do polímero após o processamento. [27-29]

Com o intuito de reforçar as quantidades já existentes, preservar, e comparar as propriedades das MPs, tanto virgens como recicladas utilizadas neste estudo para a preparação das blendas, foram adicionados estabilizantes térmico, antioxidante e protetor absorvedor de UV. Seguem as descrições de cada aditivo.

### 3.2.1 – Estabilizantes Térmicos

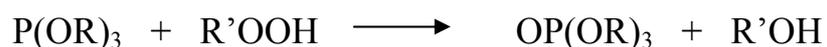
#### 3.2.1.1 – Estabilizante antioxidante fosfatado

O antioxidante utilizado na preparação das blendas PET/PEI foi o fosfito de *tris*-(2,4-di-*terc*-butilfenila), que é um antioxidante do tipo secundário, que protege o polímero contra oxidação durante o processamento atuando na decomposição de hidroperóxidos. O fosfito de *tris*-(2,4-di-*terc*-butilfenila), comercializado pela Ciba sob o nome Irgafos® 168, é um fosfito orgânico de baixa volatilidade e particularmente resistente à hidrólise. Sua estrutura é mostrada abaixo [30]:



Irgafos® 168 – estabilizante térmico de processamento. [30]

A reação genérica de decomposição/estabilização é dada abaixo [30]:



onde R = fenil, nonil, di-*t*-butilfenil.

A concentração utilizada na preparação das blendas PET/PEI foi de 0,1% em peso.

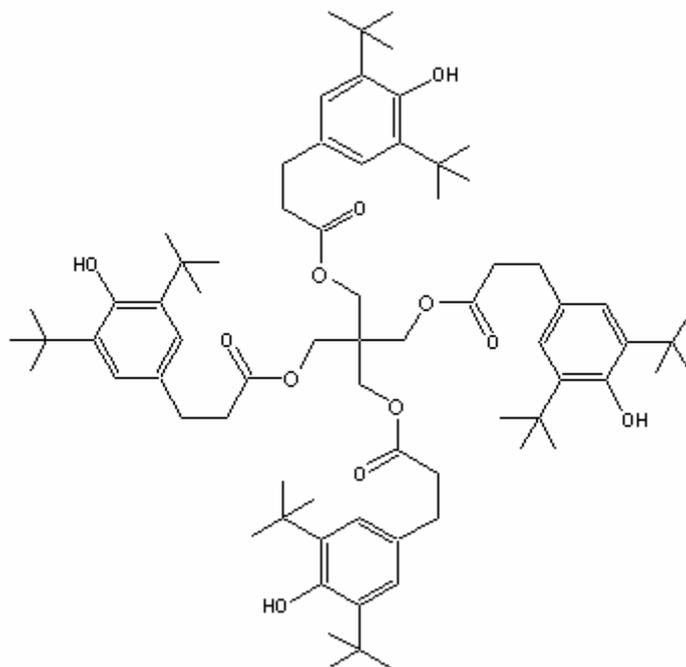
Algumas propriedades do Irgafos 168 são dadas na Tabela 3.1 abaixo:

**Tabela 3.1:** Propriedades físico-químicas do Irgafos 168. [30]

<b>Propriedades</b>	
<b>Físicas</b>	
Temperatura de Fusão	183-186°C
Gravidade específica	1,03g/cm <sup>3</sup> (25°C)
<b>Químicas</b>	
Solubilidade (20°C)	g/100g solução
Água	< 0,01
Acetona	1
Acetato de Etila	4
Clorofórmio	36
Cloreto de Metila	36
Etanol	0,1
n-Hexano	11
Cicloexano	16
Metanol	< 0,01
Tolueno	30

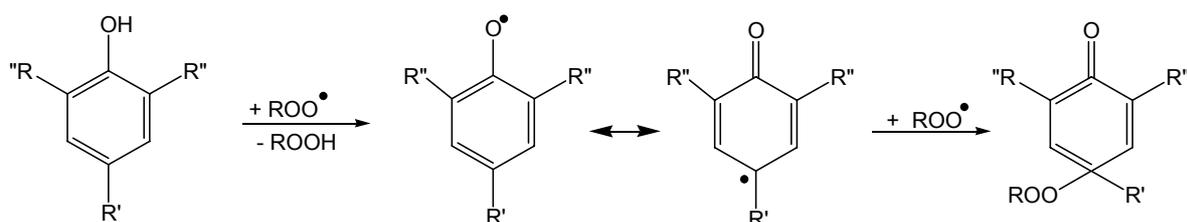
### 3.2.1.2 – Estabilizante Antioxidante Fenólico.

Outro estabilizante utilizado na preparação das blendas PET/PEI foi o propionato de pentaeritritol tetrakis (3 - (3, 5 - di-terc-butil - 4 -hidroxifenila)) comercializado pela Ciba® como Irganox® 1010, sua fórmula química é dada abaixo [31]:



Irganox 1010 - antioxidação - CAS number [6683-19-8] [31]

O Irganox 1010 é um estabilizante fenólico classificado como um antioxidante primário, ou bloqueador de cadeia, pois interrompe o ciclo de propagação dos radicais livres do tipo  $R^\bullet$  e  $ROO^\bullet$  pela formação de um novo peróxido mais estável. A reação genérica de decomposição/estabilização é dada abaixo: [28,29,32]



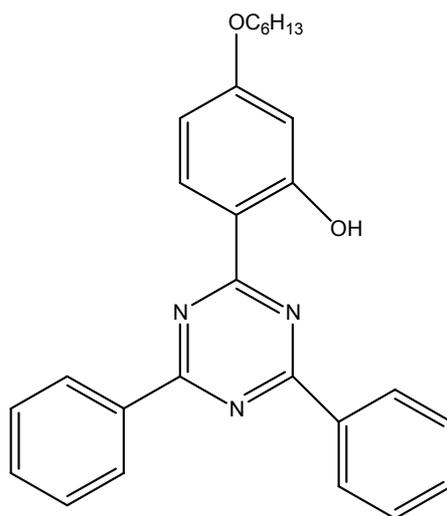
A concentração utilizada na preparação das blendas PET/PEI foi de 0,05% em peso. Algumas propriedades do Irganox 1010 são dadas na Tabela 3.2 abaixo:

**Tabela 3.2** - Propriedades físicas e químicas do Irganox 1010. [31]

<b>Propriedades</b>	
<b>Físicas</b>	
Temperatura de Fusão	110-125°C
<i>Flashpoint</i>	297°C
Gravidade específica	1,15g/cm <sup>3</sup> (25°C)
<b>Químicas</b>	
Solubilidade (20°C)	g/100g solução
Água	< 0,01
Acetona	47
Acetato de Etila	47
Clorofórmio	71
Cloreto de Metila	63
Etanol	1,5
n-Hexano	0,3
Metanol	0,9
Tolueno	60

### 3.2.1.3 – Estabilizante Absorvedor de UV

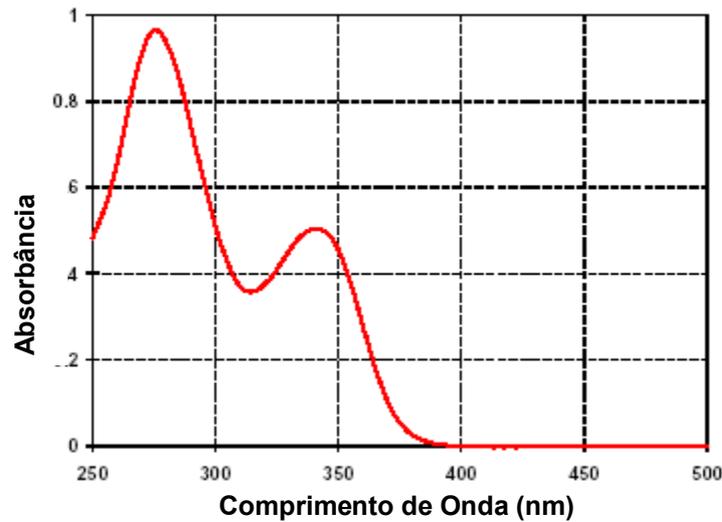
O absorvedor de UV utilizado na preparação das blendas PET/PEI foi o 2-(4,6 – difenil - 1,3,5 – triazi – 2 - nil) – 5 - hexiloxi-fenol, comercializado pela Ciba® por Tinuvin® 1577. Sua fórmula estrutural está representada abaixo [33]:



Tinuvin 1577 – absorvedor de UV

O Tinuvin 1577 exibe forte absorvência na região 300-400nm e uma mínima absorvência na região do Visível (>400nm). A absorção máxima é obtida em 274nm e 341 nm ( $\epsilon = 22.000 \text{ L/mol.cm}$ ) numa solução de clorofórmio. A Figura 3.1 mostra o espectro de absorvência característico do Tinuvin 1577 [29].

Espectro de Absorção (10 mg/L, Clorofórmio)



**Figura 3.1:** Espectro de absorbância característico do Tinuvin® 1577 na Região do UV-Visível.[29]

O Tinuvin 1577 pertence a uma nova classe de absorvedores de UV que exibe baixíssima volatilidade e boa compatibilidade com vários tipos de polímeros e aditivos. Ele alcança uma alta resistência ao desgaste do que os absorvedores de UV convencionais da classe dos benzotriazóis.

Algumas propriedades do Tinuvin 1577 são dadas na Tabela 3.3 abaixo:

**Tabela 3.3:** Propriedades físicas e químicas do Tinuvin 1577. [29]

<b>Propriedade</b>	
<b>Físicas</b>	
Temperatura de Fusão	148°C
<i>Flashpoint</i>	Não aplicável
Pressão de Vapor	$9 \times 10^{-10}$ Pa
Volatilidade (substância pura; TGA, razão de aquecimento 20°C/min em ar)	
Perda de peso (%)	Temperatura (°C)
1,0	300
5,0	335
10,0	353
<b>Químicas</b>	
Solubilidade (20°C)	g/L
Acetona	3,1
Acetato de Etila	6,6
Clorofórmio	254
Cloroeto de Metila	169
Etanol	0,2
n-Hexano	0,7
Metil Metacrilato	15
Tolueno	51

### **3.3 - Métodos de Caracterização das Matérias-Primas e Blendas PET/PEI.**

A caracterização das matérias-primas que serão utilizadas para a obtenção da blenda, tem por finalidade em conhecer as principais propriedades de cada componente da futura blenda, bem como determinar os parâmetros que servirão como padrões para determinar o quão se afastam dos valores das propriedades originais à medida que são processadas.

Devido à absorção de água característica, fez-se a secagem dos materiais em 130°C por 8h antecipadamente as análises.

### 3.3.1 - Espectrometria no infravermelho FTIR

A espectrometria no Infravermelho foi utilizada com o objetivo de se caracterizar as resinas RHOPET S80, PET reciclado incolor e PET reciclado verde e suas respectivas blendas PET/PEI preparadas no HAAKE na forma de filmes.

Considerando que a PEI é um polímero amorfo e o fato da resina PET ser um polímero cristalizável, torna-se importante identificar a influência da composição em relação a PEI em alguns aspectos morfológicos provenientes da mistura de ambas as resinas.

Os filmes foram preparados por termoprensagem a 290°C num molde de aço inox, utilizando-se como substrato filmes de poliimida, PI e anel de alumínio. O molde foi introduzido entre as placas da prensa e submetidos a 1,5 min para fusão dos grânulos, seguidos de uma pré-prensagem de 15s e a definitiva prensagem de 15s a 1000kgf/cm<sup>2</sup>. Em seguida o molde foi resfriado em banho de gelo. Os filmes produzidos obtiveram uma espessura de 65 ± 5 µm.

A espectrometria de Infravermelho foi obtida num aparelho BOMEM - Hartmann & Braun MB - 102 com Transformada de Fourier, com resolução de 1cm<sup>-1</sup> após 20 varreduras. Foram preparados filmes das resinas RHOPET S80, PET reciclado incolor e PET reciclado verde e suas respectivas blendas PET/PEI (0, 5, 10, 20, 50 e 100% em massa de PEI) preparadas no HAAKE.

### 3.3.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A partir da calorimetria diferencial exploratória (DSC), obteve-se as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e de transição vítrea ( $T_g$ ) e as respectivas entalpias de fusão ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ) dos polímeros PEI ULTEM<sup>®</sup> 1010 ('pelete' virgem), PET RHOPET<sup>®</sup> S80 ('pelete' virgem), PETr verde e incolor ('flakes' reciclados). O aparelho utilizado foi DSC V4.OB DuPont 2100 - TA Instruments. A rampa de aquecimento utilizada foi 20°C/min e a varredura ocorreu no intervalo de 5 a 300°C.

Foram realizadas duas varreduras, sendo a primeira com o objetivo de observar a história térmica das matérias-primas como recebidas, bem como para "apagá-la" e eliminar a influência da programação de aquecimento do equipamento no comportamento térmico, e assim determinar os valores corretos de Temperatura de Transição vítrea,  $T_g$ , ponto de cristalização,  $T_c$ , e ponto de fusão,  $T_m$ .

Os resultados de calorimetria diferencial exploratória (DSC) para as matérias-primas servem como referência para estudar a janela de miscibilidade/compatibilidade das blendas preparadas.

### 3.3.3 – Termogravimetria (TGA)

O Polietileno Tereftalato (PET) tem sido alvo de inúmeros estudos, principalmente no que diz respeito a seu processo de degradação. A importância de se elucidar o processo quanto ao nível de degradação que o polímero apresenta nos permite direcionar possíveis caminhos, tanto para a aplicação direta do material virgem em embalagens recém preparadas, quanto para o reaproveitamento do material proveniente do descarte pós-consumo. A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas utilizadas para o estudo da cinética de degradação do PET [34,36]. O estudo foi desenvolvido comparativamente sob atmosfera de gás inerte e oxidante a várias taxas de aquecimento (0,5°C, 1°C, 5°C e 10°C/min)

As resinas recicladas passaram pelos processos de moagem, lavagem com sabão em pó, enxágüe com água, secagem superficial 70°C/24h, secagem 130°C/8h e armazenados em dessecadores com sílica gel.

O aparelho de termogravimetria utilizado foi um DuPont TA Instruments Modelo TGA 2050. amostras ~6,00mg foram colocadas num porta amostra de platina e a seguir introduzidas no forno do equipamento onde foram submetidas a diferentes taxas de aquecimento: 0,5°, 1°, 5° e 10°C/min; em duas atmosferas distintas: inerte (nitrogênio, N<sub>2</sub>) e oxidante (ar sintético: 20% oxigênio, O<sub>2</sub> e 80% nitrogênio, N<sub>2</sub>).

### **3.3.4 - Tempo de Indução Oxidativa (OIT)**

A análise do tempo de indução oxidativa nos fornece uma avaliação do tempo de resistência à degradação termooxidativa de um polímero. Em nosso caso o objetivo da utilização desta técnica foi avaliar as condições de resistência a degradação dos PETs virgem e reciclados [34,36-38]. A análise foi efetuada no DSC V4.OB DuPont 2100 - T A Instruments, onde o polímero foi aquecido rapidamente numa taxa de aquecimento de 50°C/min até a temperatura de degradação a ser estudada numa atmosfera inerte (na presença de nitrogênio), em seguida foi mantido nesta temperatura por 30 min sob uma atmosfera oxidativa (presença de oxigênio). O momento de mudança de atmosfera determina o início da indução de oxidação denominado tempo zero. A curva de OIT é apresentada em termos de Fluxo de calor em relação ao tempo. Foram feitas análises sob várias isotermas (240°, 280°, 300° e 320°C).

### **3.3.5 Índice de Fluidiez no Estado Fundido (MFI)**

O índice de fluidiez do polímero no estado fundido (MFI) é uma técnica amplamente utilizada para caracterizar o comportamento do fluxo dos polímeros, devido à simplicidade na determinação. Indiretamente, podemos relacionar os resultados de MFI com a massa molecular quando comparamos polímeros de mesma espécie, já que este é diretamente influenciado pela massa molecular. O método baseou-se na norma ABNT 10.027 NBR 9023 de Ago/1995 [39]. Os índices de fluidiez (MFI) das resinas foram determinados em um equipamento Davenport Ltd. acoplado ao controlador de temperatura digital Metaltec PM5840, na temperatura de 265°C, utilizando a carga de 325g, as amostras foram mantidas até o momento destas medidas num dessecador na presença de pentóxido de fósforo, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 3.3.6- Viscosidade em Solução

A medida de viscosidade de uma solução diluída de polímeros é uma técnica que nos fornece uma relação com a massa molecular dos polímeros e muito utilizada como rotina em indústrias para o controle de produção e especificação de uma resina.

A viscosidade intrínseca (VI) de uma solução polimérica nos fornece é uma medida indireta da massa molecular viscosimétrica média ( $M_v$ ) através da equação empírica de Mark-Houwink [4,6,40,41].:

$$VI = K.M_v^a,$$

onde 'K' e 'a' são constantes e dependem do polímero, solvente e temperatura utilizados

Fisicamente, a viscosidade intrínseca descreve a habilidade das moléculas do polímero em aumentar a viscosidade do solvente na ausência de qualquer interação intermolecular (desde que  $a = 0,5$  e o solvente [4,6,40,41]).

A técnica baseia-se em determinar o tempo de escoamento (t) da solução do polímero em comparação com o tempo de escoamento ( $t_0$ ) do solvente puro num capilar a uma temperatura constante, obtendo-se assim a viscosidade relativa ( $VR = t/t_0$ ). A concentração da solução utilizada foi de 0,2g/100mL. O solvente utilizado foi uma mistura de fenol/tetracloroetano na proporção de 60/40 v/v respectivamente. O PET foi previamente solubilizado a quente no solvente, resfriado e completado o volume do balão. As medidas foram obtidas utilizando um viscosímetro tipo Ubbelohde, inserido num banho de água na temperatura de 25°C.

A partir da relação  $V_{esp} = ([t - t_0]/t_0)$  ou  $(VR - 1)$  determinamos a viscosidade específica. Finalmente obtém-se a viscosidade intrínseca a partir da relação [4,6,40,41]:

$$VI = [2(V_{esp} - \ln VR)]^{1/2}/c$$

onde,  $c$  é a concentração da solução em g/dL ou g/100mL.

### 3.3.7 – Reometria Capilar

Os polímeros no estado fundido comportam-se geralmente como fluídos pseudoplásticos, ou seja, não obedecem a lei de viscosidade de Newton, onde a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é linearmente proporcional a taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) e a constante de proporcionalidade entre estes dois parâmetros é o coeficiente de viscosidade ( $\eta$ ).

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

Os fluídos não-newtonianos seguem, portanto, a conhecida lei das Potências:

$$\tau = \eta_a \cdot (\dot{\gamma})^n$$

onde  $\eta_a$  é viscosidade aparente; e  $n$  é o fator de potência que indica o quanto o fluído se afasta da comportamento Newtoniano ( $n = 1$ ) [42]. Devido a este comportamento é importante medir a viscosidade, a taxas de cisalhamento típicas do processamento que será utilizado, por viscosimetria ou reometria capilar [43].

Optou-se por utilizar um reômetro capilar para a caracterização reológica, pois este permite medir as propriedades de fluxo num intervalo amplo de taxas de cisalhamento,  $\dot{\gamma} = 10^1$  a  $10^4 \text{ s}^{-1}$ , faixa esta comum à maioria dos processos de transformação de polímeros [42-45].

As faixas comuns de taxas de cisalhamento por tipo de processamento são:

Moldagem por compressão -  $\dot{\gamma} = 10^0$  a  $10^1 \text{ s}^{-1}$ ,

Moldagem por calandragem -  $\dot{\gamma} = 10^1$  a  $10^2 \text{ s}^{-1}$ ,

Moldagem por extrusão -  $\dot{\gamma} = 10^2$  a  $10^3$  s<sup>-1</sup>,

Moldagem por injeção -  $\dot{\gamma} = 10^3$  a  $10^4$  s<sup>-1</sup>,

O aparelho utilizado foi um Reômetro Capilar Instron 4467, com capacidade da célula de 22700N; sendo o diâmetro do capilar  $0,5 \pm 0,1$ mm e comprimento de  $17,39 \pm 0,02$ mm; o diâmetro do barril  $9,52 \pm 0,05$ mm e seu comprimento de  $289,0 \pm 0,5$ mm; O programa de análise foi Instron 4200 series Rheo versão 4.0.

Foram analisados RHOPET S80, PET reciclado incolor e PET reciclado verde. Num mesmo experimento pôde-se variar a taxa de cisalhamento de  $10^1$  a  $10^4$  s<sup>-1</sup>.

### 3.4 - Preparação das Blendas PET/PEI

As blendas PET/PEI foram preparadas utilizando-se um reômetro de torque. Apesar do reômetro de torque ter como principal função avaliar propriedades de fluxo ou processabilidade dos materiais poliméricos puros, blendas e compósitos, o equipamento pode e foi utilizado em nosso estudo como um módulo de mistura.

Esta metodologia de preparação foi escolhida devido ao fato dos dados fornecidos pela técnica, como por exemplo, o comportamento do torque, permitir obter variáveis importantes como a energia necessária para fundir o material em função do tempo, que serve para prever condições do processo de transformação, por exemplo, o tempo de residência no cilindro de uma extrusora, ou de uma injetora e evitar a degradação do material durante o processamento.

Os reômetros de torque são projetados para criar, tanto fluxo turbulento quanto uma alta ação de cisalhamento, possibilitando fornecer uma ótima mistura de todos os componentes heterogêneos do polímero no estado fundido ou borrachoso [42-44]. Assim, podemos determinar um grau de mistura ótimo do polímero a outro polímero no caso de obtenção de uma blenda, bem como, misturado a seus aditivos.

A resistência ao torque da amostra na mistura é proporcional à sua viscosidade ( $\eta$ ), sendo normalmente registrada como uma função de tempo, de acordo com a expressão [42-44]:

$$\eta = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k \frac{T}{N}$$

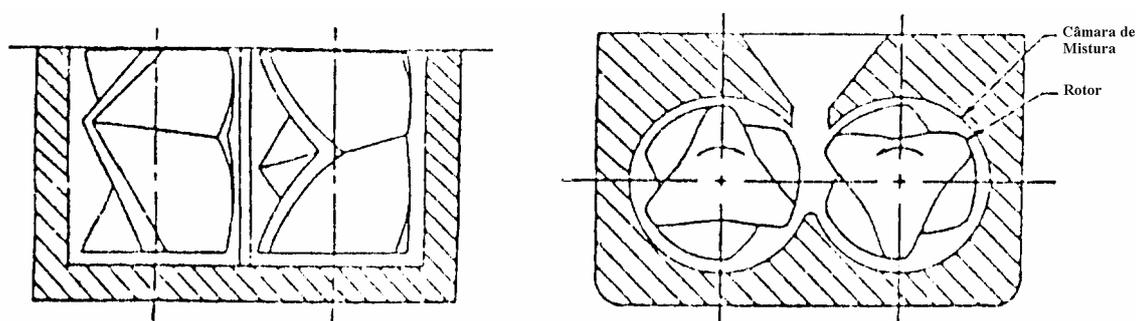
onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (dynas/cm<sup>2</sup>);  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento (s<sup>-1</sup>);

T é o torque (Nm); e N velocidade dos rotores (rpm);  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k$  são constantes geométricas referentes aos rotores.

A resistência é medida por intermédio de um transdutor de torque acoplado nos rotores. Os dados são armazenados e registrados na forma de um gráfico de torque em função do tempo, sendo estes resultados nomeados como "reogramas" [42,43].

### 3.4.1 - Descrição do Reômetro de torque, HAAKE

O reômetro de torque consiste num compartimento ou câmara de aquecimento, onde rotores ou pás giratórias movem o material, ou materiais no estado fundido, afim de homogeneizá-los [46-48]. A Figura 3.2 mostra um esquema do reômetro de torque.



**Figura 3.2:** Representação esquemática da câmara de mistura do reômetro de torque com o rotor tipo 'roller' [49]

As Figuras 3.3 e 3.4 mostram fotografias respectivamente do reômetro de Torque da marca HAAKE como um todo, e do detalhe da câmara de mistura.



**Figura 3.3:** Reômetro de Torque utilizado da marca HAAKE [46].



**Figura 3.4:** Detalhe da câmara de mistura do reômetro de Torque marca HAAKE [46].

A temperatura é controlada por sensores eletrônicos (termopares) ligados à câmara, enquanto que a velocidade de rotação tem como sensor o próprio rotor, pois a rotação das pás depende da resistência ao fluxo, ou torque, imposta por tensões e taxas de cisalhamento e elongacionais fornecidas pelo material fundido, sendo esta então proporcional à viscosidade do material na temperatura estipulada.

A câmara geralmente possui formato cilíndrico, porém pode também apresentar-se cônica, por outro lado os rotores podem ser do tipo “roller”, “cam” (excêntrico), “sigma” ou “banbury” [42-48]. A figura 3.5 mostra os tipos de rotores que podem ser utilizados num reômetro de torque. O rotor utilizado na preparação das blendas PET/PEI está ao centro circundado em vermelho.



**Figura 3.5:** Tipos de rotores que podem ser utilizados num reômetro de torque [46].

O rotor utilizado na preparação das blendas PET/PEI está ao centro circundado em vermelho.

### 3.4.2 – Parâmetros de Preparação das blendas no Reômetro de Torque

As composições das blendas PET/PEI preparadas inicialmente no reômetro de torque HAAKE foram: 0, 5, 10, 20 e 50% em massa de PEI. Os parâmetros utilizados foram: 5 min de processamento; temperatura de 290°C; rotação de 40 rpm; rotores do tipo "roller 3000", câmara de mistura Rheomix 3000p com capacidade de 310cm<sup>3</sup> de material. Utilizou-se 46% da capacidade da câmara, ou seja, 200g no total. As blendas processadas no HAAKE foram moídas num moinho de facas Tecnal/Marconi Modelo TE340

Devido a um problema técnico no módulo da câmara de 310 cm<sup>3</sup>, foi necessário preparar novamente as blendas utilizando-se a câmara de 69 cm<sup>3</sup>. Neste caso também foi utilizado 46% da capacidade da câmara, ou seja, 45g no total. Um estudo medindo as variáveis, tempo, atmosfera e temperatura foi verificado necessário.

Os resultados da reometria de torque juntamente com DSC e FTIR, foram decisivos para definir os parâmetros para a preparação das blendas com e sem estabilizantes, bem como definir as composições mais interessantes.

As composições das blendas PET/PEI preparadas no reômetro de torque HAAKE foram: 0, 10, 25, 50 e 100% em massa de PEI. Os parâmetros utilizados foram: câmara de mistura Rheomix 600p com capacidade de 69 cm<sup>3</sup> de material utilizando rotores do tipo Walzen "roller 600"; saturação da câmara com atmosfera inerte (gás nitrogênio) durante o aquecimento da câmara à temperatura de 290°C; adição das matérias-primas previamente secas, processamento por 15min com rotação de 40 rpm; retirada da massa a partir de 260°C, sendo a massa fundida estendida ao máximo possível, com auxílio de uma espátula, na tentativa de diminuir a espessura da massa e obter um

resfriamento mais rápido ao ar a temperatura ambiente e evitar uma possível segregação de fases. Posteriormente as blendas assim obtidas foram moídas num moinho de facas Tecnal/Marconi Modelo TE340.

O procedimento para estabilização das blendas também foi escolhido a partir dos dados de reometria, DSC, FTIR e TGA, sendo os estabilizantes Irganox 1010 e Irgafos 168 incorporados juntamente com a adição das MPs para preparação da blenda em questão, e o Tinuvin 1577 incorporado após 13 minutos a contar do tempo de adição das matérias-primas na câmara de mistura. A quantidade de estabilizantes adicionada foi de 0,1% de Irgafos 168, 0,05% de Irganox 1010, e 0,6% de Tinuvin 1577 para uma massa total PET/PEI de 45g. Após a mistura resfriou-se a câmara a 260°C, retirou-se a massa fundida que foi estendida ao máximo com a ajuda de uma espátula, e em seguida, deixou-se esfriar a temperatura ambiente.

### **3.5 – Caracterização das Blendas**

As blendas foram caracterizadas por DSC, FTIR, utilizando os mesmos parâmetros descritos na caracterização das matérias-primas. Além das destas técnicas, foi realizada a determinação de “falha” nas propriedades mecânicas, sendo assim, foram efetuados ensaios visando determinar o comportamento mecânico sob tração sobre diferentes condições iniciais das amostras, ou seja: secas; submetidas à exposição ao vapor d’água; imersas em água; após serem submetidas à ciclagem térmica; e após exposição à radiação de ultravioleta (UV).

### **3.5.1 – Comportamento Mecânico sob Tração.**

#### **3.5.1.1 - Preparação dos Corpos de Prova para o Ensaio de Tração.**

Para a realização do ensaio mecânico foi necessária a produção de filmes termoprensados, bem como cortá-los no formato de corpos de prova adequados para a caracterização do desempenho mecânico das blendas.

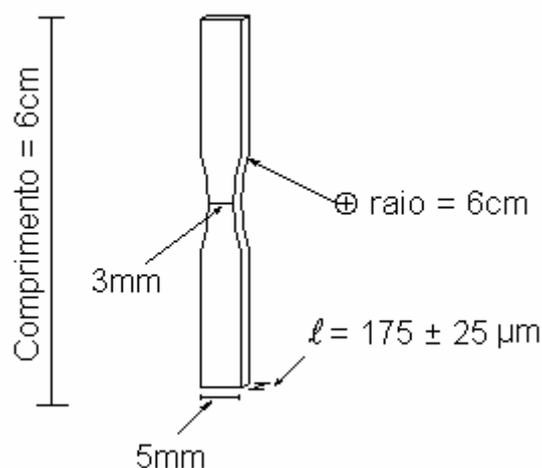
As dificuldades encontradas para preparação dos filmes foram:

- 1) A escolha de um substrato ao substrato para a preparação dos filmes termoprensados, já que o PET adere nas placas de aço inox;
- 2) Obtenção dos corpos de prova a partir dos filmes preparados.

A solução com respeito ao substrato foi utilizar filmes de Poliimida (PI) como substrato entre as placas de aço inox e a amostra. O filme de PI foi escolhido devido ao fato deste ser resistente a altas temperaturas, e reutilizável na preparação dos filmes, pois sua aquisição é dificultada pelo fato de ser um produto importado e de preço elevado. Outro fator seria devido à sua superfície calandrada a qual conduz a obtenção de filmes com superfícies lisas, já que a presença de ranhuras poderia alterar os resultados de ensaios mecânicos. À medida que o filme de PI era reutilizado para preparação de novos filmes, notou-se um aumento na dificuldade para destacamento dos filmes preparados. Cobrir o filme de PI com desmoldante foi a solução para este problema, levando em consideração ao fato de que na preparação de corpos de prova pelo processo de injeção também é utilizado este artifício.

As dificuldades para obtenção dos corpos de prova a partir dos filmes preparados por termoprensagem, estavam relacionadas com a forma do corpo de prova e o método adequado o corte deste a partir do filme preparado.

O método desenvolvido para cortar o filme na forma de “gravatas” com ajuda de um bisturi cirúrgico, em primeiro lugar cortou-se o filme na forma de tiras de 0,5 cm de largura por 6 cm de comprimento, e em seguida faze-se um corte angular com ajuda de um transferidor para dar o formato de final de “gravata”. A Figura 3.6 mostra uma representação esquemática do corpo de prova obtido a partir do filme preparado por termoprensagem.

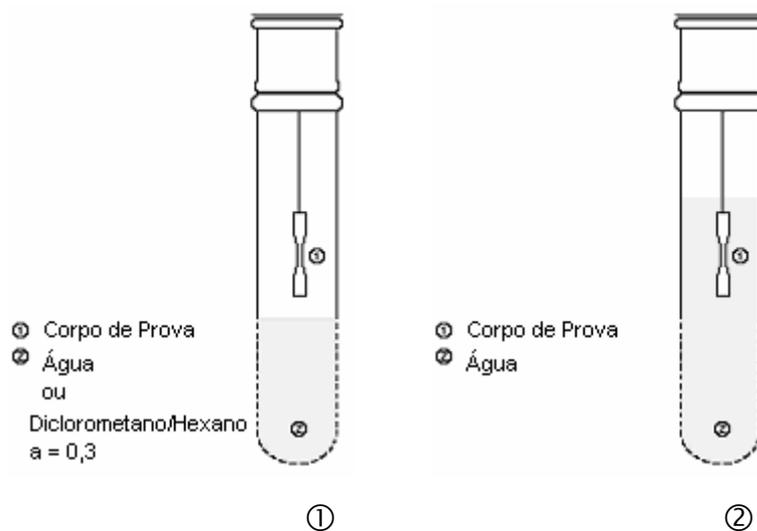


**Figura 3.6:** Representação esquemática do corpo de prova utilizado para os ensaios de tração.

A seqüência para preparação dos corpos de prova foi então definida: os filmes das resinas RHOPET S80, PET reciclado incolor e PET reciclado verde e suas respectivas blendas PET/PEI (0, 5, 10, 20, 25, 35 e 50 e 100% em peso de PEI) foram preparados por termoprensagem a 290°C num molde de aço inoxidável, utilizando-se como substrato filmes de poliimida (PI) cobertos com uma película de desmoldante (Monocoat E-76 BFF) e anel de aço inoxidável de 160μm de espessura. O molde foi introduzido entre as placas da

prensa e submetidos a 1,5 min para fusão dos grânulos, seguidos de uma pré-prensagem de 30s e a definitiva prensagem de 30s a 1 ton-métrica ou 1000kgf/cm<sup>2</sup>. Em seguida o molde foi resfriado em banho de gelo. Os filmes produzidos obtiveram uma espessura de  $175 \pm 25$   $\mu\text{m}$  e foram mantidos no congelador até o momento de sua utilização para evitar qualquer envelhecimento físico. Antes de cada ensaio os filmes foram cortados corpos de prova de 0,5 mm de largura e 6 cm de comprimento, seguido de um segundo corte angular com ajuda de um transferidor e um bisturi para dar o formato de gravata e expostos numa câmara seca com P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e vácuo por 240 horas (10dias) a temperatura ambiente.

Um grupo de corpos de provas foi imerso por 10 dias em água destilada, outro grupo foi exposto ao vapor d'água também por 10 dias e outro grupo foi exposto a atmosfera de dicloro metano/hexano com atividade 0,3 (em massa) por 4 dias. A Figura 3.7 mostra um esquema da ampola utilizada para a realização das exposições ao vapor d'água, à atmosfera saturada de vapor de diclorometano/hexano (atividade 0,3), e à água onde, no caso, os corpos de prova foram imersos.

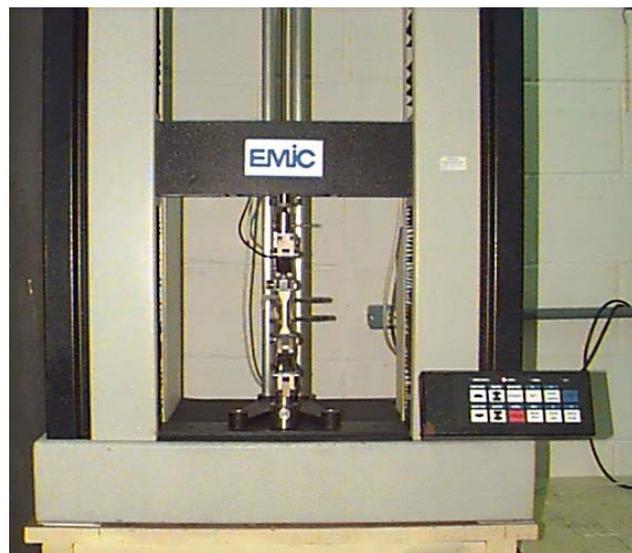
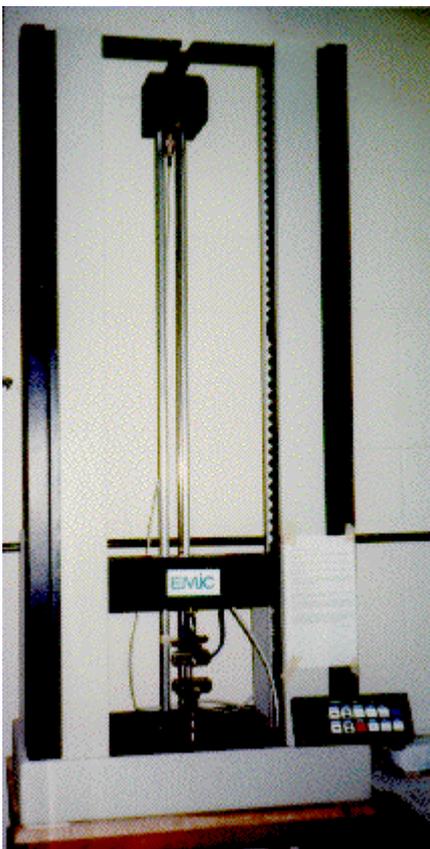


**Figura 3.7:** Esquema representativo da aparelhagem utilizada na sorção de vapor d'água e diclorometano em atividade 0,3 (em massa) ①, e imersos em água ②, efetuados nos corpos de prova anteriormente ao ensaio de tração.

A justificativa para o estudo sob os diferentes condicionamentos prévios dos corpos de prova em relação à umidade segue devido principalmente à facilidade do PET de sofrer hidrólise [50-55]. No caso da PEI, a umidade pode induzir o envelhecimento físico, plasticização e em algumas vezes a hidrólise [56,57].

### 3.6 – Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram efetuados no equipamento Emic DL 2000 utilizando a célula de carga de capacidade de 200kgf, velocidade de ensaio de 5 mm/min. O programa utilizado para armazenar os resultados foi Mtest versão 2.0. A Figura 3.8 apresenta ilustrações do equipamento utilizado para os ensaios de tração.



**Figura 3.8:** Equipamento utilizado para efetuar os ensaios de tração, EMIC DL 2000.

### **3.7 - Envelhecimento sob Radiação UV.**

Submeteram-se dois grupos de corpos de prova ao envelhecimento sob ação da luz ultravioleta. O primeiro grupo tratava-se de amostras que foram secas no dessecador com pentóxido de fósforo por dez dias. O segundo grupo foi imerso em água destilada por dez dias. As composições estudadas das blendas PET/PEI foram 0, 10, 25, 50 e 100% em PEI.

Os corpos de prova para ensaio de tração foram envelhecidos na câmara de radiação UV dotada de uma lâmpada de vapor de mercúrio da marca Germitec, modelo G10T5172L ultrapura, que emite luz UV no comprimento de onda na ordem de 290nm, com 16 Watts de potência.

A sensibilidade espectral, ou seja, o comprimento de onda na qual o PET absorve é <315 nm [29]. A PEI é resistente a radiação UV sem adição de estabilizantes, por exemplo, sob radiação de 0,35W/m<sup>2</sup> num comprimento de onda de 340nm a 63°C, num weatherometer com lâmpada de xenônio durante 1000 horas, os efeitos na resistência mecânica são desprezíveis [11,58]

Os corpos de prova foram envelhecidos durante 50, 100, 200, 300 e 500horas.

A Figura 3.9 mostra a da câmara de envelhecimento sob radiação UV utilizada no experimento.



**Figura 3.9:** Câmara de envelhecimento sob radiação UV.

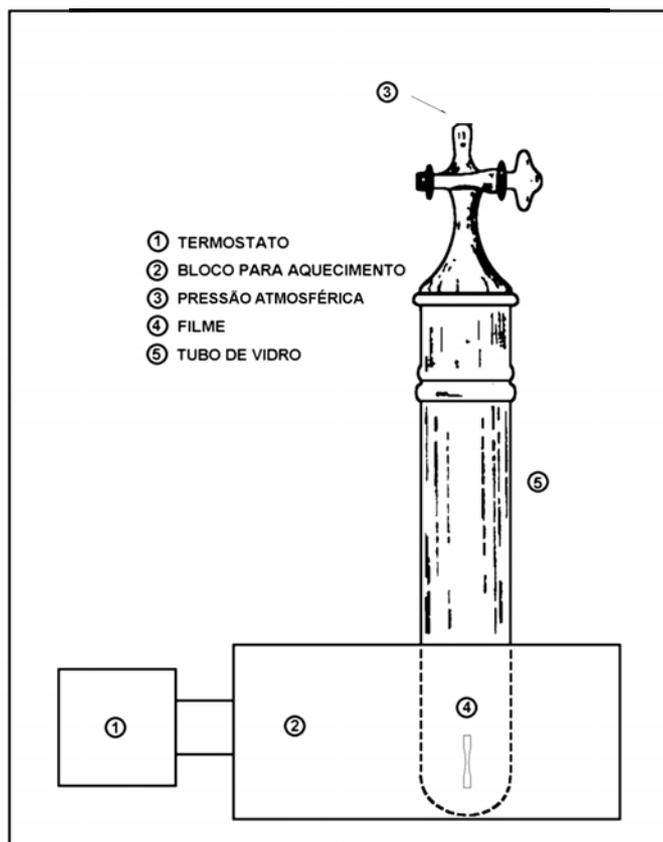
Após o envelhecimento sob ação de UV os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração.

### 3.8 - Ciclagem Térmica

O procedimento para efetuar a ciclagem térmica foi envelhecer os corpos de prova para ensaios de tração por ação a uma determinada temperatura, durante 12h. Após 12h o corpo de prova era retirado do aquecimento e deixado descansar a temperatura ambiente também por 12h. Este procedimento correspondeu a um ciclo. Foram realizados 10 ciclos, sendo que após o 3º ciclo o tempo de exposição à temperatura foi de 24h em 24h.

Os ciclos submetidos ao ensaio de tração foram: 1º, 2º, 3º e o 10º ciclo. Os corpos de prova foram envelhecidos em 90°C, 120°C e 140°C, que correspondem: a uma temperatura de 90°C, acima da transição vítrea do PET (75°C), no entanto abaixo da temperatura de início de cristalização, 120°C, e finalmente uma na região de cristalização 140°C.

Os corpos de prova foram colocados dentro de uma ampola de vidro, sob atmosfera de inerte (nitrogênio gasoso). Um esquema é mostrado na Figura 3.10.



**Figura 3.10:** Esquema da aparelhagem utilizada para Ciclagem Térmica.

Após a ciclagem térmica os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração.

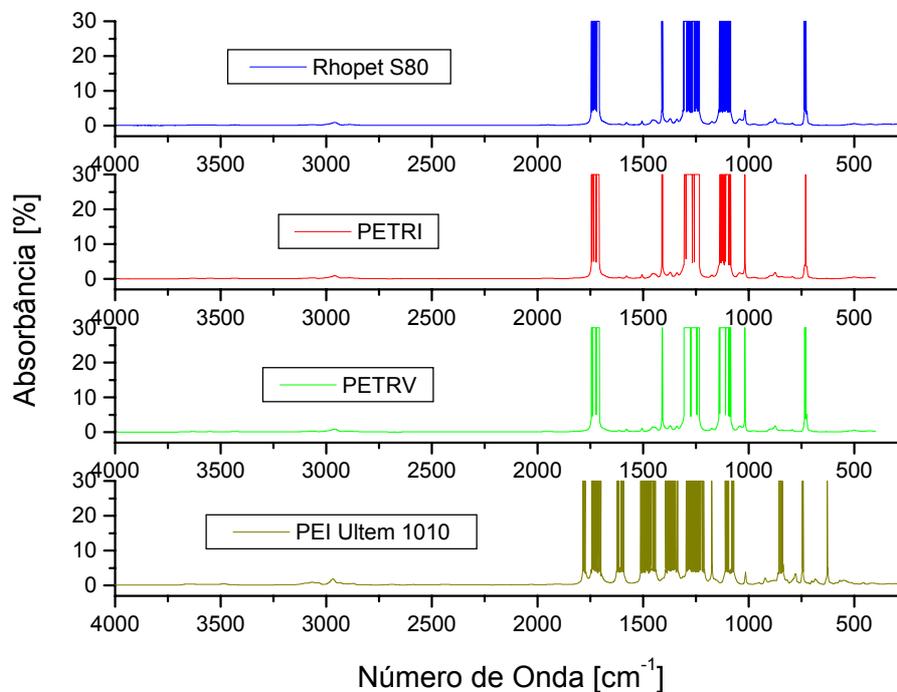
# Capítulo 4

## 4 – Resultados e Discussões

### 4.1 - Caracterização das Matérias Primas (MPs)

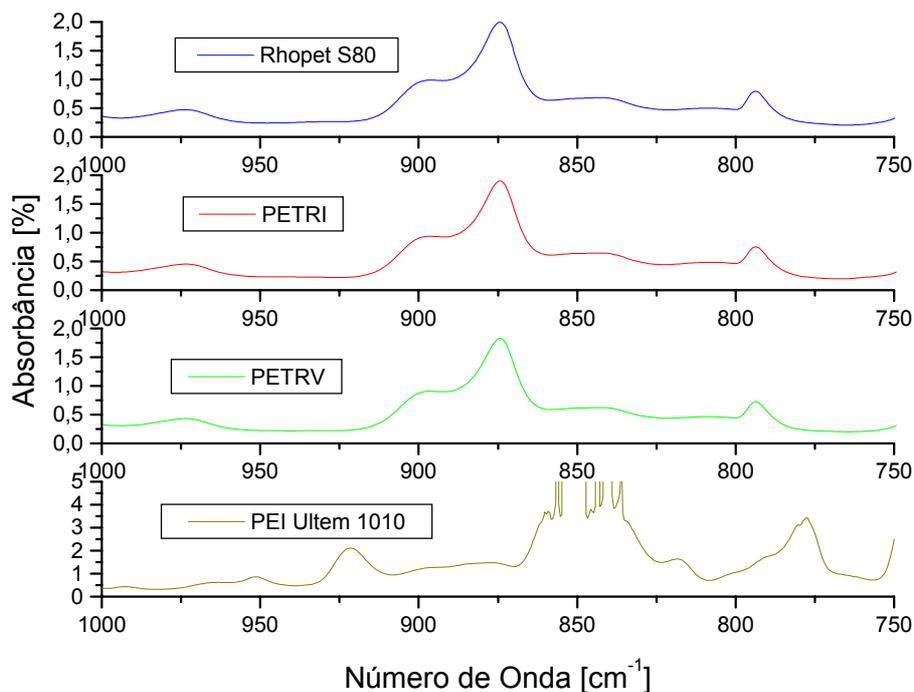
#### 4.1.1 - Caracterização por Espectrometria no Infravermelho

Na Figura 4.1 é apresentado 4 espectros típicos registrados em absorbância, característicos das matérias primas utilizadas neste estudo: Polietileno Tereftalato Virgem, RHOPET<sup>®</sup>S80 (S80); PET Reciclado Incolor (PETRI); PET Reciclado Verde (PETRV); Poli(Éter Imida) Virgem, ULTEM 1010 (PEI), respectivamente:



**Figura 4.1:** Espectros Típicos de Filmes das Resinas RHOPET S80, PETRI, PETRV e PEI ULTEM 1010.

Os espectros foram obtidos a partir de filmes com  $40 \pm 5 \mu\text{m}$  de espessura, para as amostras de PEI e  $83 \pm 5 \mu\text{m}$ . Como podemos observar, devido à alta espessura dos filmes, as regiões que definem as diferenças entre as resinas PET e PEI estão mascaradas em consequência da sobreposição das bandas características de cada polímero. Contudo, este procedimento foi realizado propositalmente para intensificar as bandas da região de ( $1000$  a  $700\text{cm}^{-1}$ ), a qual proporciona a identificação e o estudo das variações de cristalinidade do PET em função à adição de PEI, região esta, mostrada na Figura 4.2,



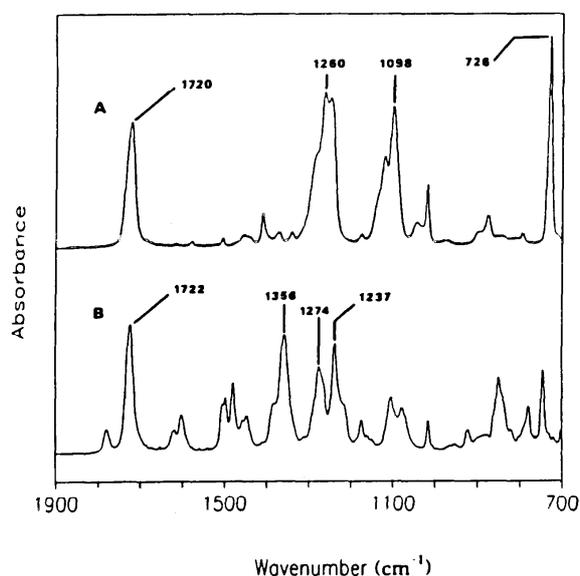
**Figura 4.2:** Espectros de FTIR típicos da região entre  $1000$  a  $750\text{cm}^{-1}$ .

Jang and Sim [20] apontam esta mesma região para o estudo de cristalização em blendas PET/PEI, como será visto mais à frente ao descrever a caracterização das blendas.

As bandas características do PET são:  $1720\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de estiramento da carbonila C=O;  $1260\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento do grupo éster C(=O)-O;  $1098\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração C-O do grupo éster; e  $726\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento angular fora do plano da vibração da ligação C-H do grupo aromático.

As bandas características da PEI são:  $1722\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração da carbonila C=O;  $1356\text{ cm}^{-1}$  assinalada como o estiramento da ligação C-N; e  $1274\text{ cm}^{-1}$  em conjunto com a banda  $1237\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento assimétrico da vibração do grupo C-O-C.

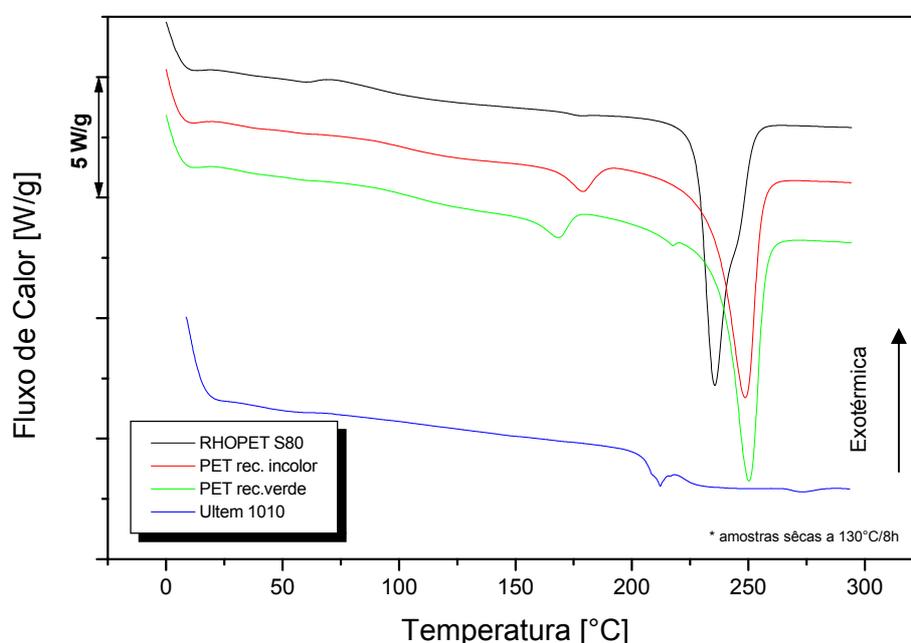
A Figura 4.3 mostra os espectros, com uma ampliação nas regiões das bandas características assinaladas acima, do PET e da PEI extraídas do artigo de Jang e Sim [20]. Os autores utilizaram a técnica de ATR sobre cela de cristal de germânio, para obtenção dos espectros.



**Figura 4.3:** Espectros de FTIR para A) PET e B) PEI [20]

#### 4.1.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) das MPs

A partir da calorimetria diferencial de varredura (DSC), obteve-se as temperaturas de fusão ( $T_m$ ), cristalização ( $T_c$ ) e de transição vítrea ( $T_g$ ), bem como as respectivas entalpias de fusão ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ) e cristalização ( $\Delta H_{\text{cristalização}}$ ) das matérias primas RHOPET S80, PETRI, PETRV e ULTEM 1010. O aparelho utilizado foi DSC V4.OB DuPont 2100 - TA Instruments. A rampa de aquecimento utilizada foi  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  e a varredura ocorreu no intervalo de 0 a  $300^\circ\text{C}$ . Após a varredura a amostra foi submetida a um resfriamento controlado  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  até atingir a temperatura ambiente utilizando-se o módulo de resfriamento com nitrogênio líquido (LNCA). Em seguida fez uma nova varredura  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  no intervalo de  $25^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$  para determinação da transição vítrea  $T_g$ . Os resultados de calorimetria estão mostrados na Figura 4.4 na 1ª varredura.



**Figura 4.4:** Curvas de DSC para as resinas RHOPET S80; PET reciclado incolor e PET reciclado verde ( $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) na 1ª varredura.

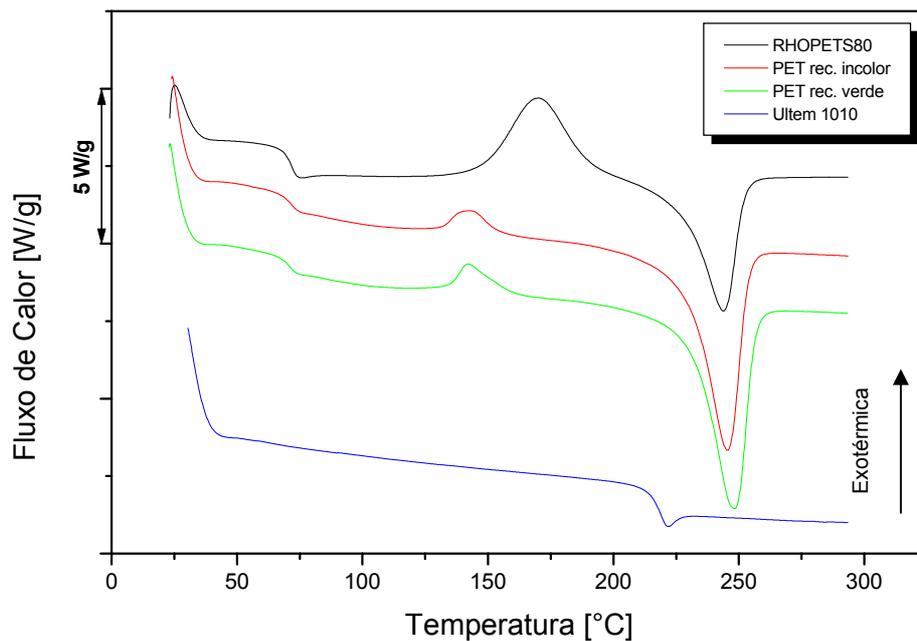
Como podemos observar na primeira varredura os termogramas apresentaram dois picos endotérmicos sendo, portanto, referidos como  $Tm_1$  e  $Tm_2$  relacionados com a fusão de estruturas cristalinas formadas no processamento destes materiais e provavelmente também acentuadas durante o processo de secagem que as amostras foram submetidas antes das análises. Conseqüentemente, foram relatados dois valores de entalpia  $\Delta H_{1\text{fusão}}$  e  $\Delta H_{2\text{fusão}}$ . Os resultados da primeira varredura estão mostrados na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Resultados da análise de DSC para as resinas secas a 130°C/8h

Resina	1ª varredura				2ª varredura		
	$\Delta H_{1\text{fusão}}$ [J/g]	$\Delta H_{2\text{fusão}}$ [J/g]	$Tm_1$ [°C]	$Tm_2$ [°C]	Tg [°C]	Tc [°C]	$\Delta H_{\text{crist}}$ [J/g]
PEI ULTEM 1010	-	-	-	-	217,4	-	-
PET RHOPET S80	-	48,0	-	235,6	71,6	169,8	20,5
PETrec. incolor	3,9	43,6	178,9	248,6	71,4	143,8	3,2
PETrec, verde	4,0	47,0	168,3	250,1	70,8	142,6	4,4

O segundo aquecimento promoveu um processo de cristalização das resinas PET, sendo então verificado um pico exotérmico antes do pico de fusão principal. Resultados das entalpias de cristalização ( $\Delta H_{\text{crist}}$ ), ponto de cristalização (Tc) da segunda varredura e temperatura de transição vítrea (Tg), obtidas por DSC após a segunda varredura estão apresentadas na Tabela 4.1.

Na Figura 4.5 pode-se verificar o processo de cristalização nas resinas PET durante a 2ª varredura.



**Figura 4.5:** Comportamento térmico das resinas PET e PEI na 2ª varredura.

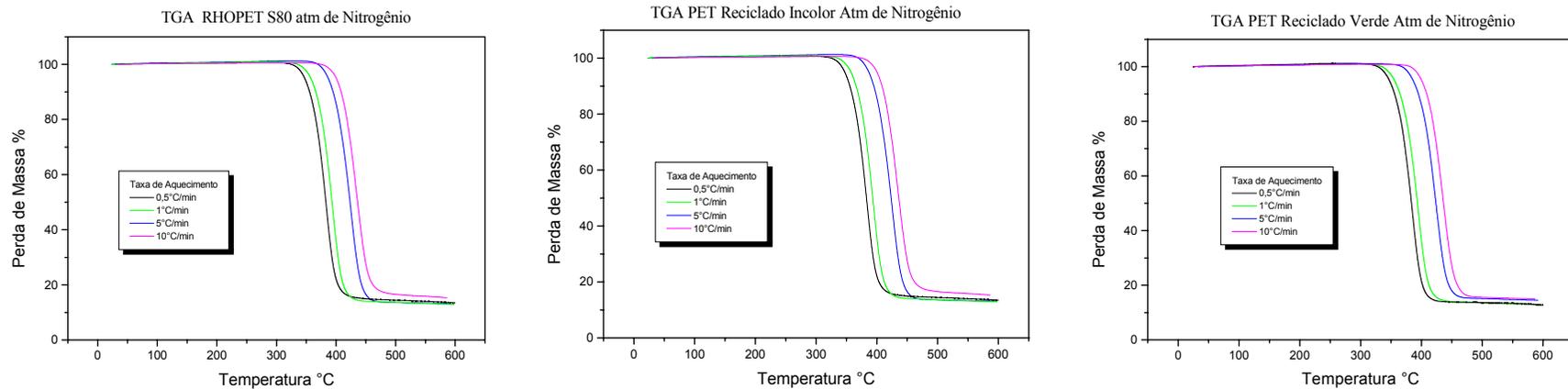
Analisando os resultados da Tabela 4.1 pode-se verificar que as diferenças de pequena ordem de grandeza nas entalpias de fusão na 1ª varredura para as resinas PETR em relação ao material virgem S80, que podem ser devido a fatores relacionados com o envelhecimento físico dos materiais reciclados durante o ciclo de vida. Com relação aos pontos de fusão ( $T_{m2}$ ), para as mesmas resinas recicladas a diferença em relação ao material virgem é bastante acentuada, e neste caso podem estar relacionadas com diferenças nas massas moleculares das resinas, podem ter origens diferentes (polimerização) e serem materiais diferentes, ou até mesmo ser consequência dos processos degradativos durante o ciclo de vida.

Em relação à resina PEI ULTEM<sup>®</sup> 1010 podemos observar ainda na Tabela 4.1 o alto valor de sua transição vítrea já esperada em relação à  $T_g$  das resinas PET.

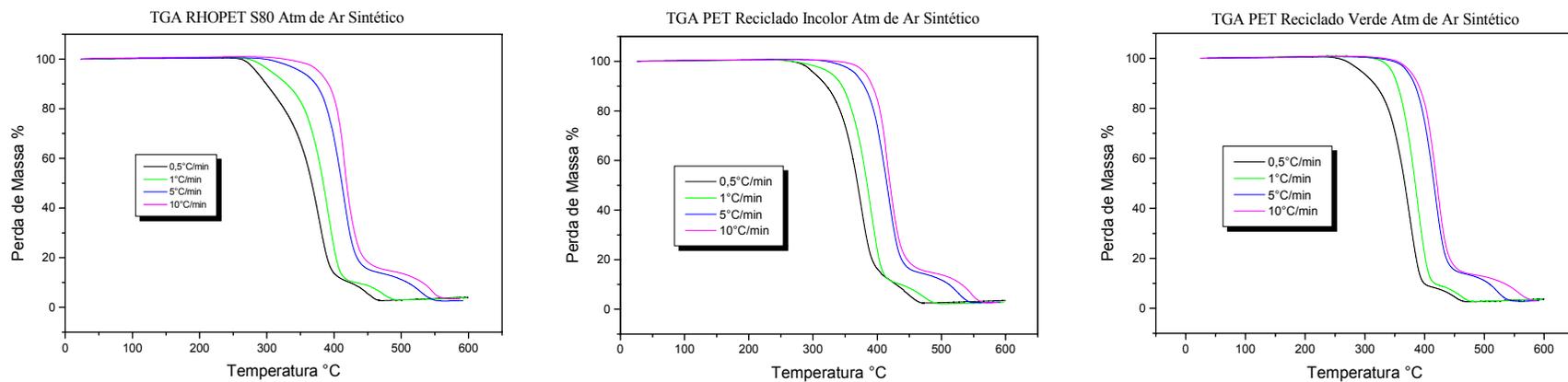
### 4.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

O Polietileno Tereftalato (PET) tem sido alvo de inúmeros estudos, principalmente no que diz respeito a seu processo de degradação. A importância de se elucidar o processo quanto ao nível de degradação que o polímero apresenta nos permite direcionar possíveis caminhos, tanto para aplicação direta do material virgem em embalagens recém preparadas, quanto para o reaproveitamento do material proveniente do descarte pós-consumo. A análise termogravimétrica (TGA) é uma das técnicas utilizadas para o estudo da cinética de degradação do PET [34-35]. O estudo foi desenvolvido comparativamente sob atmosfera de gás inerte e oxidante a várias taxas de aquecimento (0,5°C, 1°C, 5°C e 10°C/min)

Na Figura 4.6 estão apresentadas as curvas termogravimétricas em termos de porcentagem de perda de massa em função da temperatura para as três amostras de PET a diferentes razões de aquecimento em atmosfera inerte ou na presença de oxigênio.



(a)

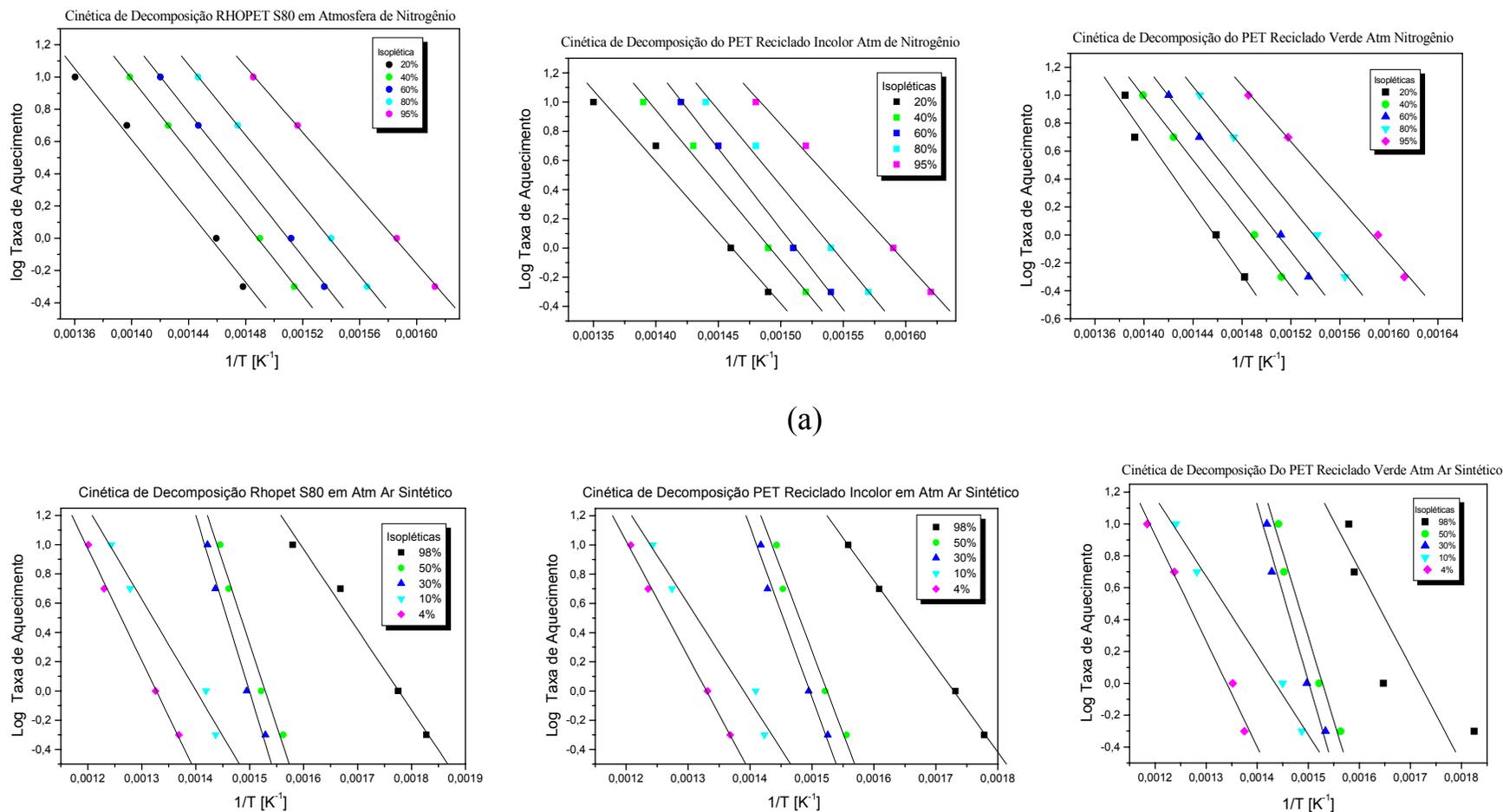


(b)

**Figura 4.6:** Curvas Termogravimétricas de PET em várias taxas de aquecimento em atmosfera (a) inerte (b) oxidante.

Uma primeira observação importante que caracteriza a principal diferença entre os dois tipos de perfis de curvas obtidas, quando se muda o tipo de atmosfera de inerte para oxidante, está principalmente na região inicial e final das curvas termogravimétricas. No caso das amostras analisadas na presença de nitrogênio imediatamente após a inicialização do processo degradativo, as curvas apresentam uma acentuada perda de massa sem etapas subsequentes. Contrariamente, quando as amostras são analisadas em atmosfera oxidante, é notado que o processo de inicialização, a região intermediária de perda acentuada de massa e o processo de finalização parecem estar envolvidos etapas cinéticas diferentes com diferentes energias de ativação.

Na seqüência de análise introduzir-se-á uma metodologia de tal forma que a partir destas curvas termogravimétricas torna-se possível analisar as diferenças cinéticas em termos de energia de ativação envolvidas no processo de degradação. O primeiro passo nesta metodologia consiste em se avaliar a partir de diferentes isopléticas (fração em perda de massa constante) quais são as correspondentes temperaturas de degradação para as diferentes taxas de aquecimento. A partir do conhecimento destas temperaturas construíram-se os diagramas apresentados na Figura 4.6, onde é representado o logaritmo da taxa de aquecimento em função do inverso das correspondentes temperaturas de degradação para cada uma das isopléticas fixadas.



(a)

(b)

**Figura 4.7:** Cinéticas de Decomposição para os diferentes PET em atmosfera (a) nitrogênio e (b) ar sintético.

Corroborando as considerações feitas anteriormente com relação ao maior envolvimento nas etapas cinéticas na degradação de PET em atmosfera oxidante, nitidamente se observa no conjunto da Figura 4.7a (para amostras submetidas à atmosfera inerte) um aceitável paralelismo entre o conjunto de retas praticamente para todas as condições isopléticas; enquanto que nas amostras submetidas à atmosfera oxidante Figura 4.7b, nitidamente se observa uma dependência da inclinação das retas em função das condições isopléticas fixadas. Como é fato conhecido, a representação da Figura 4.7 tipicamente é denominada uma representação do tipo Arrhenius, portanto das inclinações das retas obtidas é possível determinar as correspondentes energias de ativação, que para o caso particular utilizou-se a seguinte expressão [34,35]:

$$Ea = \frac{-R}{b} \left[ \frac{d \log \beta}{d[1/T]} \right] \quad (1)$$

onde  $Ea$  = energia de ativação  $J.mol^{-1}$

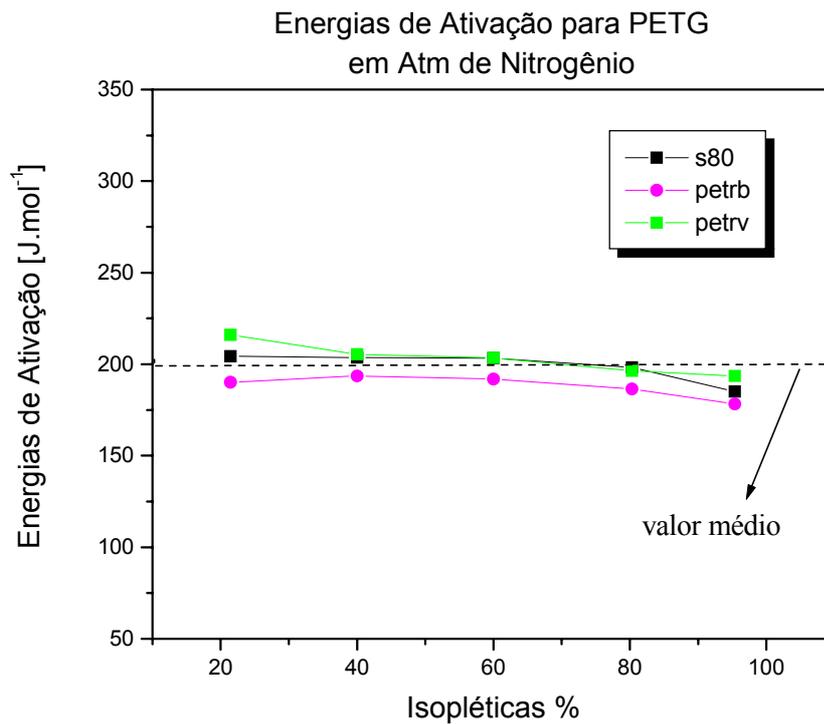
$R$  = Constante dos gases =  $8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$

$b$  = Constante =  $0,457$  [50]

$T$  = Temperatura Absoluta

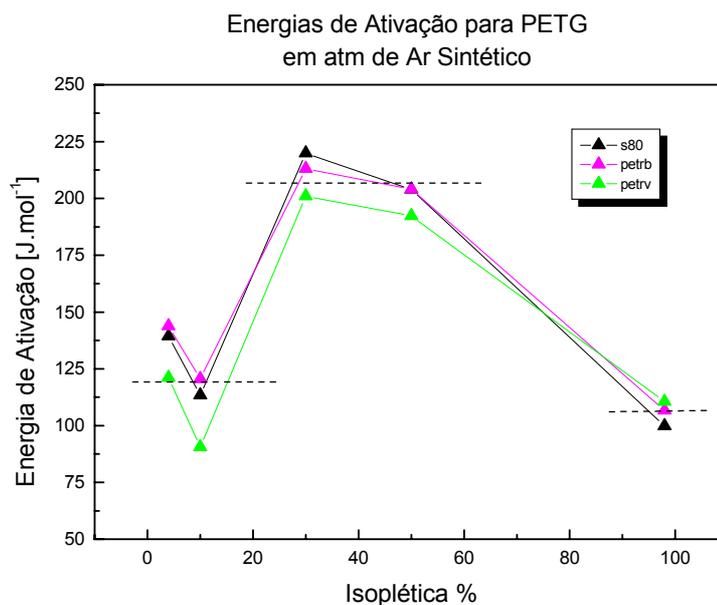
$\left[ \frac{d \log \beta}{d[1/T]} \right]$  = Inclinação das retas das Figuras 4.7a e 4.7b.

Na Figura 4.8 são apresentados os resultados das energias calculadas em função das diferentes condições isopléticas para as três amostras de PET submetidas à degradação em atmosfera de nitrogênio. Confirmando as considerações anteriores obteve-se um valor para toda faixa de condição isopléticas analisadas constante e da ordem de  $200 \pm 20 kJ.mol^{-1}$ .



**Figura 4.8:** Energia de Ativação nas diferentes isopléticas para PET sob atmosfera de nitrogênio

Na Figura 4.9 está apresentado o conjunto de valores de energia para as amostras de PET degradado em atmosfera oxidante confirmando a hipótese do envolvimento de múltiplos processos cinéticos dependentes da condição isoplética.

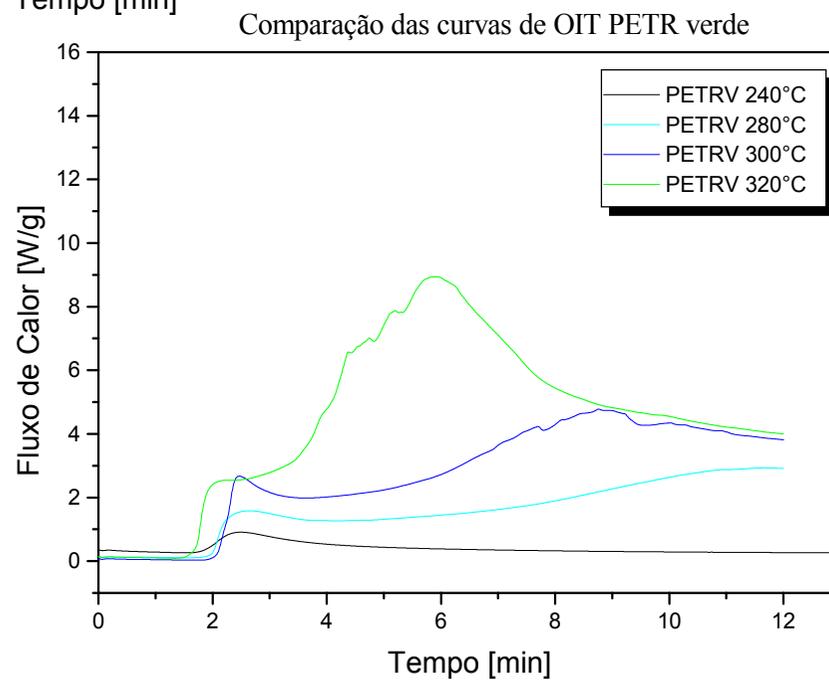
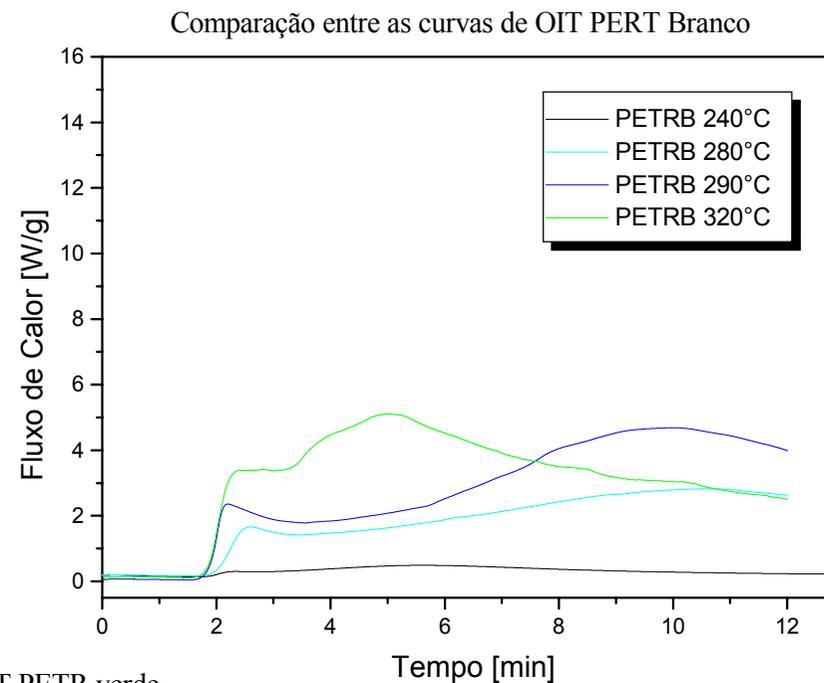
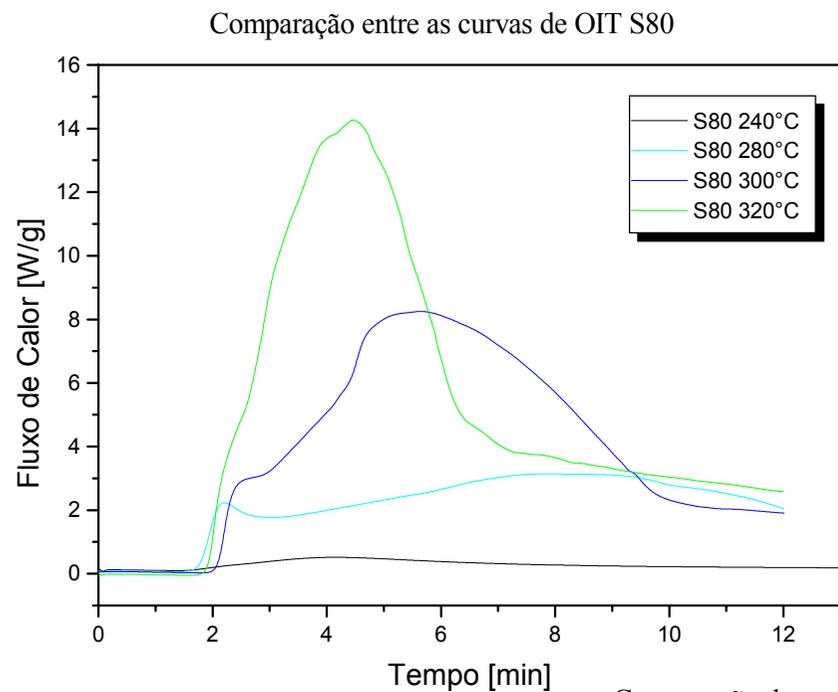


**Figura 4.9:** Energias de Ativação para PET em atmosfera de Ar sintético.

Três valores médios de energia de ativação, para o conjunto das amostras, puderam ser estimados, ou seja:  $106 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a região correspondente a inicialização de degradação;  $206 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a região intermediária de acentuada velocidade de degradação; e finalmente  $118 \pm 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a região final de degradação. Entretanto é importante em relação à aplicação industrial lembrar que, nos processos de injeção normalmente a operação para o PET ocorre na faixa de temperatura compreendida entre  $280^{\circ}\text{C}$ - $320^{\circ}\text{C}$  na presença de atmosfera oxidante, e, portanto, o método aqui apresentado torna-se uma ferramenta útil para a avaliação e otimização de variáveis de processo, e no possível desempenho das propriedades finais do material puro ou reciclado. Particularmente os resultados preliminares apresentados neste trabalho permitem sugerir, com base nos resultados da Figura 4.9, uma provável influência sensível e negativa do pigmento verde na estabilidade térmica do PET em atmosfera oxidante.

#### 4.1.4 - Tempo de Indução Oxidativa (OIT)

A análise do tempo de indução oxidativa nos fornece uma avaliação do tempo de resistência a degradação termooxidativa de um polímero. Em nosso caso, o objetivo da utilização desta técnica foi avaliar as condições de resistência a degradação dos PETs virgem e reciclados [35-38]. A análise foi efetuada no DSC V4.OB DuPont 2100 - T A Instruments, onde o polímero foi aquecido rapidamente numa taxa de aquecimento de 50°C/min até temperatura de degradação a ser estudada numa atmosfera inerte (na presença de nitrogênio), em seguida foi mantido nesta temperatura por 30 min sob uma atmosfera oxidativa (presença de oxigênio). O momento de mudança de atmosfera determina o início da indução de oxidação denominado tempo zero. O termograma é apresentado em termos de Fluxo de calor em relação ao tempo. O tempo de indução oxidativa (OIT) no caso do PET foi adotado como sendo o intervalo de tempo nas curvas de oxidação (Figura 4.10) correspondente ao início do crescimento do fluxo de calor até o ponto de máximo (tempo de máximo de indução oxidativa). Foram feitas análises sob várias isothermas (240°, 280°, 300° e 320°C). Os termogramas referentes à análise de OIT estão mostrados na Figura 4.10 .



**Figura 4.10:** Termogramas das Análises de OIT nas diferentes temperaturas (240°C, 280°C, 300°C e 320°C) para: A) RHOPET S80; B) PET rec. incolor; C) PET rec. verde respectivamente.

Os resultados obtidos de OIT encontram-se na tabela 4.2:

**Tabela 4.2:** Resultados da determinação do Tempo de Indução Oxidativa, OIT para as diferentes amostras de PET.

	RHOPET	PETRB	PETRV
OIT 240°C	-	-	-
OIT 280°C	8,0 min*	9,5 min*	10,5 min*
OIT 300°C	5,8 min	9,9 min	8,8 min
OIT 320°C	4,3 min	5,0 min	5,1 min

\*Valores estimados para o possível máximo representativo do OIT com base na tendência da curva.

Verifica-se em todas as temperaturas analisadas que, os PETs reciclados tem uma tendência de maior resistência à degradação do que a resina virgem RHOPET S80. Entretanto, observa-se que a 300°C o decaimento mais acentuado na resistência a oxidação da resina RHOPET S80. Este fato corrobora o resultados anteriores apresentados na análise térmica o que permite sugerir a provável adição de ácido isoftálico na etapa de polimerização do RHOPET S80 e as suas conseqüências descritas no capítulo 2.

Finalmente, a 320°C as resinas possuem tempos de indução oxidativas consideravelmente da mesma ordem mostrando que a partir desta temperatura o sistema estabilizante perde suas características químicas devido à decomposição térmica oxidativa total do material.

#### 4.1.5 - Viscosidade em Solução

Os resultados de viscosimetria em solução, obtidos comparativamente entre os três tipos de resina PET virgem, RHOPET S80, e reciclados, PETR incolor, PETRI, e PETR verde, PETRV, em solução de fenol/tetracloroetano (60/40%), na concentração 0,2g/mL, estão mostrados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Resultados de Viscosimetria em Solução.

<b>POLÍMERO</b>	<b>t</b> [s]	<b>VR</b>	<b>Vesp</b>	<b>VI</b> [dl/g]
<b>RHOPET S80</b>	404,77	1,184	0,184	0,869
<b>PETR incolor</b>	403,65	1,180	0,180	0,851
<b>PETR verde</b>	403,39	1,179	0,179	0,850

\*solvente fenol/tetracloroetano  $t_0 = 341,91$  s

Onde, **t** = tempo; **VR** viscosidade relativa da solução em relação ao solvente puro; **Vesp** viscosidade específica; e **VI** viscosidade intrínseca.

A Tabela 4.3 apresenta os resultados de viscosimetria, que mostram um pequeno decaimento de aproximadamente 2% nos valores da viscosidade intrínseca **VI**, não muito significativo em relação à ordem de grandeza, para os PETs reciclados em relação à resina virgem RHOPET S80.

#### 4.1.6 - Índice de Fluidiez

Os resultados estão apresentados na Tabela 4.4.

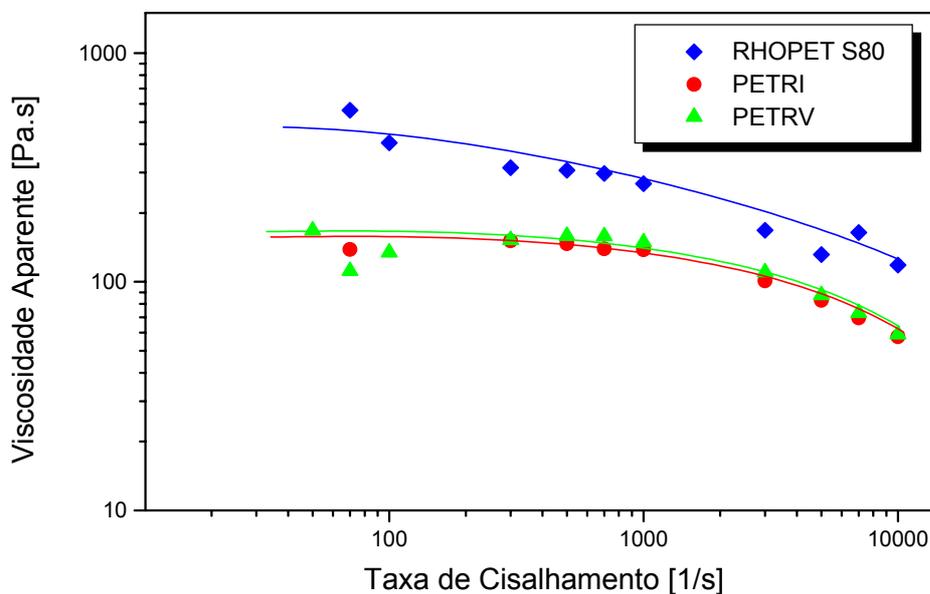
**Tabela 4.4:** Medidas de Índice de Fluidiez para os diferentes PET

Matéria Prima	MFI g/10 min
RHOPET S80	4,3
PET reciclado incolor	4,7
PET reciclado verde	6,1

Como podemos verificar na Tabela 4.4 os valores do PET S80 e PETr incolor apresentam-se semelhantes, contrariamente o PETR verde apresenta um MFI superior o que foi relacionado com a presença do pigmento que pode estar funcionando como lubrificante.

#### 4.1.7 - Reometria Capilar

Os resultados estão mostrados na Figura 4.11 a seguir.



**Figura 4.11:** Relação entre Viscosidade Aparente e Taxa de Cisalhamento obtidas por Reometria Capilar.

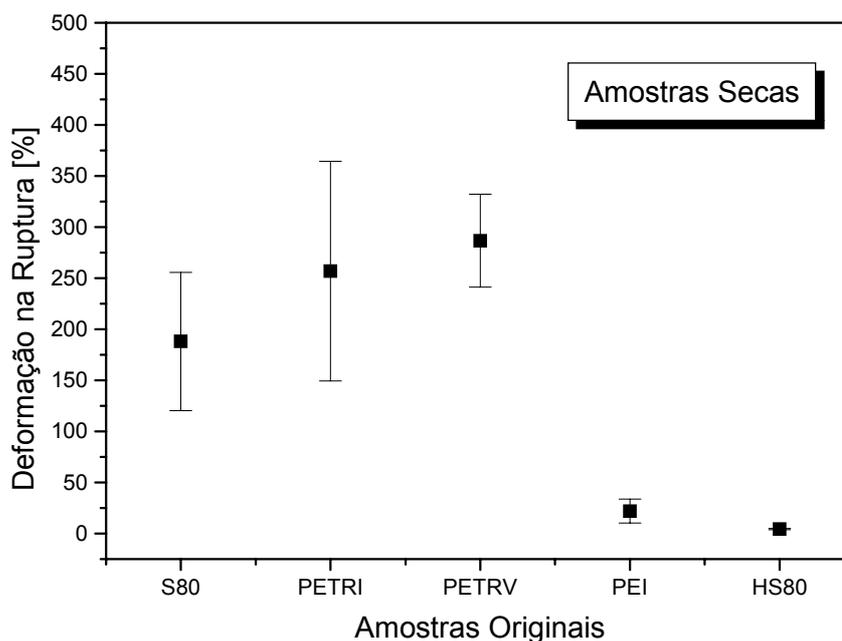
Como podemos verificar o comportamento dos materiais reciclados foram levemente inferiores em relação ao comportamento do material virgem (RHOPET S80), acompanhando o mesmo comportamento obtido por viscosimetria em solução, sugerindo que os materiais reciclados podem apresentar algum nível de degradação ou corresponder a uma outra *grade*. Uma estimativa aproximada deste nível de degradação pode ser feita a partir da razão entre as viscosidades entre os materiais reciclados e o material virgem na região newtoniana  $\dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$ , que está diretamente relacionada com a variação da massa molar. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.5

**Tabela 4.5:** Razão de viscosidade para  $\gamma = 50\text{s}^{-1}$ .

Material	$\eta$ Pa.s	Razão de viscosidade
Rhopet S80	509,1	1
PETRI	166,6	0,33
PETRV	172,1	0,34

#### 4.1.8 - Ensaio de Tração dos Filmes das Amostras Originais Secas.

A Figura 4.12 mostra o resultado da deformação específica na ruptura para as amostras originais secas. Para efeito de comparação foram acrescentados na figura os resultados com a amostra processada no Haake (HS80), e as amostras originais S80, PETRI, PETRV e PEI.

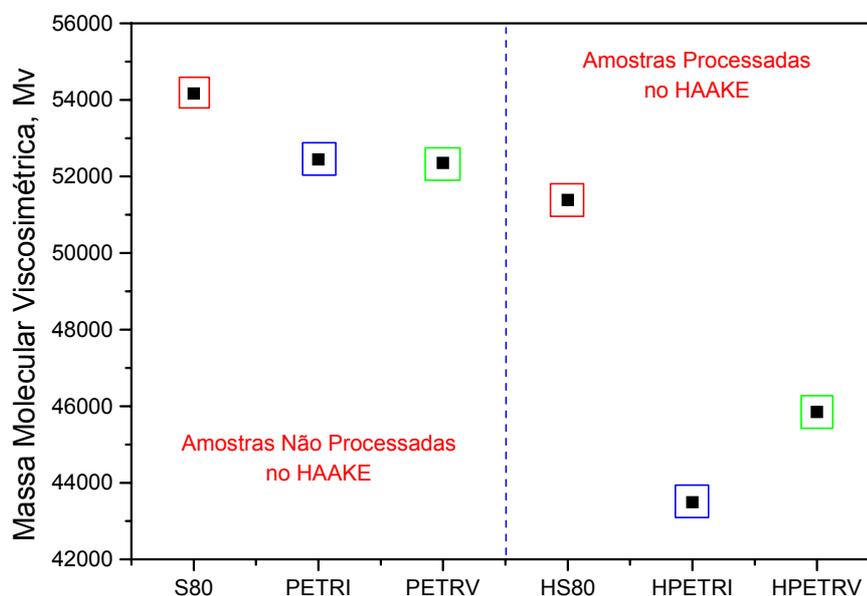


**Figura 4.12:** Deformação na ruptura para as amostras originais secas.

Tendo em vista a Figura 4.12, se considerarmos os desvios padrões das amostras S80, PETRI e PETRV, verificamos que estas possuem praticamente o mesmo valor de deformação até a ruptura. Porém tomando-se os valores médios podemos verificar um valor mais elevado da deformação específica para a amostra de PETRV, do que para as amostras de S80 e PETRI. Este fato pode estar relacionado com uma possível lubrificação efetuada pelo pigmento. Este tema será novamente avaliado no item 4.2.1 onde são apresentados os resultados de reometria de torque.

Por outro lado ainda na Figura 4.12, pode-se observar que a amostra de RHOPET S80 processada no HAAKE, HS80, demonstra um nível de deformação bem inferior às amostras de S80, PETRI e PETRV originais. A justificativa deste comportamento pode estar relacionada com a degradação termomecânica provocada pelo processamento no HAAKE.

Para elucidar esta questão da influência da degradação termomecânica utilizaram-se medidas de viscosidade intrínseca para relacionar empiricamente as viscosidades das soluções de PET/fenol/tetracloroetano com a massa molecular [59]. Os resultados deste estudo estão apresentados na Figura 4.13, que mostra as massas moleculares viscosimétricas obtidas experimentalmente por medidas de Viscosidade Intrínseca das amostras originais (S80, PETRI, PETRV), bem como da amostras processadas no HAAKE (HS80, HPETRI e HPETRV).



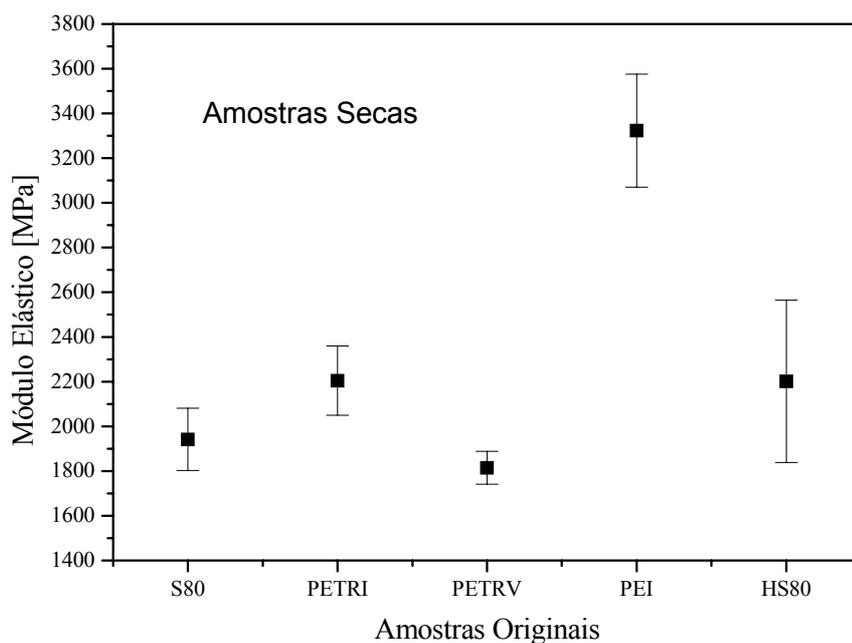
**Figura 4.13:** Massas Moleculares Viscosimétricas,  $M_v$  das Amostras Originais (S80, PETRI, PETRV) e das Amostras Processadas no HAAKE (HS80, HPETRI e HPETRV).

Os resultados na Figura 4.13 confirmam a existência da degradação provocada pelo processamento no HAAKE. A degradação termomecânica possibilita um aumento na cristalinidade, pois cadeias menores são mais fáceis de se empacotarem.

Desta forma, a resposta a este aumento na cristalinidade afetaria tanto a zona elástica quanto a zona plástica [60-63].

Na zona elástica um aumento na cristalinidade acarretaria um aumento no módulo elástico, pois a estrutura torna-se mais rígida e mais resistente à tração [60-63].

A zona plástica esta relacionada com o poder de escoamento das macromoléculas, uma sobre a outra, com o aumento da cristalinidade polímeros termoplásticos semicristalinos abaixo da  $T_m$ , agem como se fossem polímeros entrecruzados devido às forças intermoleculares resultantes serem muito mais fortes devido à proximidade do empacotamento das cadeias, conseqüentemente diminui a chance de deformação, como é observado na Figura 4.12. Soma-se ainda a questão da deformação, a afirmação de que as cadeias menores se desvencilham uma da outra mais facilmente do que cadeias maiores, ou seja, polímeros degradados mecanicamente deformam menos [60-63].



**Figura 4.14:** Comportamento do módulo elástico das amostras originais e do RHOPET S80 processada no HAAKE.

É claramente visto na Figura 4.14 que as distintas amostras de PET, mesmo com diferentes histórias de processamento, apresentam módulo elástico acentuadamente inferior à resina PEI pura.

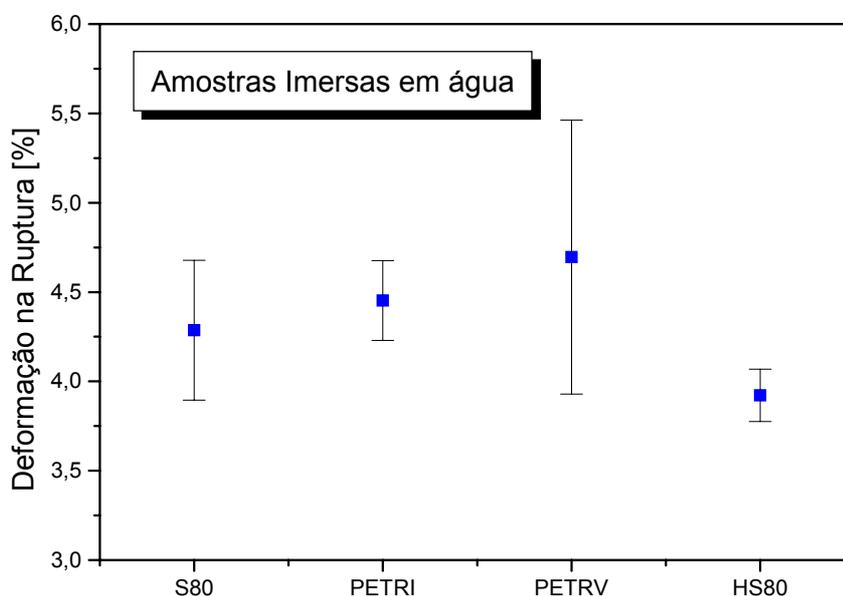
Analisando-se as amostras de S80, PETRI e PERTV na Figura 4.14, podemos observar que a amostra de PETRV possui um menor valor no módulo elástico em relação às amostras S80 e PETRI. Este fato pode estar relacionado com a presença de pigmento na amostra, pois como podemos verificar na Figura 4.13, a massa molar do PETRV tem a mesma ordem de grandeza da amostra PETRI. O mesmo comportamento do PETRV em comparação ao PETRI foi verificado quando analisamos o índice de fluidez, onde observou-se um maior valor de MFI para o PETRV do que para o PETRI.

A PEI, apesar de ser amorfa, é classificada como dura e frágil devido ao comportamento da curva de tensão-deformação, ou seja, pouca deformação na ruptura (ver Figura 4.12) e elevado módulo elástico (ver Figura 4.14). O alto valor do módulo elástico está relacionado principalmente à rigidez das cadeias. Outro fator que justifica o alto valor do módulo elástico é devido ao fato do ensaio ter sido efetuado numa temperatura (27°C) que é muito abaixo da Tg da PEI (217°C) (estado vítreo).

#### 4.1.9 – Ensaio de Tração das MPs após imersão em água.

Os ensaios de tração para as amostras das blendas após imersão em água por 10 dias foram efetuados utilizando os mesmo procedimentos descritos no item 4.1.8.

Na Figura 4.15 pode ser observada a deformação específica na ruptura das amostras originais após imersão em água por 10 dias.

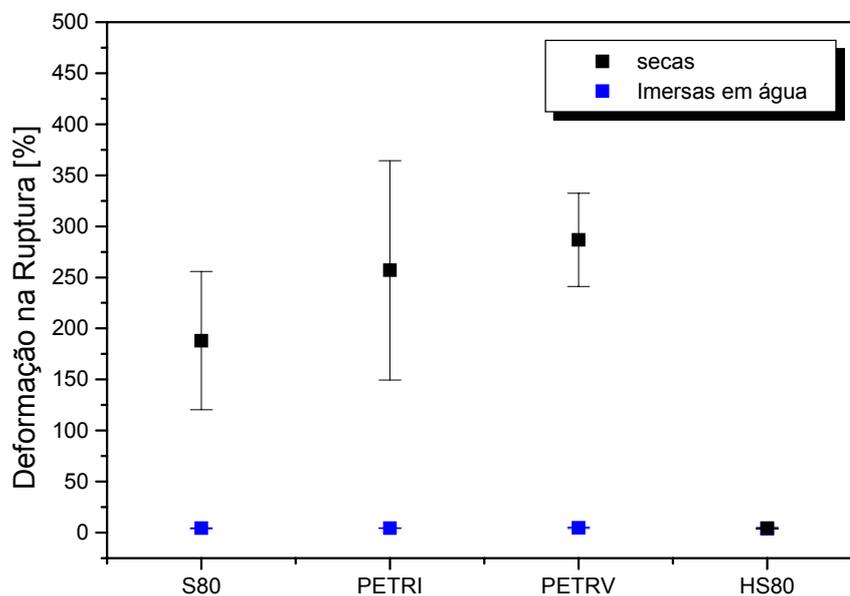


**Figura 4.15:** Deformação na Ruptura das amostras originais, bem como a amostra HS80 após imersão em água por 10 dias.

Verifica-se na Figura 4.15 que o comportamento das amostras originais após imersão em água por 10 dias, comparadas entre si, considerando a barra de erro, são semelhantes à amostra de RHOPET S80 processada no HAAKE (HS80).

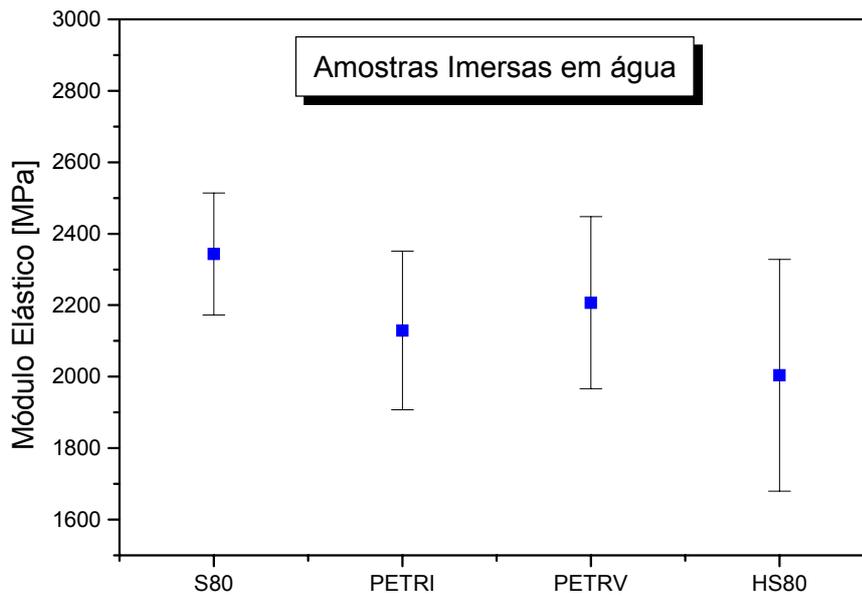
Comparando-se estes resultados de deformação na ruptura com os resultados obtidos para as amostras secas Figura 4.12, o que se observa é que os

valores para as amostras que foram imersas em água são muito inferiores àqueles correspondentes as amostras secas. Este fato sugere que a água solubilizada no interior da matriz estaria localizada provavelmente, tanto nos espaços vazios inter supermacromoleculares, como naqueles espaços vazios intrasupramacromoleculares, e neste último caso agiria como um antiplasticizante. Na Figura 4.16 é mostrada a comparação de ambos resultados de deformação na ruptura, onde nitidamente observa-se acentuada redução na deformação das amostras que foram imersas em água.



**Figura 4.16:** Comparação da Deformação na Ruptura das amostras originais e HS80 secas e após imersão em água por 10 dias.

Na Figura 4.17 é mostrada a influência da água no módulo elástico.

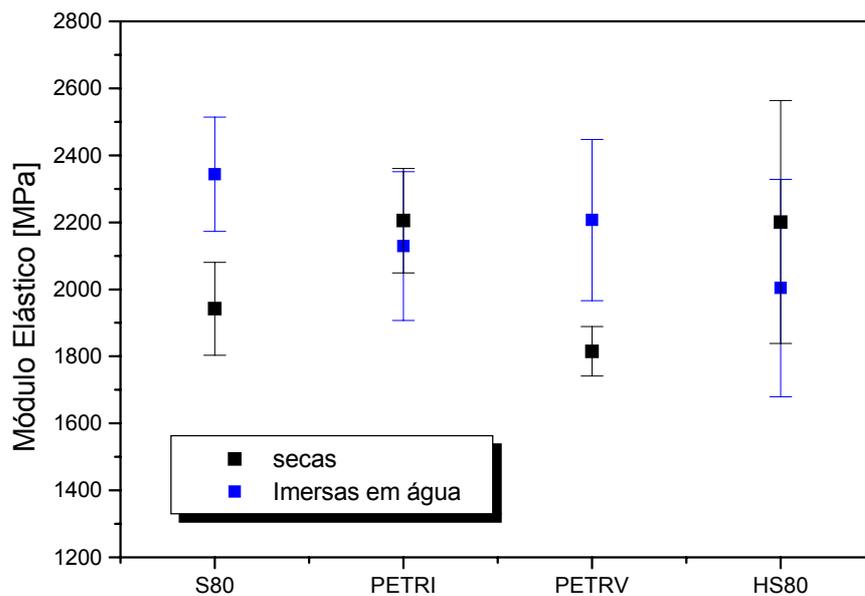


**Figura 4.17:** Comportamento do Módulo Elástico das amostras originais, bem como da amostra HS80 após imersão em água por 10 dias.

Observa-se na Figura 4.17 que os módulos elásticos das amostras originais, bem como da amostra HS80 após imersão em água por 10 dias, considerando os desvios padrões, estão na mesma ordem de grandeza.

O valor médio do módulo elástico para a amostra HS80 é ligeiramente menor comparado aos valores médios das amostras originais. Esta diferença deve estar relacionada mais com a degradação termomecânica do que com o efeito antiplasticizante da água.

Na Figura 4.18 são apresentados os resultados de módulo elástico para as amostras secas e imersas de modo comparativo.

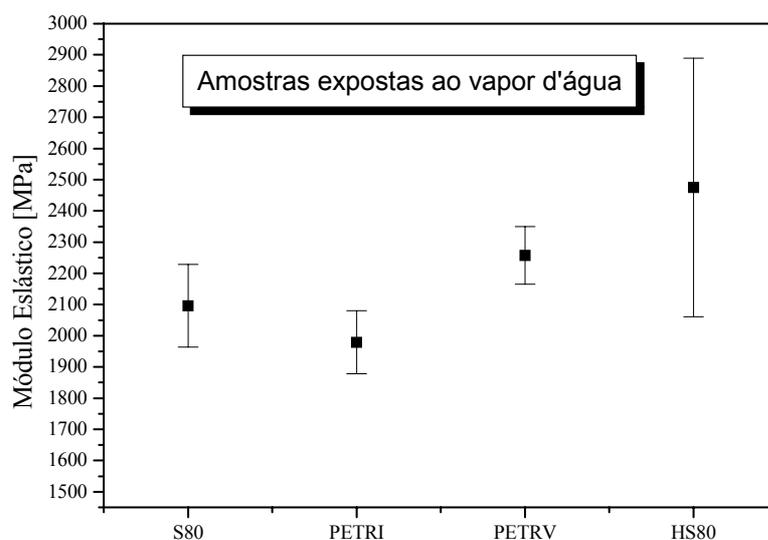


**Figura 4.18:** Comparação do Módulo Elástico das amostras originais e HS80 secas e imersas em água por 10 dias.

Observa-se, considerando a barra de erro experimental que os módulos elásticos das amostras imersas em água não apresentam diferenças significativas em comparação às amostras secas. No entanto, se tomarmos os valores médios, o módulo elástico das amostras imersas é da ordem de 100 a 200MPa superior àqueles das amostras secas. Este fato, se bem que com menos clareza do que foi observado no comportamento da deformação na ruptura, também demonstraria a ação antiplasticizante da água.

#### 4.1.10 - Ensaio de Tração das Amostras Originais após Exposição ao Vapor de Água.

A Figura 4.19 mostra os resultados da deformação na ruptura para as amostras S80, PETRI e PETRV submetidas à exposição ao vapor d'água por 10 dias.



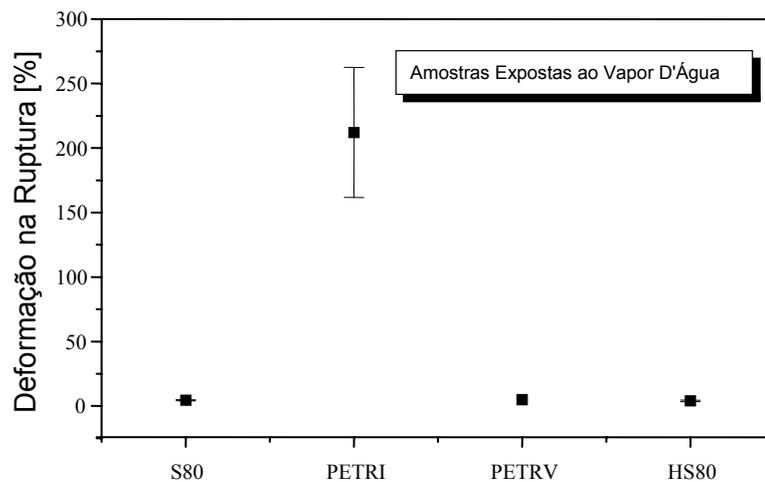
**Figura 4.19:** Comportamento do módulo elástico para as amostras S80, PETRI e PETRV submetidas à exposição ao vapor d'água por 10 dias.

Considerando-se os desvios padrões na Figura 4.19, observa-se que os valores do módulo elástico para as amostras originais S80, PETRI e PETRV, são muito próximos entre si, apresentando um valor médio em torno de 2100 MPa. Por outro lado, tomando-se apenas os valores médios dos módulos elásticos obtidos para o S80, PETRI e PETRV, verifica-se um valor suavemente mais elevado para as amostras de PETRV, onde mais uma vez suspeita-se da presença da água influência pigmento verde.

A amostra HS80, por sua vez, apresenta um comportamento semelhante às amostras originais, considerando-se o desvio padrão. Por outro

lado, ao levarmos em conta o valor médio, verifica-se que há um aumento no valor do módulo em relação às amostras originais. Entretanto análise deste fato fica comprometida pelo elevado valor do desvio padrão apresentado nos resultados desta amostra.

A Figura 4.20 mostra os resultados de deformação Específica na ruptura para as amostras expostas por 10 dias ao vapor d'água.

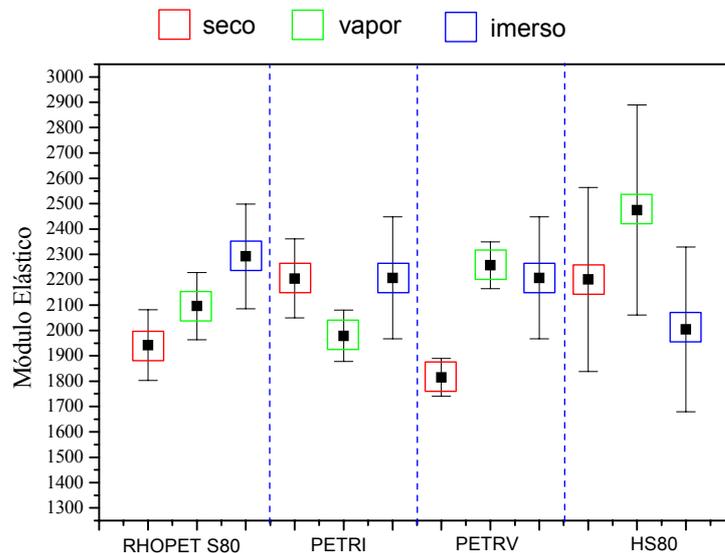


**Figura 4.20:** Resultados da deformação específica na ruptura para as amostras S80, PETRI e PETRV submetidas à exposição ao vapor d'água por 10 dias.

Podemos verificar na Figura 4.20 que com exceção da amostra PETRI, a deformação específica à ruptura mostrou-se ser mínima, entre 4 - 5%, e praticamente igual aos resultados obtidos com imersão das amostras em água. A possível explicação é de que a fase vapor de água pode ser absorvida pela matriz polimérica, onde ocorre a condensação seguida de solubilização na fase volume e, portanto, o fenômeno de antiplasticização venha a ocorrer.

No caso do PETRI aparentemente não houve absorção de água na fase vapor, uma vez que a deformação manteve-se igual àquela obtida para a amostra seca (ver Figura 4.12).

A Figura 4.21 mostra a comparação do comportamento do módulo elástico das amostras S80, PETRI e HS80 secas, expostas ao vapor d'água e imersas.



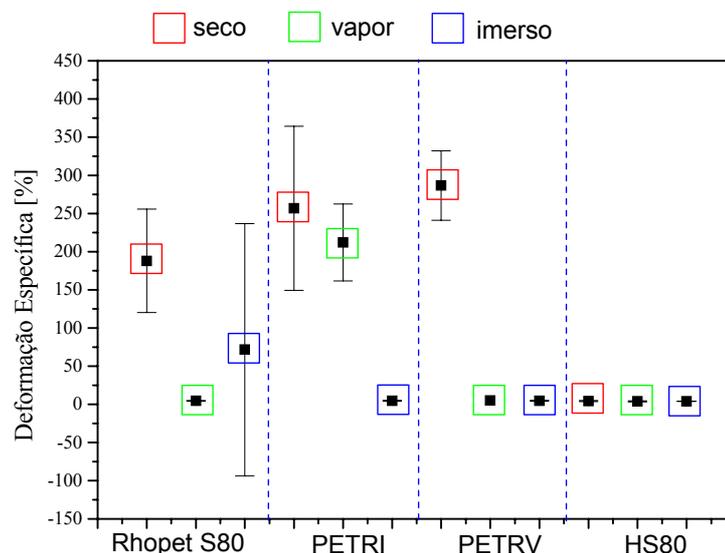
**Figura 4.21:** Comparação do comportamento do módulo elástico das amostras S80, PETRI e PETRV e HS80, secas, submetidas à exposição ao vapor d'água e imersas por 10 dias.

Podemos verificar na Figura 4.21 que considerando os desvios padrões o módulo elástico apresenta-se em média em torno de 2150 MPa, para todos os tipos de amostra (secas, expostas ao vapor d'água e imersas em água). No entanto, para RHOPET S80 aparentemente a imersão em água intensifica o efeito de antiplastificante sobre as cadeias poliméricas, obtendo-se assim um valor de módulo mais elevado. Na Tabela 4.6 resumiram-se os valores encontrados para o módulo elástico para todas as amostras.

**Tabela 4.6:** Comportamento do módulo elástico para as amostras originais secas, imersas e submetidas ao vapor d'água.

Amostras	Varição do Módulo Elástico	Valor Médio
Secas por 10 dias em vácuo/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1850 a 2350MPa	2100MPa
Expostas ao vapor d'água por 10 dias	1700 a 2400MPa	2050MPa
Imersas em água por 10 dias	1900 a 2500MPa	2200MPa

Na Figura 4.22 pode-se comparar o comportamento da deformação específica à ruptura das amostras secas, imersas e expostas ao vapor d'água.



**Figura 4.22:** Comparação da Deformação na Ruptura das amostras S80, PETRI e PETRV e HS80 secas, submetidas à exposição ao vapor d'água e imersas por 10 dias.

Observando-se na Figura 4.22 os valores de deformação das amostras secas, com exceção da HS80, podemos verificar o comportamento da deformação na ruptura, que em todos os casos, quando as amostras entram em contato com a água em ambos estados (vapor e líquida) é notado o comportamento antiplasticizante da água sobre as cadeias poliméricas, como consequência há uma queda brusca no poder de alongação das amostras.

No caso do HS80 o efeito mais provável pode estar relacionado ao fato da degradação termo-mecânica no reômetro de torque.

A tabela 4.7 apresenta os resultados de deformação para todos os casos estudados.

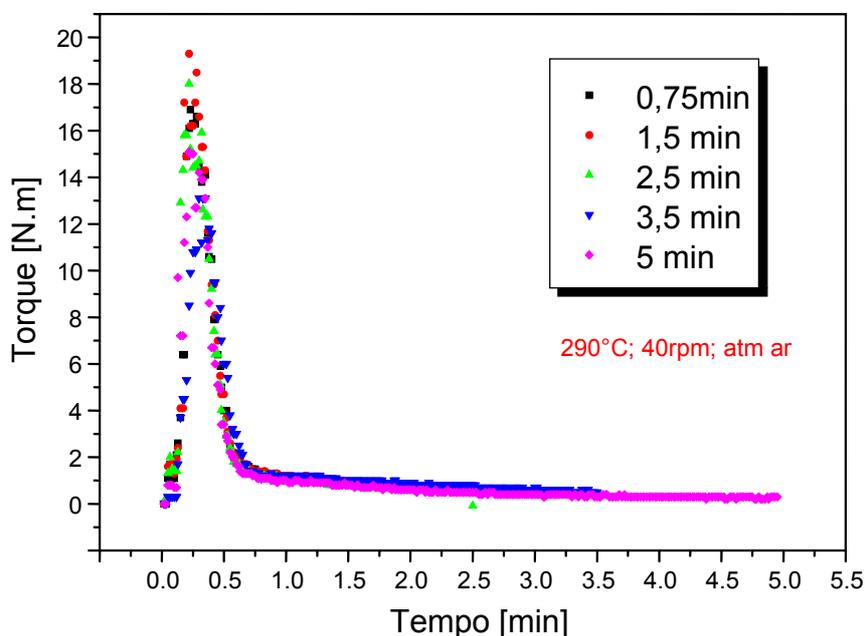
**Tabela 4.7:** Comportamento do módulo elástico para as amostras originais secas, imersas e submetidas ao vapor d'água.

<b>Amostras</b>	<b>Varição da Deformação na Ruptura</b>	<b>Valor Médio</b>
Secas por 10 dias em vácuo/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 a 350%	250%
Expostas ao vapor d'água por 10 dias	4-5%	4,5%
Ímersas em água por 10 dias	4-5%	4,5%

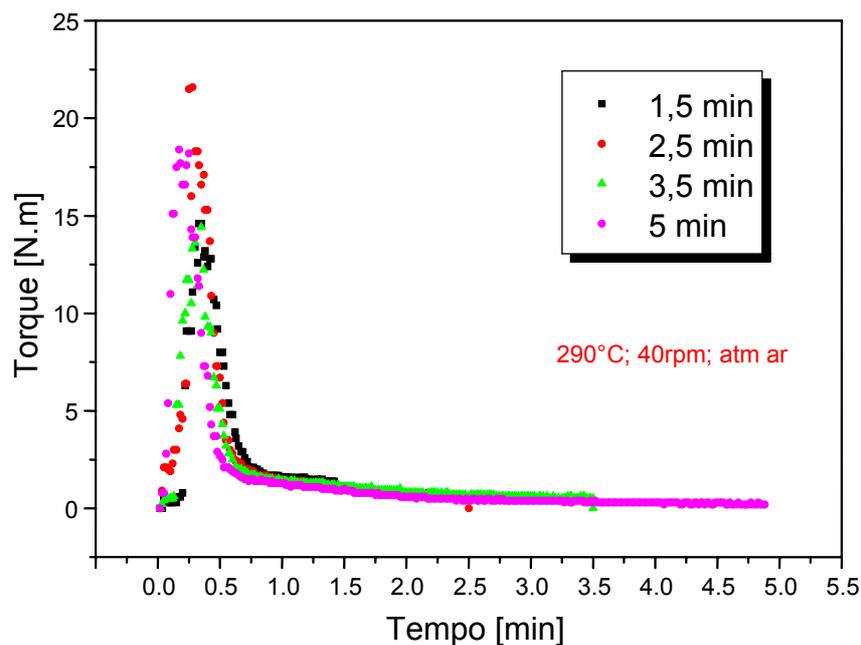
## 4.2 Preparação das Blendas PET/PEI

### 4.2.1 Estudo da influência do tempo, temperatura e da atmosfera da câmara de preparação das blendas utilizando dados do Reômetro de Torque.

A análise da reometria de torque baseou-se na avaliação dos reogramas obtidos na preparação das amostras. Para o estudo de mistura variou-se os seguintes parâmetros: tempo de mistura; temperatura e atmosfera da câmara de mistura. As Figuras 4.23 e 4.24 mostram os reogramas das misturas RHOPET e S80/PEI 10% respectivamente em diferentes tempos de processamento na temperatura de 290°C e 40rpm.



**Figura 4.23:** Comportamento do torque na mistura RHOPET em diferentes tempos de processamento.



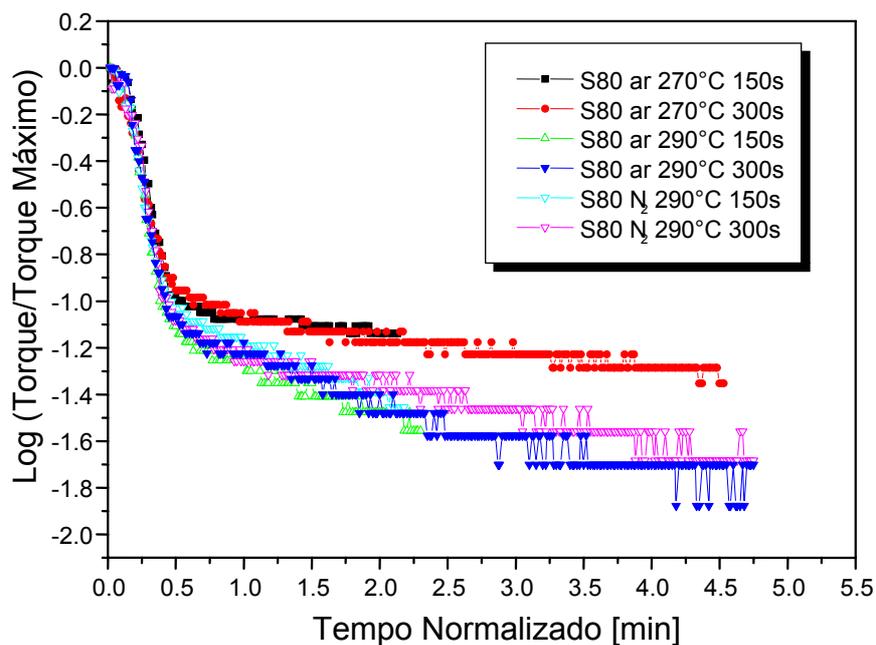
**Figura 4.24:** Comportamento do torque na preparação S80/PEI 10% respectivamente em diferentes tempos de processamento.

Em ambas as figuras 4.23 e 4.24, podemos verificar que somente a partir de 2,5 min ocorre a estabilização do torque, portanto este seria o tempo mínimo para obter os polímeros com viscosidades idênticas possibilitando ocorrer a mistura sem uma possível segregação e/ou degradação, ou seja, um tempo estendido excessivo poderá levar a obtenção de uma melhor homogeneidade, mas por outro lado, pode-se permitir o início das degradações oxidativa/térmica/mecânica.

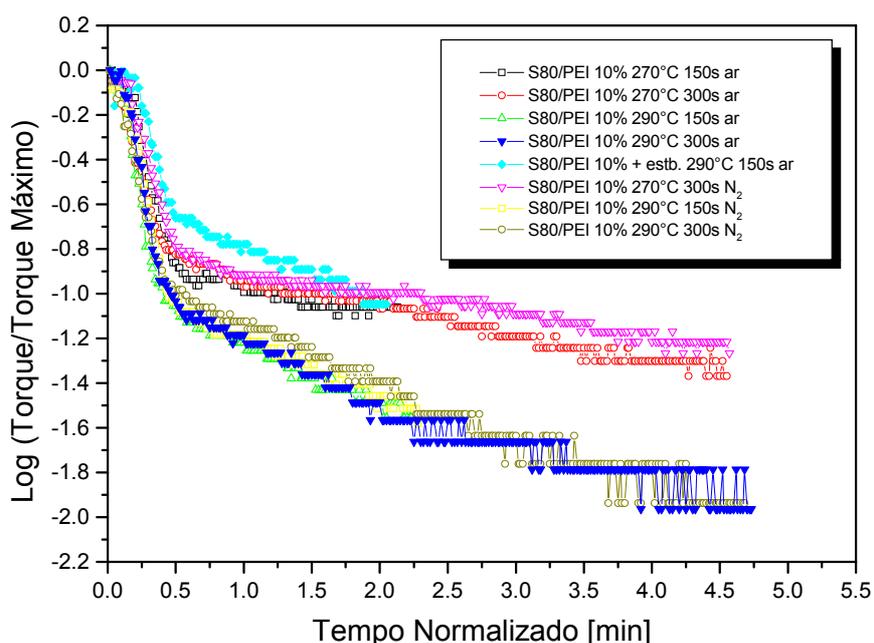
Com objetivo de atingir maior homogeneidade da blenda, bem como atenuar os efeitos de degradação, a mistura foi efetuada sob atmosfera inerte de nitrogênio em duas temperaturas, 270° e 290°C.

As Figuras 4.25 e 4.26, respectivamente, mostram o comportamento do torque das misturas das amostras de RHOPET S80 e da blenda S80/PEI 10%

no HAAKE realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio em duas temperaturas, 270° e 290°C. Para uma melhor verificação dos efeitos da temperatura, do tempo e da atmosfera representou-se o logaritmo do torque (T) dividido pelo torque máximo (T<sub>máx.</sub>) em função do tempo normalizado, tempo este tomado a partir do início da queda do torque máximo.



**Figura 4.25:** Comportamento  $\log (T/T_{\text{máx.}})$  em função do tempo normalizado da mistura da amostra de RHOPET S80 e da blenda S80/PEI 10% no HAAKE realizada sob as atmosferas de ar de nitrogênio nas temperaturas, 270° e 290°C.



**Figura 4.26:** Comportamento  $\log (T/T_{\text{máx.}})$  em função do tempo normalizado da mistura de preparação da blenda S80/PEI 10% no HAAKE realizada sob as atmosferas de ar e de nitrogênio nas temperaturas, 270° e 290°C.

Como pode ser verificado na Figura 4.25, o efeito da temperatura é marcante, ou seja, é verificado que o torque para a temperatura de 270°C é maior do que para a mistura efetuada a 290°C, o que era esperado.

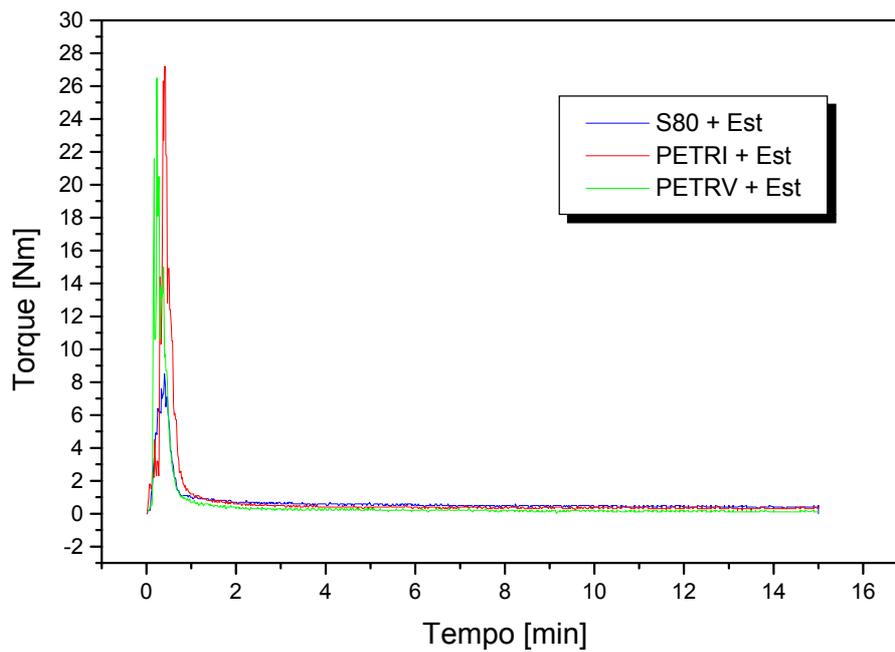
Ainda na Figura 4.25, pode-se verificar o efeito da atmosfera da câmara de mistura, onde se observa, comparando-se as amostras misturadas sob atmosfera inerte e sob ar, que o torque das misturas efetuidas sob atmosfera inerte é levemente mais elevado, o que indica a diminuição dos efeitos das degradações oxidativa/térmica/mecânica.

As observações acima descritas para a Figura 4.25 são válidas para descrever o comportamento do torque da blenda S80/PEI verificadas na Figura 4.26.

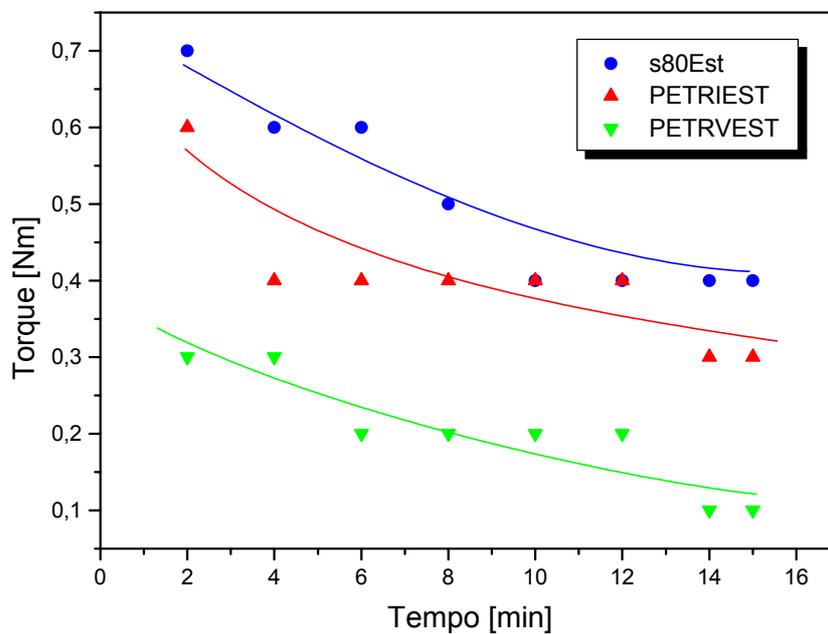
Ainda na Figura 4.26 podemos ver um ensaio da estabilização da blenda S80/PEI 10% com irganox/irgafox, onde observa-se a recuperação do torque das amostras realizadas na temperatura de 290°C.

De acordo com as literaturas [14,15,23,25], nos quais os autores preparam as blendas PET/PEI por métodos físicos/mecânicos, o tempo utilizado para se preparar as blendas é de em média 14 minutos, porém não há um relato de uma análise como esta, mas acreditando que tenha sido feito um estudo prévio pelos autores da influência do tempo, temperatura e atmosfera, sendo decidido tomar o tempo de 15 min sob atmosfera de nitrogênio, a 290°C e 40 rpm para a preparação das blendas. Porém foi verificado, por análise dos resultados mecânicos descritos a seguir que estes parâmetros seriam bem empregados para o nosso objetivo.

Foram também avaliados comparativamente os reogramas obtidos com as amostras de S80 e PETRI e PETRV estabilizados. A curva completa esta mostrada na figura 4.27 e na Figura 4.28 a expansão da região de torque estacionário.



**Figura 4.27:** Reogramas das preparações das amostras estabilizadas de S80, PETRI e PETRV.

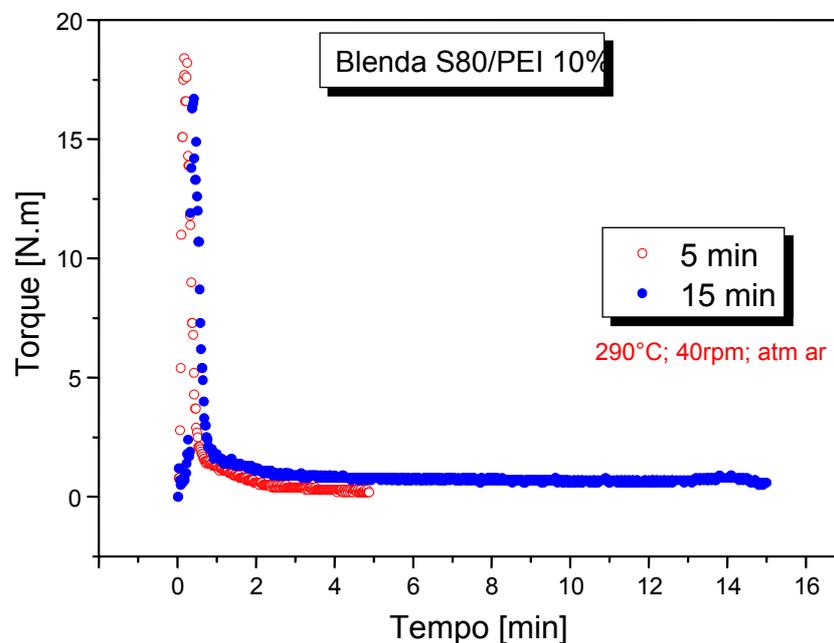


**Figura 4.28:** Expansão da Figura 4.27 entre 2 e 15 minutos de mistura.

É interessante notar que na figura expandida a região estacionária para os três tipos de PET, mesmo estabilizados, mostra no intervalo de tempo de

mistura 13 min, uma variação no torque da ordem de 0,25 Nm. Entretanto corroborando as discussões já realizadas sobre os resultados de caracterização das matérias primas, estes resultados comprovam que os menores torques apresentados pelos materiais reciclados estariam relacionados com a degradação durante o ciclo de vida, enquanto que o menor valor observado para o PETRV também estaria, além da degradação provavelmente influenciado pela ação plastificante do pigmento de cor verde.

Analisando a figura 4.29 onde é comparado torque x tempo para processamentos de 5 min e 15 min, podemos verificar que a partir de 5 min não há mais variação aparente de torque, ou seja, não há mais resistência ao fluxo em função da força aplicada, a viscosidade atinge seu patamar mais inferior, e desta forma é possível supor que obteve-se, no estado fundido, a mistura propriamente dita das fases dispersa e da matriz.



**Figura 4.29:** Comparação do comportamento do torque em função do tempo de processamento no reômetro de Torque para a blenda S80/PEI 10% a 290°C, atm Ar e 40 rpm.

Aumentando o tempo de mistura poder-se-ia melhorar o grau de compatibilidade e miscibilidade no estado fundido. Entretanto, é importante lembrar que até a máxima concentração de PEI utilizada de 50%, a razão de viscosidade na temperatura de 290°C para velocidade de 40 rpm é maior do que 1, uma vez que, o torque de todas as misturas PET/PEI são sempre maiores que aquele da matriz PET pura.

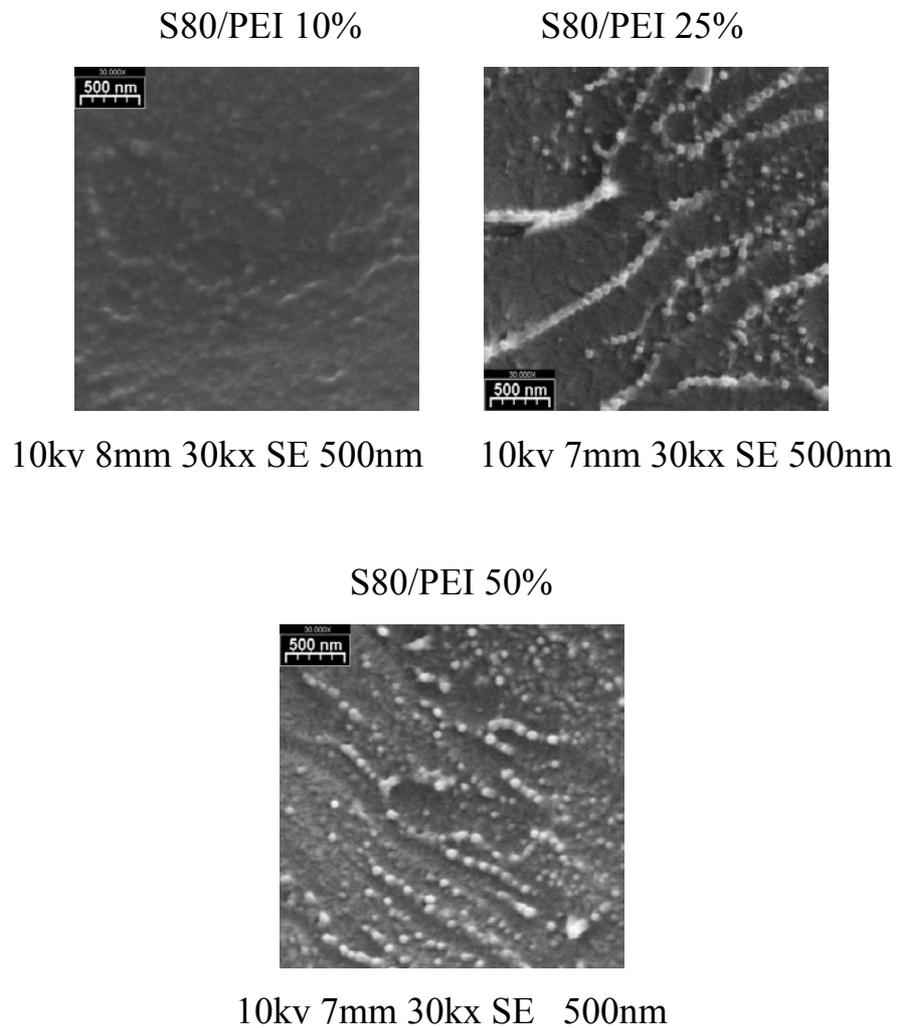
$$\text{Razão de viscosidade} = \frac{\text{viscosidade fase dispersa}}{\text{viscosidade da matriz}} \propto \frac{\text{Torque da fase dispersa}}{\text{Torque da matriz}}$$

É sabido que do ponto de vista morfológico o ideal seria processar as blendas na região de concentração onde a fase rica é a PEI, e, portanto, a razão de viscosidade seria menor que 1. Vários estudos envolvendo misturas de PET com PEAD [64-66] mostram que as blendas preparadas com composições dentro da fase rica em HDPE e portanto a razão de viscosidade menor que 1 apresentaram uma morfologia, onde a fase PET aparece como domínio esféricos provenientes de colapso de grandes aglomerados iniciais de PET, devido ao cisalhamento imposto pela matriz HDPE e com elevada viscosidade no estado fundido.

Por outro lado convém relatar que o objetivo do presente trabalho é o reaproveitamento do PET reciclado pela adição do PEI e que devido a seu alto custo o objetivo está centrado na agregação de valor, principalmente na propriedade mecânica das blendas, estabeleceu-se trabalhar na fase rica em PET, ou seja, razão de viscosidade maior que 1.

Corroborando esta afirmação as imagens de MEV apresentadas na Figura 4.30 confirmam a morfologia da PEI que se apresenta na forma de agregados de esferas com uma boa distribuição, entretanto com uma pobre dispersão. Este fato já era esperado devido à razão de viscosidade ser maior

que 1, e portanto, nesta condição deve prevalecer a coalescência da fase PEI ao invés do colapso e dispersão da morfologia esférica.



**Figura 4.30:** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das blendas S80/PEI 10%, 25%, e 50% processadas no reômetro de torque por 5 min.

#### 4.2.2 Ensaio Mecânico de amostras preparadas no HAAKE em diferentes atmosferas e temperaturas

Uma das propriedades mais apropriada para a constatação da recuperação das propriedades mecânicas e de homogeneidade da mistura seria a alongação de corpos de prova por ensaio de tração. A tabela 4.8 mostra os resultados dos ensaios mecânicos de tração determinados para as amostras preparadas no HAAKE em diferentes atmosferas, tempos e temperaturas.

**Tabela 4.8:** Resultados de ensaios mecânicos de tração determinados para as amostras preparadas no HAAKE em diferentes atmosferas, tempos e temperaturas.

Amostra	Atmosfera	Temperatura °C	Tempo min	Elongação* %	Desvio Padrão
RHOPET S80	ar	270	2,5	4,04	0,59
RHOPET S80	N <sub>2</sub>	290	2,5	3,08	0,71
RHOPET S80	ar	270	5	4,28	0,59
RHOPET S80	N <sub>2</sub>	290	5	4,67	0,93
<b>RHOPET S80</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>290</b>	<b>15</b>	<b>4,12</b>	<b>0,45</b>
<b>RHOPET S80 Estabilizada</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>290</b>	<b>15</b>	<b>4,71</b>	<b>0,52</b>
S80/PEI 10%	ar	270	2,5	4,67	0,45
S80/PEI 10%	N <sub>2</sub>	290	2,5	4,42	-
S80/PEI 10%	N <sub>2</sub>	270	5	4,67	0,65
S80/PEI 10%	ar	270	5	4,68	0,64
S80/PEI 10%	N <sub>2</sub>	290	5	3,89	0,54
<b>S80/PEI 10%</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>290</b>	<b>15</b>	<b>5,12</b>	<b>0,75</b>
<b>S80/PEI 10% Estabilizada</b>	<b>ar</b>	<b>290</b>	<b>2,5</b>	<b>4,71</b>	<b>0,28</b>
<b>S80/PEI 10% Estabilizada</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>290</b>	<b>15</b>	<b>5,19</b>	<b>0,63</b>

\*valores médios de alongação.

Podemos verificar na Tabela 4.8 que analisando os resultados de alongação para as amostras processadas no HAAKE, tanto em atmosfera de ar, quanto de nitrogênio, nas temperaturas de 270°C e 290°C, verifica-se que para os diferentes tempos de 2,5 min e 5 min, a alongação é ligeiramente maior para a amostra processada por 5min. Isto pode estar relacionado com o fato de que a 2,5min o polímero possivelmente se encontra fundido, mas mantém uma “memória residual” viscoelástica, que impede que ele flua livremente. Desta forma o corpo de prova retém esta característica e se traduz numa alongação menor do que para amostra processada por 5 min, corroborando com os resultados encontrados na Figura 4.25, onde as curvas do  $\log(T/T_{\text{máx}})$  para as amostras a 270°C possui um valor alto de viscosidade em relação as amostras processadas a 290°C.

Em relação à atmosfera, para estas mesmas amostras (270°C e 290°C, nos tempos de 2,5 min e 5 min), verificou-se que a atmosfera inerte parece proteger as amostras da degradação oxidativa/térmica/mecânica, como descrito na análise do torque, em consequência, o resultado encontrado é um valor de alongação maior para as amostras processadas por 5 min.

Em compensação, quando há um aumento no tempo para 15 min de processamento verifica-se uma queda no valor da alongação comparando-se com os tempos de 2,5 e 5 min. Porém com a estabilização há uma recuperação desta perda, atingindo-se o valor equivalente a 5 min em atmosfera inerte sem estabilização.

Para as amostras da blenda S80/PEI 10%, comparando-se os resultados a temperatura de 270°C, tanto para as amostras processadas sob atmosfera de ar, quanto de nitrogênio, nos tempos de 2,5 e 5 min, e para a blenda estabilizada processada a 290°C, sob atmosfera de ar por 2,5 min,

observa-se um mesmo valor de alongação de 4,7%, superior ao dos RHOPET S80 puros no geral analisados e descritos acima. Enquanto que para as amostras das blendas processadas a 290°C sob atmosfera de nitrogênio, há uma diminuição no valor de alongação com o aumento do tempo de processamento de 2,5 para 5 min, não esperado.

Por outro lado, há uma recuperação desta perda no processamento a 290°C sob atmosfera de nitrogênio por 15 min, relacionado com uma melhor homogeneização da mistura na preparação da blenda PET/PEI.

A mesma recuperação foi verificada para a blenda estabilizada processada a 290°C sob atmosfera de nitrogênio por 15 min. Portanto, é possível concluir a atmosfera de nitrogênio durante a mistura, mesmo considerando o tempo de 15 min, atua de forma sinérgica com o estabilizante evitando a degradação termooxidativa.

Cabe assinalar que a redução no valor da alongação da ordem de 200% para os PET sem processamento, para os valores mostrados na Tabela 4.8, na faixa de 4-5% está relacionado com a degradação mecânica intrínseca ao processo de mistura escolhido.

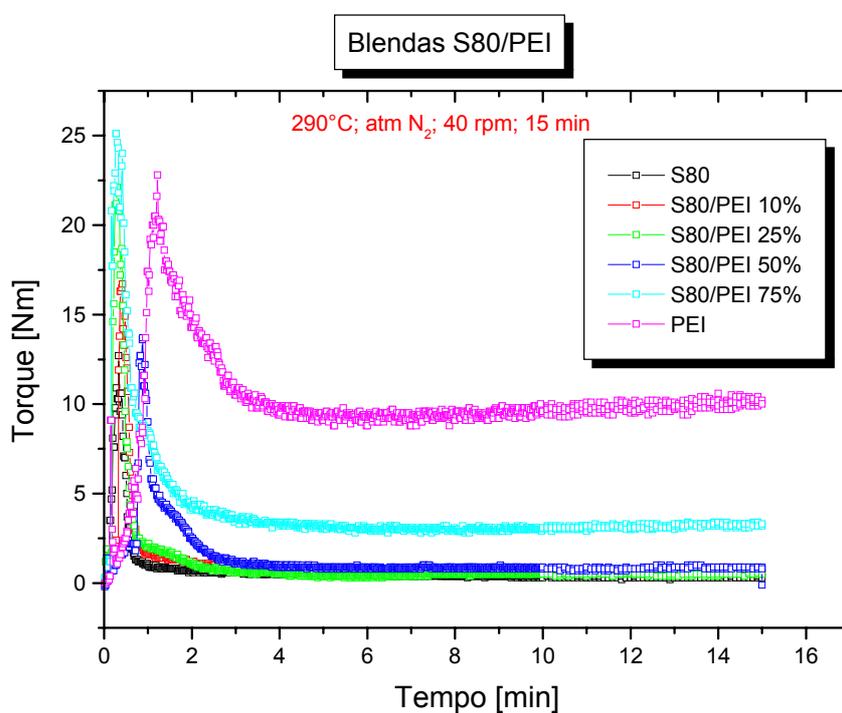
Desta forma concluiu-se que os parâmetros que deveriam ser adotados para preparação das blendas: o tempo de 15 min; rotação 40 rpm; temperatura de 290°C, sob atmosfera de nitrogênio gasoso.

### **4.2.3 - Preparação das blendas com os parâmetros determinados após o estudo de tempo e atmosfera.**

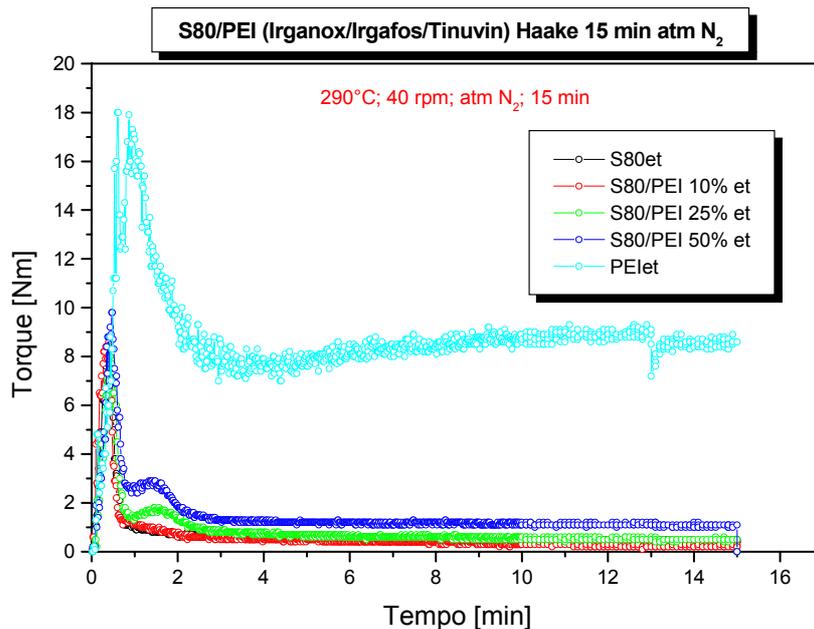
As composições das blendas PET/PEI preparadas no reômetro de torque HAAKE foram: 0, 10, 25, 50 e 100% em massa de PEI. Os parâmetros utilizados foram: 15 min de processamento; temperatura de 290°C; rotação de 40 rpm; rotores do tipo "roller 3000", câmara de mistura Rheomix 3000p com capacidade de 45g de material, sob atmosfera de nitrogênio.

#### 4.2.4 Análise dos Resultados da Reometria de torque das amostras sob as novas condições de preparação.

A análise se baseou nos reogramas de torque em função da composição em % de PEI. Nas Figuras 4.31 e 4.32 estão representados os reogramas da preparação das blendas sem estabilização e com estabilização respectivamente.



**Figura 4.31:** Reogramas da preparação das blendas S80/PEI sem estabilizantes a 290°C, 40 rpm, atmosfera de nitrogênio por 15 min.

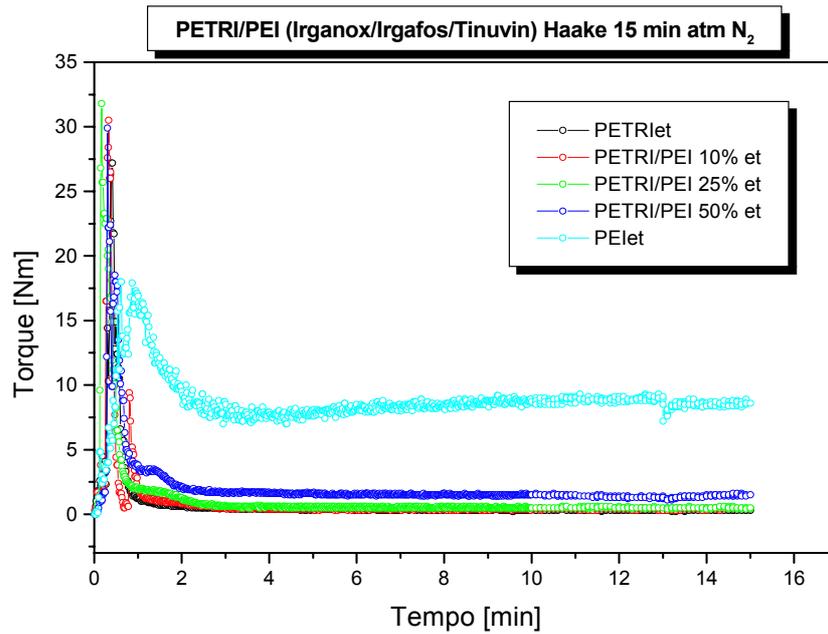


**Figura 4.32:** Reogramas da preparação das blendas S80/PEI sem estabilizantes a 290°C, 40 rpm, atmosfera de nitrogênio por 15 min.

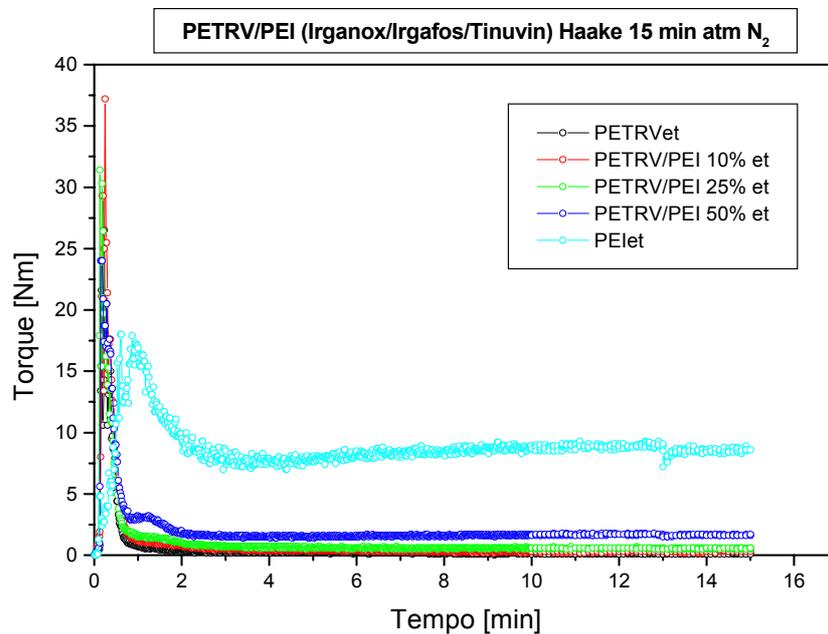
Verifica-se tanto na Figura 4.31, quanto na Figura 4.32 que à medida que se aumenta o conteúdo de PEI nas misturas há um aumento na resistência ao torque, relacionado ao aumento da viscosidade proporcionado pela adição de PEI, o que indica também uma proteção adicional às misturas frente à degradação mecânica. Ainda nas Figuras 4.31 e 4.32, podemos notar que a proteção efetiva inicia-se na composição de 25% em PEI.

Comparando-se as blendas sem e com estabilizantes, aparentemente os estabilizantes agem como lubrificantes diminuindo o torque em todas as composições.

Nas Figuras 4.33 e 4.34 estão representados os reogramas da preparação das blendas PETRI/PEI e PETRV/PEI estabilizadas com Irganox/Irgafos e Tinuvin 1577, respectivamente.

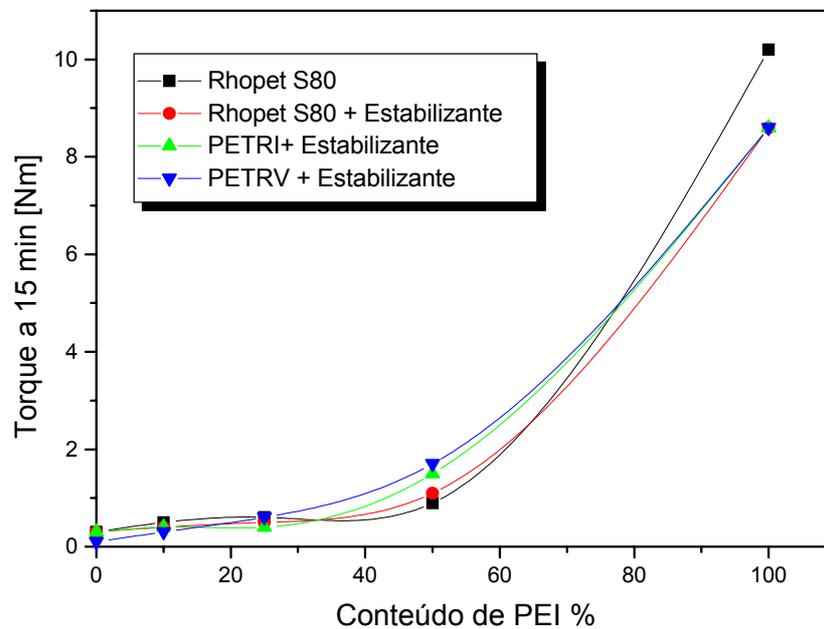


**Figura 4.33:** Reogramas da preparação das blendas PETRI/PEI estabilizadas com Irganox/Irgafos e Tinuvin 1577 a 290°C, 40 rpm, atmosfera N<sub>2</sub> por 15 min.



**Figura 4.34:** Reogramas da preparação das blendas PETRV/PEI estabilizadas com Irganox/Irgafos e Tinuvin 1577 a 290°C, 40 rpm, atmosfera N<sub>2</sub> por 15 min.

Nas Figuras 4.33 e 4.34 verificam-se os mesmos comportamentos de aumento da resistência ao torque referente à adição de PEI, comparando-se às blendas de S80/PEI com e sem estabilização.



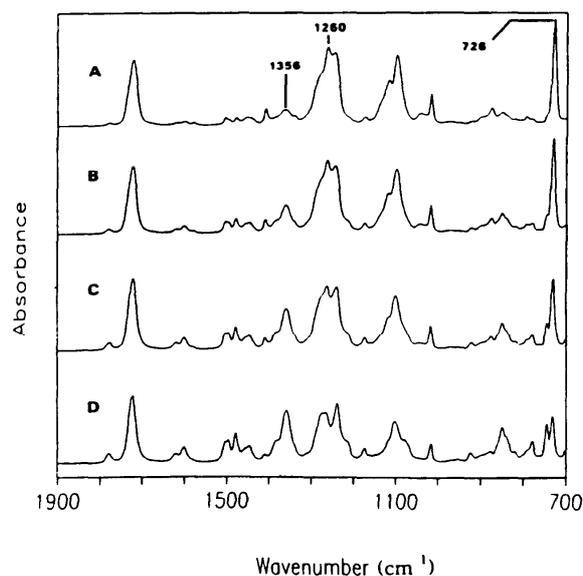
**Figura 4.35:** Comparação entre o Torque em função do Conteúdo de PEI, tomado na preparação das blendas no tempo de 15 min, para os diferentes tipos de PET.

Na Figura 4.35, observa-se a influência do conteúdo de PEI no comportamento do Torque [Nm] verificado no momento da preparação das blendas PET virgem ou reciclado/PEI. Podemos verificar que a partir de 25% do conteúdo de PEI nota-se o início do aumento do torque independente do tipo de PET, mostrando ser o conteúdo mínimo para garantir um acréscimo no potencial de resistência à fluidez das blendas PET/PEI.

## 4.3 - Caracterização das blendas

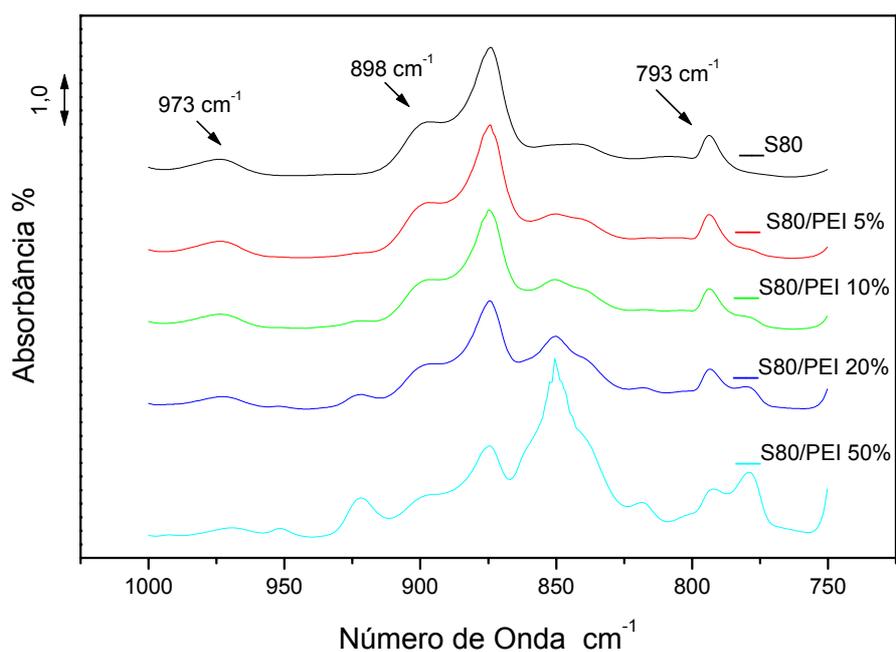
### 4.3.1 - Caracterização por Espectrometria no Infravermelho

A Figura 4.36 apresenta espectros de FTIR representativos da região ( $1900$  a  $700\text{cm}^{-1}$ ), das blendas PET/PEI, extraídos do estudo realizado por Jang e Sim [19], onde claramente podemos distinguir os efeitos da adição de PEI em PET em filmes preparados por evaporação de solvente de uma solução de 1% em massa. O solvente utilizado foi uma mistura de 1,1,2,2 tetracloroetano e fenol na razão volumétrica de (1:1) onde os polímeros foram dissolvidos a  $100^{\circ}\text{C}$  e igualmente para a preparação das blendas.



**Figura 4.36:** Espectros FTIR de Blendas PET/PEI A) 20%; B) 40%; C) 60%; D) 80% em peso de PEI [20]

Seguindo o raciocínio de Jang e Sim [20] e tendo em vista que na região onde os números de onda maiores que  $1000\text{cm}^{-1}$  as absorbâncias de nossas amostras excedem o limite de detecção, na Figura 4.37 está mostrada a ampliação da região espectral entre  $1000$  e  $750\text{cm}^{-1}$ , onde analisamos as bandas conformacionais  $973$  e  $898\text{cm}^{-1}$  para RHOPET S80 e suas respectivas blendas.



**Figura 4.37:** Espectros de FTIR para as blendas S80/PEI preparadas no HAAKE.

#### 4.3.1.1 - Análise Conformacional

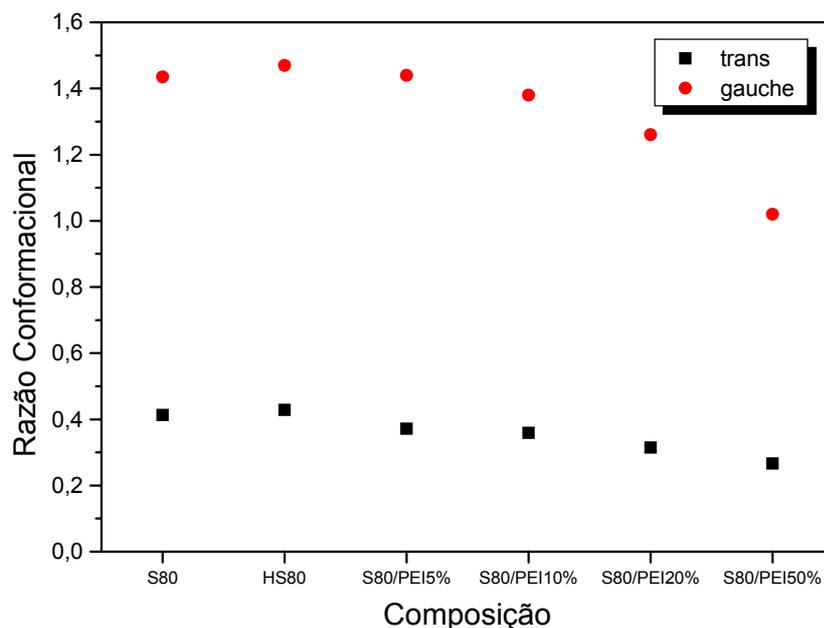
O PET pode apresentar três tipos diferentes de conformações, tais quais são: conformação Trans na fase cristalina; conformações Trans e Gauche na fase amorfa [20,67].

A análise morfológica consistiu-se da investigação de bandas características das conformações Trans ( $973\text{cm}^{-1}$ ) e Gauche ( $898\text{cm}^{-1}$ ) [20]. Como dito anteriormente a importância desta análise está no que diz respeito a influência da adição de PEI (polímero amorfo) em PET (polímero semicristalino) na morfologia e grau de cristalinidade, características estas de grande influência nas propriedades físicas destes e de outros polímeros, bem como de blendas preparadas a partir deste polímeros.

Para não haver qualquer influência referente a pequenas diferenças de espessura, tomou-se a banda insensitiva  $793\text{cm}^{-1}$  como banda de referência interna e calculou-se a razão conformacional entre as alturas das bandas de absorvância referentes às conformações Trans ( $973\text{cm}^{-1}$ ) e Gauche ( $898\text{cm}^{-1}$ ) [20] utilizando-se a relação:

$$\text{Razão Conformacional} = \frac{\text{altura da banda conformacional}}{\text{altura da banda de referência}}$$

O comportamento da influência da adição de PEI nas conformações de RHOPET S80 pode ser observado na Figura 4.38.



**Figura 4.38:** Razão Conformacional Trans e Gauche para resina RHOPET S80 e suas respectivas blendas S80/PEI (0, 5, 10, 20 e 50% em peso de PEI) preparadas no HAAKE.

Verifica-se que a medida que aumenta-se a proporção de PEI na amostra, tanto a Razão Trans quanto a Gauche diminuem. Podemos observar ainda que a adição de PEI começa a influenciar em maior intensidade a conformação Gauche a partir da composição de 10% em PEI. Estes resultados serão comparados com os obtidos por DSC, onde acompanharemos o comportamento da entalpia de fusão em relação à composição.

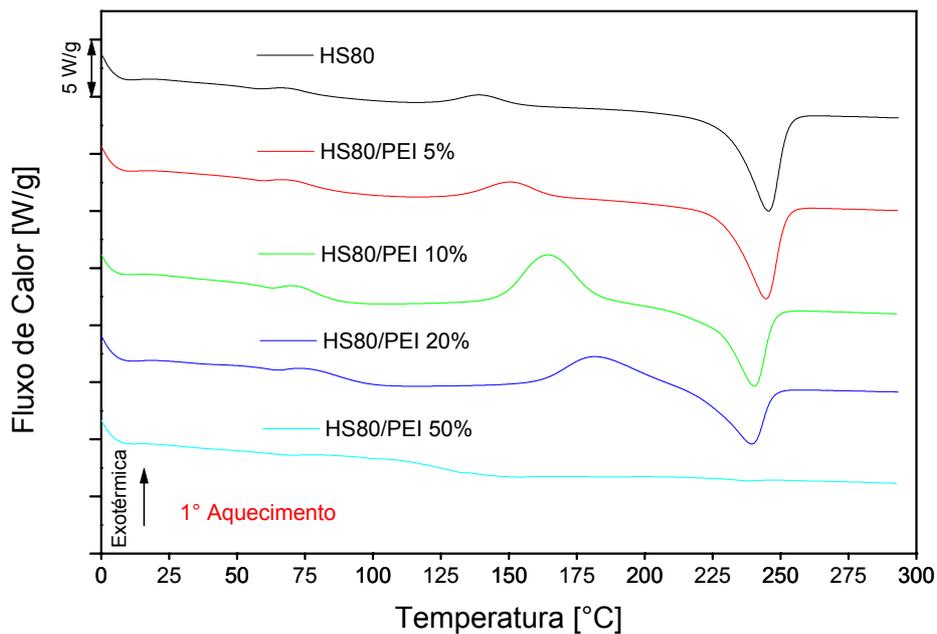
### 4.3.2 Caracterização das blendas utilizando DSC

Os resultados da DSC para as blendas preparadas no HAAKE estão mostrados na Tabela 4.9.

**Tabela 4.9:** Resultados da análise de DSC para as blendas preparadas de PETS80/PEI no HAAKE na 1ª varredura.

RESINA	T <sub>c</sub> [°C]	$\Delta H_{1\text{cris}}$ [J/g]	T <sub>m2</sub> [°C]	$\Delta H_{2\text{fusão}}$ [J/g]	$\Delta H_f - \Delta H_c$ [J/g]
	1V	1V	1V	1V	1V
PET RHOPET S80	140	4,46	246	38,5	34,1
PET/PEI 5%	152	17,6	244	38,2	20,6
PET/PEI 10%	165	29,0	240	33,1	4,04
PET/PEI 20%	181	16,2	239	28,0	11,8
PET/PEI 50%	-	-	238	0,39	0,39

Podemos observar que há um processo de cristalização durante a 1ª varredura, como pode ser observado na Figura 4.39.



**Figura 4.39:** Comportamento térmico para as blendas processadas no HAAKE, 1ª aquecimento.

Aparentemente observando-se os valores de  $T_c$  na Tabela 4.9, a presença de PEI faz com que o processo de cristalização durante a corrida se desloque para temperaturas mais altas sendo o valor mais elevado observado nas composições estudadas, em 20%, e o total desaparecimento do fenômeno na composição 50%.

Em relação ao  $\Delta H_{2\text{fusão}}$ , por sua vez, este diminui gradativamente na presença de PEI diminuindo drasticamente na composição de 50% onde foi estimado um valor de 0,39J/g.

Entretanto, também se observou uma diminuição contínua do valor de  $T_{m2}$  com a adição de PEI segundo um efeito plastificante desta resina.

Como o processo de fusão em  $T_{m2}$  é conseqüente do processo de cristalização durante a varredura e do processo obtido a partir da preparação da

amostra, decidiu-se, portanto, calcular a diferença entre as entalpias de cristalização durante a varredura e a entalpia de fusão. Em consequência, observou-se o valor “real” da cristalinidade do PET nas amostras das blendas. Os dados obtidos são apresentados como ( $\Delta H_f$ ,  $\Delta H_c$ ) na Tabela 4.9.

Observando-se que estes valores diminuem com a adição de PEI até a composição de 10% onde há um aumento, seguido novamente de uma diminuição acentuada para a composição de 50%. Este fato observado na composição de 20% não justifica o conjunto de resultados listados na Tabela 4.8. Provavelmente como pode ser observada na Figura 4.39, esta blenda apresenta o pico exotérmico de cristalização e o endotérmico de fusão muito próximo, o que dificulta a quantificação da área correspondente às entalpias.

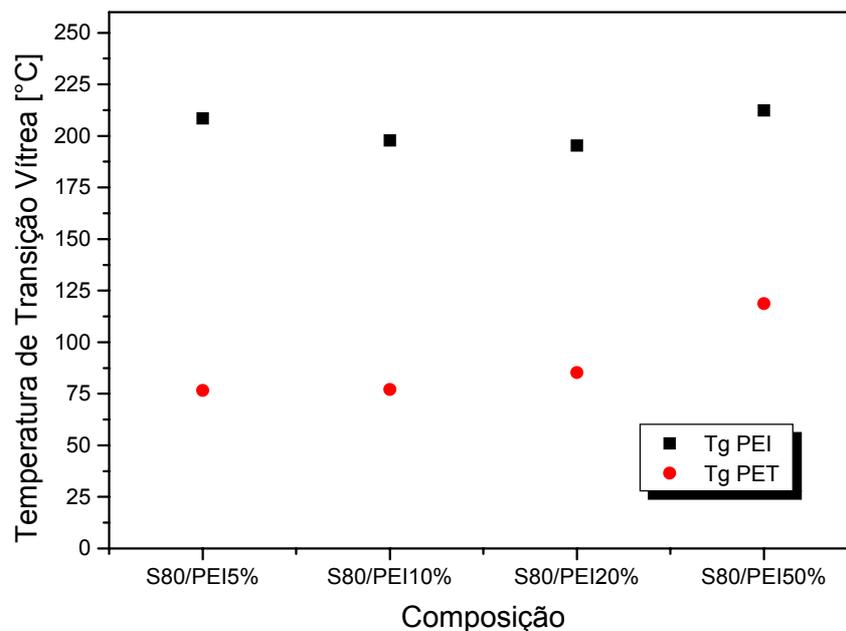
Outro fato a salientar seria que, a adição de PEI desloca o ponto de cristalização  $T_c$  para valores mais elevados e na composição de 20%,  $T_c = 181^\circ\text{C}$ , lembrando que  $T_g$  da PEI =  $217^\circ\text{C}$ , a pequena diferença entre os valores de transição vítrea da PEI e temperatura de cristalização  $T_c$  das blendas ( $T_g$  (PEI) –  $T_c$ ) pode contribuir para a sobreposição destes fenômenos no processo exotérmico observado.

A  $T_g$  na primeira varredura é, em algumas composições, de difícil determinação, estando também, influenciados por tensões referentes ao processamento de preparação das blendas, assim sendo foi descartado sua determinação na 1ª varredura. Porém esta foi tomada no processo de resfriamento controlado ( $20^\circ/\text{min}$ ), tanto a  $T_g$  para o PET quanto para o PEI e estão mostradas na Tabela 4.10.

**Tabela 4.10:** Valores das Temperaturas de Transição Vítrea tomadas no resfriamento previamente à 2ª varredura para as blendas PETS80.

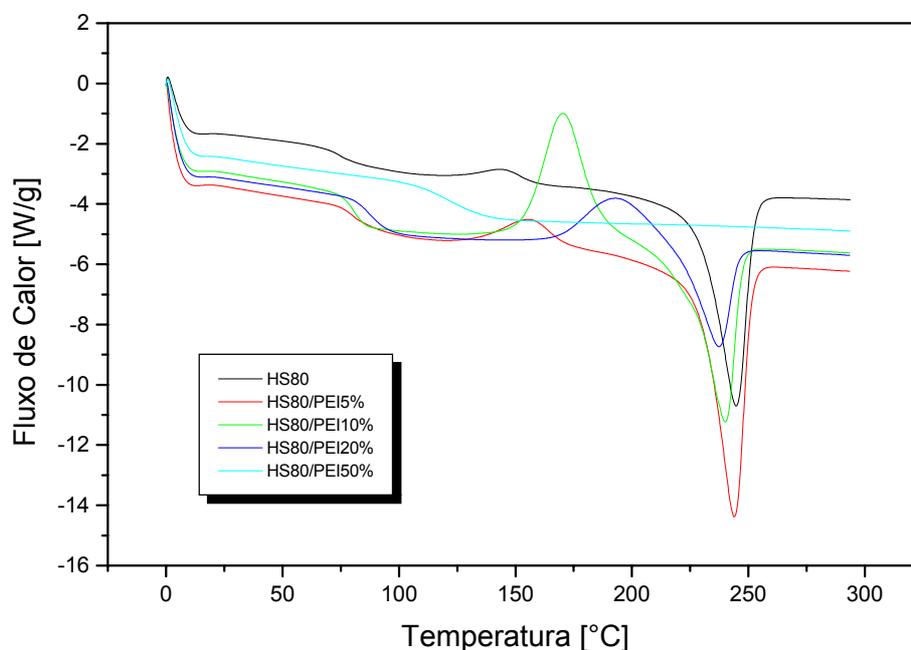
Composição	Tg [°C]	
	PEI	PET
HS80	-	73
HS80/PEI 5%	208	77
HS80/PEI 10%	198	77
HS80/PEI 20%	195	85
HS80/PEI 50%	212	119
PEI	217	-

Podemos verificar que os valores de Tg da PEI no resfriamento diminuem até atingir a composição de 20% em PEI, onde torna a aumentar a 50%, enquanto que para PET os valores crescem a medida que aumenta a quantidade de PEI. A Figura 4.40 mostra a influência da adição de PEI na Tg do PET.



**Figura 4.40:** Influência da adição de PEI na Tg do PET para blendas S80/PEI.

Na Figura 4.41 é mostrado o comportamento térmico na 2ª varredura das blendas S80/PEI, e os valores correspondentes às transições estão apresentados na Tabela 4.11.



**Figura 4.41:** Comportamento térmico das blendas preparadas no HAAKE.

**Tabela 4.11:** Resultados de DSC para as blendas S80/PEI na 2ª varredura.

RESINA	Tg	Tc	$\Delta H_{1cris}$	Tm2	$\Delta H_{2fusão}$
	[°C]	[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]
	2V	2V	2V	2V	2V
PET RHOPET S80	74	144	2,30	245	35
PET/PEI 5%	81	156	6,48	244	40
PET/PEI 10%	80	170	25,6	240	29
PET/PEI 20%	88	193	9,36	237	17
PET/PEI 50%	124	-	-	-	-

A Tc na 2ª varredura aumenta com o aumento de PEI. Repete-se aqui o mesmo comportamento da entalpia de cristalização, onde na composição 10% há um máximo seguido de uma diminuição na composição de 20%.

Sugerimos como válidas as observações já anteriormente feitas para a 1ª varredura.

Os valores de  $\Delta H_{\text{fusão}}$  e  $T_{m2}$ , por sua vez diminuem em relação a adição de PEI até que a 50% desaparecem por completo ficando evidente somente uma transição vítrea.

O fato da  $T_{m2}$  desaparecer provavelmente nos indica que na composição 50% a PEI impede por completo a cristalização do PET. Outra possibilidade está na que diz respeito a miscibilidade, ou seja, nesta composição a observação de uma única  $T_g$  indicaria a miscibilidade das duas resinas vide Figura 4.40. Estes resultados preliminares nos levaram a preparação de novas composições em 25% e 35%.

O comportamento térmico encontrado por calorimetria aparentemente corrobora com os resultados obtidos por FTIR, onde a razão trans que está relacionada com a cristalinidade da resina PET [67] apresenta a mesma diminuição observada com a adição de PEI vide Figura 4.38.

### **4.3.3 – Caracterização das Blendas utilizando Ensaio de Tração**

Antes de iniciarmos a descrição da caracterização cabe aqui apresentar as análises dos filmes preparados para a preparação dos corpos de prova, ou seja, as análises de densidade e de DSC para determinação da cristalinidade no filme.

#### **4.3.3.1 - Determinação da Densidade dos Filmes Preparados para o Ensaio de Tração das Amostras Originais e das Blendas PET/PEI.**

As medidas de densidade tiveram a finalidade de determinar a fração cristalina dos filmes utilizados como corpos de prova para o ensaio de tração, para futuramente tentar estabelecer a relação entre estrutura  $\Leftrightarrow$  propriedade mecânica dos corpos de prova preparados por termoprensagem das amostras originais e das blendas.

As medidas de densidade foram obtidas utilizando-se o método de flotação, que consiste em determinar a densidade do filme utilizando soluções ou misturas de solventes que se aproximem da densidade da mostra em questão. Os solventes utilizados foram o n-hexano  $C_6H_{14}$  ( $\rho = 0,687 \text{ gcm}^{-3}$ ) e o tetracloreto de carbono  $CCl_4$  ( $\rho = 1,595 \text{ gcm}^{-3}$ ). O objetivo do ensaio é equilibrar a amostra (filme) no centro da solução com a adição de hexano ou  $CCl_4$ . Após 24 horas do equilíbrio, a solução resultante é transferida para um picnômetro de volume pré-determinado e então é medida a massa do conjunto numa balança. As medidas foram efetuadas sobre amostras previamente secas por 10 dias em dessecador sob vácuo e  $P_2O_5$ . Os resultados das medidas de densidade por flotação estão apresentados na Tabela 4.12.

**Tabela 4.12:** Medidas de Densidade dos filmes utilizados no ensaio de tração e suas respectivas e frações cristalinas.

AMOSTRAS	DENSIDADE (gcm <sup>-3</sup> )
RHOPET S80	1,331
RHOPET S80 (HAAKE)	1,333
S80/PEI 5%	1,336
S80/PEI 10%	1,334
S80/PEI 20%	1,327
S80/PEI 25%	1,324

\* Densidade do PET 100% amorfo  $\rho_a = 1,335 \text{ gcm}^{-3}$  [67]

\*\* Densidade do PET 100% cristalino  $\rho_c = 1,390 \text{ gcm}^{-3}$  [67]

\*\*\*Densidade da PEI pelete (1,270g/mL) e da PET pelete (>1,390g/mL)  
Dados fornecidos pelo fabricante. [13]

A fração cristalina,  $\phi_c$ , é calculada utilizando a seguinte relação [67,68]:

$$\phi_c = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

onde,  $\rho$  é a densidade obtida experimentalmente;  $\rho_a$  é a densidade teórica da fase amorfa; e  $\rho_c$  é a densidade teórica da fase cristalina.

Tendo em vista os valores teóricos de  $\rho_c$  e  $\rho_a$ , verifica-se que as densidades encontradas experimentalmente mostram que as amostras das blendas na forma de filmes são todas amorfas, portanto a  $\phi_c = 0$ .

#### 4.3.3.2 - Determinação da Fração Cristalina dos Filmes Preparados para o Ensaio de Tração por DSC dos Filmes das amostras Originais e das Blendas PET/PEI.

A fração cristalina,  $\phi_c$ , foi determinada a partir das entalpias de fusão ( $\Delta H_{\text{fusão}}$ ), utilizando a seguinte relação [67,68]:

$$\phi_c = \frac{\Delta H_{\text{fusão da amostra}}}{\Delta H_{\text{fusão Teórica}}} \cdot 100$$

onde,  $\Delta H_{\text{fusão da amostra}}$  é a entalpia de fusão da amostra obtida experimentalmente;  $\Delta H_{\text{fusão Teórica}}$  é a entalpia de fusão teórica (135 J/g) de uma amostra de PET totalmente cristalino [67,68]. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.13.

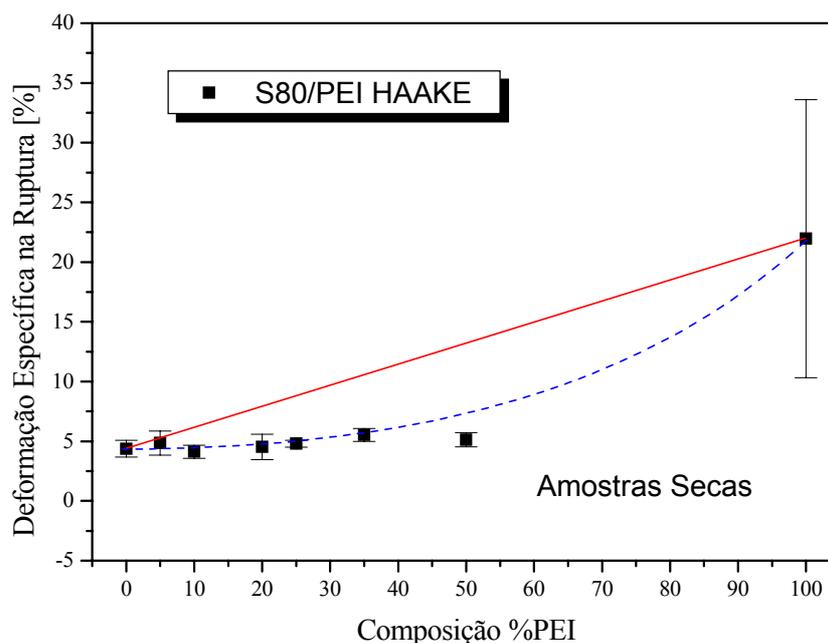
**Tabela 4.13:** Fração Cristalina dos filmes utilizados no ensaio de tração.

<b>AMOSTRAS</b>	<b>Fração Cristalina, <math>\phi_c</math></b> <b>%</b>
RHOPET S80	5,16
RHOPET S80 (HAAKE)	10,4
S80/PEI 10%	8,0
S80/PEI 20%	3,4
S80/PEI 50%	-

Verifica-se, portanto que a técnica de medida de densidade, neste caso não demonstra sensibilidade para a determinação da fração cristalina e compararmos os dados obtidos para técnica de DSC, que claramente diminui com aumento do conteúdo de PEI.

### 4.3.3.3- – Ensaio de Tração das Amostras Secas das Blendas PET/PEI.

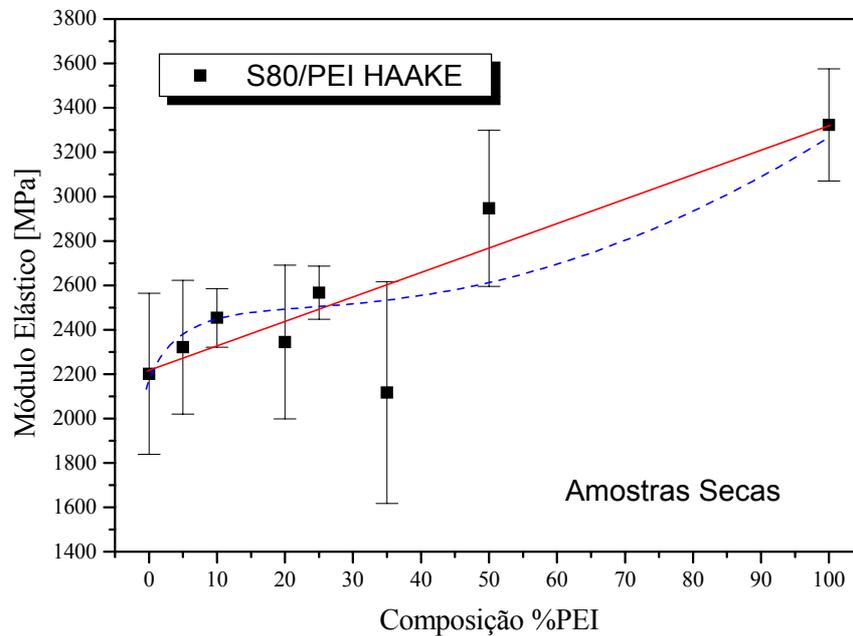
Os ensaios de tração para amostras secas das blendas foram efetuadas utilizando os mesmos procedimentos descritos no item 3.5.1. Na Figura 4.42 pode-se verificar a deformação na ruptura das amostras secas das blendas PET/PEI em função do conteúdo de PEI.



**Figura 4.42:** Deformação na ruptura das amostras secas das blendas PET/PEI em função do conteúdo de PEI.

Considerando-se o fato de que as amostras processadas no HAAKE possuem uma degradação acentuada (visto na Figura 4.13), era de se esperar que as blendas também não apresentassem grandes deformações, como pode ser verificado na Figura 4.41. Em adição, o aumento do conteúdo de PEI na fase rica em PET das blendas não influencia a deformação na ruptura, tendo em vista, tanto a estrutura rígida da PEI, quanto ao fato do ensaio ser efetuado à temperatura ambiente (27°C), bem abaixo das temperaturas de transição vítrea dos componentes puros. Por outro lado, o módulo elástico apresenta-se

influenciado com aumento do conteúdo de PEI, como pode ser verificado na Figura 4.43.



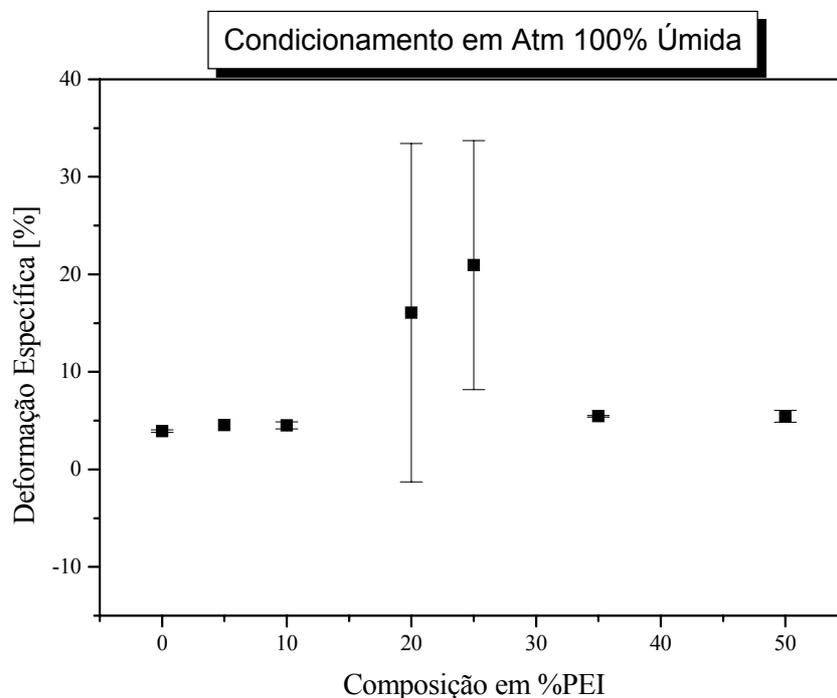
**Figura 4.43:** Comportamento do Módulo Elástico em função do conteúdo de PEI para as amostras secas das blendas.

Analisando o comportamento do módulo elástico na Figura 4.43, podemos dizer que, até 10% é somado dois fatores ao crescimento do módulo elástico, o primeiro fator seria a cristalinidade e o segundo fator estaria ligado à natureza da estrutura rígida da PEI. A partir da composição de 20% em PEI o módulo elástico comporta-se de forma aditiva em relação ao conteúdo de PEI. Este comportamento também foi observado pelos autores Martínez, Eguiazábal e Nazábal [18], que compararam a diferença da resistência à tração de amostras de PET/PEI preparadas pelos métodos de injeção e compressão.

#### 4.3.3.4 – Ensaio de Tração das Amostras das Blendas Após Imersão em Água Destilada por 10 dias.

Os ensaios de tração para as amostras das blendas após imersão em água por 10 dias foram efetuados utilizando os mesmos procedimentos descritos no item 3.5.1.

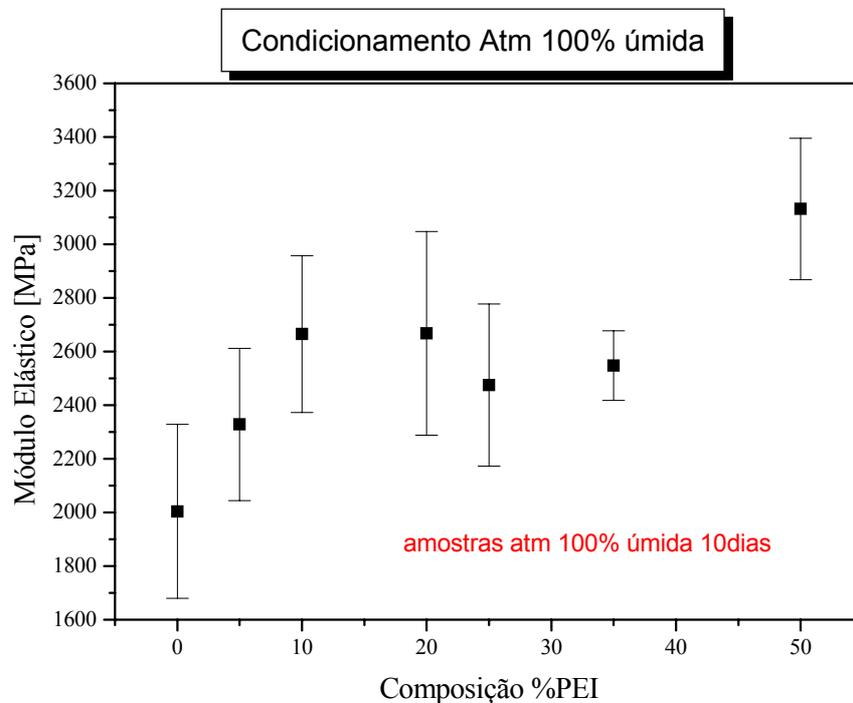
Na Figura 4.44 apresenta o comportamento da deformação específica em função do conteúdo de PEI.



**Figura 4.44:** Comportamento da Deformação na ruptura em função do conteúdo de PEI.

Na Figura 4.44 observa-se que o conteúdo de PEI não influencia a deformação na ruptura das blendas. Analogamente ao que acontece com as amostras secas, as amostras úmidas não deformam, prevalecendo o efeito da degradação termomecânica ocorrida na preparação das amostras no HAAKE, frente a possível plasticização efetuada pela água.

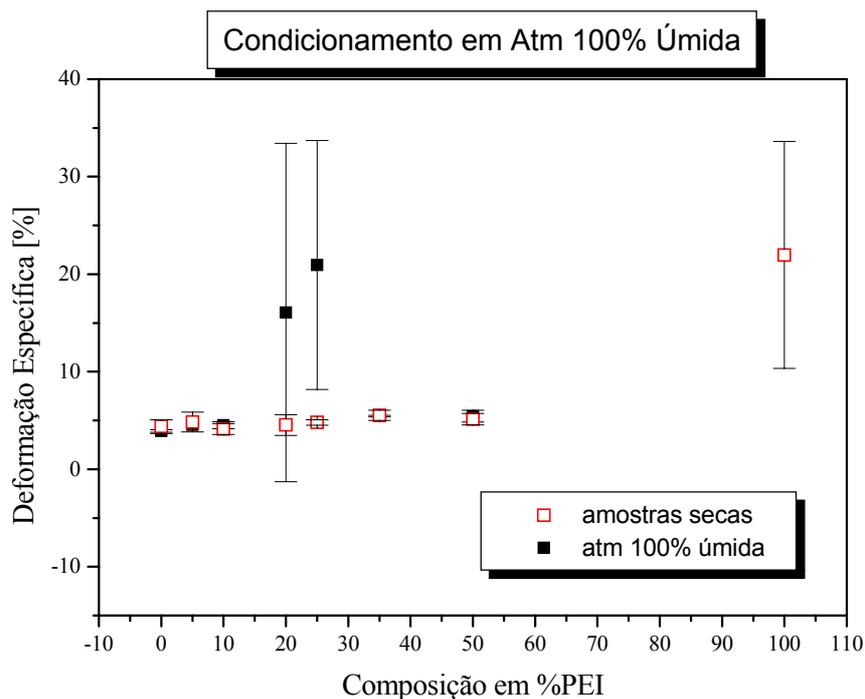
O módulo elástico ao contrário da deformação na ruptura é influenciado pelo aumento do conteúdo de PEI, como pode ser observado na Figura 4.45.



**Figura 4.45:** Comportamento do Módulo Elástico em função do conteúdo de PEI para amostras das blendas imersas em água por 10 dias.

Igualmente ao que ocorre com o módulo das amostras secas (ver Figura 4.42), até 10% de conteúdo em PEI o módulo elástico é influenciado tanto pela cristalinidade, como pelo efeito da rigidez das cadeias da PEI e também pelo efeito antiplastificante da água. A partir da composição de 20% em PEI o módulo elástico comporta-se de forma aditiva em relação ao conteúdo de PEI, igualmente às amostras secas.

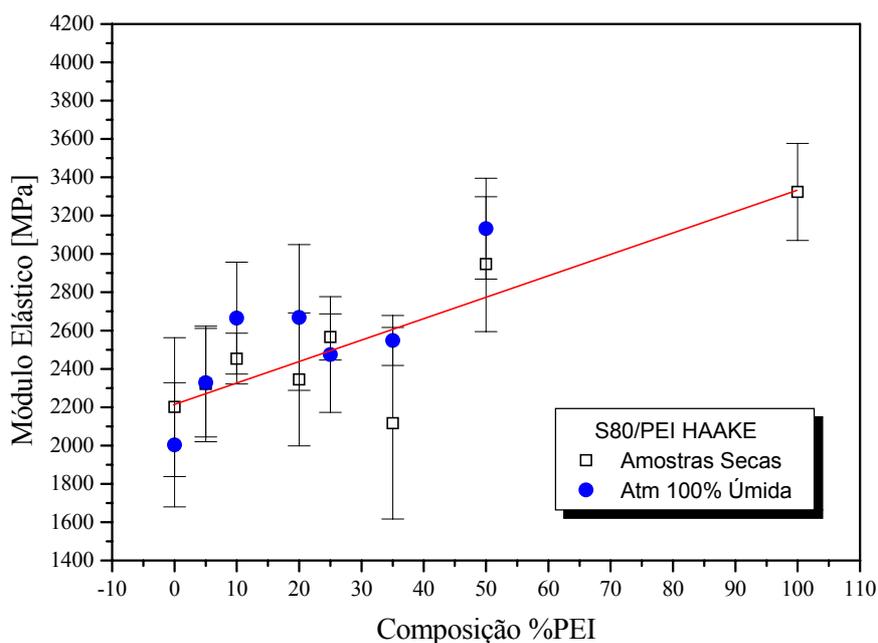
A Figura 4.46 mostra a comparação entre os comportamentos das deformações de ambas amostras secas e úmidas.



**Figura 4.46:** Comparação entre as amostras Secas e Úmidas com relação ao comportamento da deformação específica em função do conteúdo de PEI.

Pode ser observado na Figura 4.46 que o nível de deformação para as amostras úmidas não difere do resultado obtido para as amostras secas, ou seja, não há plasticização das amostras pela água absorvida, prevalecendo a degradação mecânica ocorrida na preparação das amostras no HAAKE. A sugestão para uma melhor análise destes resultados seria a preparação de amostras no HAAKE variando-se o tempo de mistura e repetir novamente os ensaios de tração.

O módulo elástico, por sua vez, apresenta um ligeiro aumento considerando-se o valor médio das medidas de tração, mas tomando-se o desvio padrão o comportamento é praticamente o mesmo das amostras secas, como pode ser observado na Figura 4.47.



**Figura 4.47:** Comparação entre as amostras Secas e Úmidas com relação ao comportamento do Módulo Elástico em função do conteúdo de PEI.

Era esperado que a água atuasse como plasticizante, assim sendo o módulo deveria diminuir, porém, diante destes resultados verificamos que ela age como antiplasticizante na faixa de composição entre 0 e 10% em PEI

Tendo em vista os resultados de ensaio mecânico das amostras imersas, Figuras 4.15 a 4.18 e 4.44 a 4.47, verificou-se a necessidade de se determinar a quantidade de água absorvida pelas amostras.

#### 4.3.3.5 - Análise Termogravimétrica de Filmes Para ensaio de Tração das Amostras Originais e Blendas após imersão em água.

A umidade pode afetar as propriedades mecânicas [69] em consequência do envelhecimento físico do material [56]. Materiais termoplásticos podem absorver quantidades significantes de umidade do meio, quer da atmosfera, quer seja por imersão em água. [69]

Particularmente, tanto o PET, quanto a PEI na forma de grânulos absorvem relativas quantidades de água a temperatura ambiente, respectivamente:

PET	absorção de vapor de água (1/8 in bar, 24h) <sup>[20]</sup>	0,1 - 0,2%
	absorção de água 25°C por uma semana <sup>[23]</sup>	0,8%
PEI	absorção de água 24h (23°C) <sup>[24]</sup>	0,25%
	absorção de água no equilíbrio (23°C) <sup>[24]</sup>	1,25%

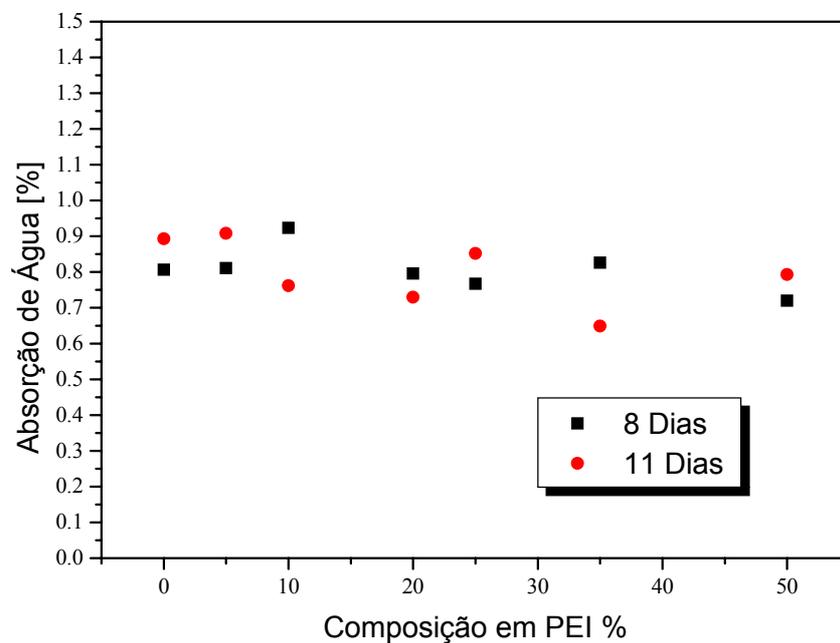
A água absorvida pode ainda provocar hidrólise no PET principalmente em temperaturas acima da Tg [51,52,54,55].

De acordo com Thominette e colaboradores [56] a água pode induzir plasticização e em certos casos até a hidrólise da PEI. Verificou-se neste artigo, que dez dias seria o tempo suficiente para que a absorção de água atingisse o equilíbrio a 20°C numa umidade relativa de 100%.

Os mesmos autores em outro artigo [57], verificaram as consequências da absorção de água nas propriedades termomecânicas, bem como a resistência à tração. Tanto a resistência ao escoamento, quanto à ductilidade da PEI imersa em água diminuíram marcadamente.

Devido tanto ao PET, quanto a PEI terem suas propriedades afetadas pela umidade, dentro do objetivo deste trabalho está a verificação da falha das blendas mediante a exposição à umidade, tanto por exposição ao vapor d'água, quanto por imersão. O método escolhido para a determinação da quantidade de água foi a termogravimetria.

A Figura 4.48 mostra a quantidade de água absorvida em função do conteúdo de PEI para amostras imersas em água durante 8 e 11 dias.



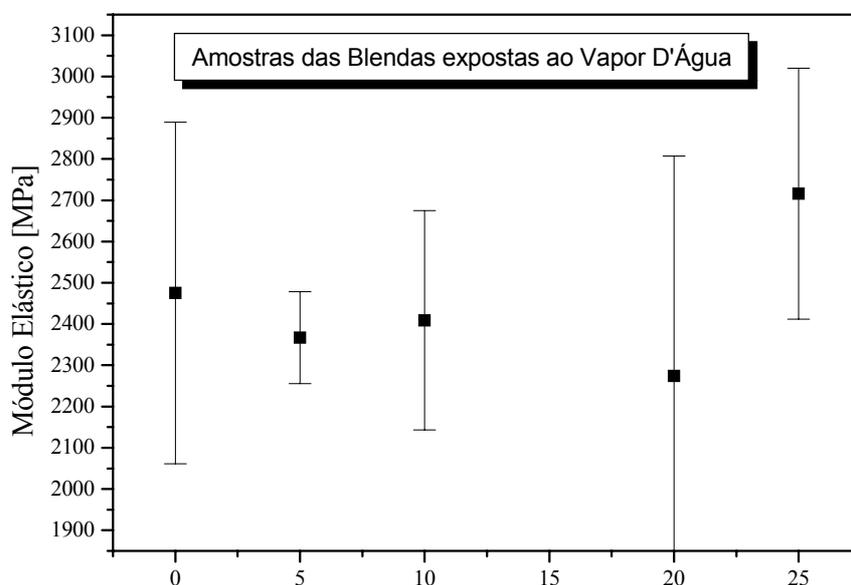
**Figura 4.48:** Absorção de Água em função do conteúdo de PEI para as blendas S80/PEI.

Verifica-se na Figura 4.48 que a medida que aumenta-se o conteúdo de PEI há uma pequena diminuição na quantidade de água absorvida, porém o valor médio em porcentagem de água absorvida é da ordem de 0,85%, valor este ligeiramente superior ao correspondente a quantidade de água absorvida no RHOPET S80 puro no equilíbrio. Este resultado é aceitável já que corresponde à fase rica em PET.

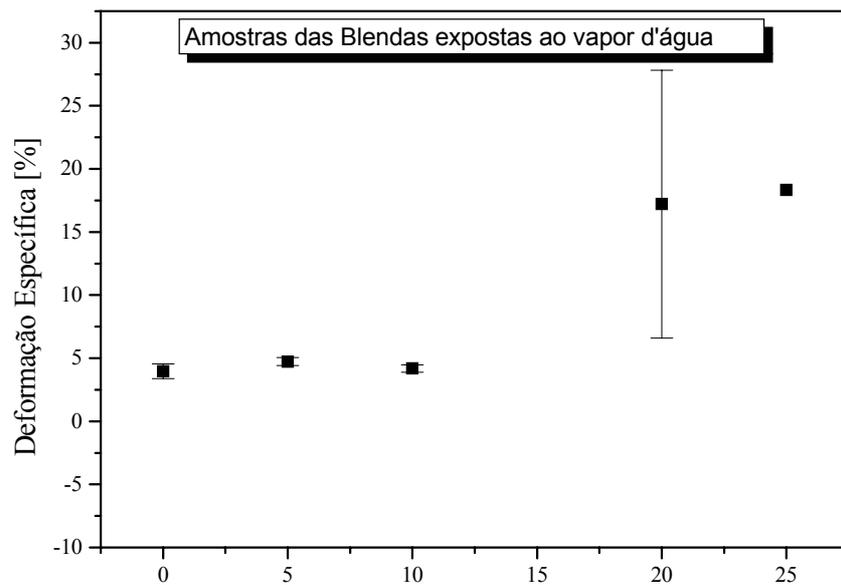
#### 4.3.3.6- Ensaio de Tração das Amostras das Blendas após exposição ao vapor de água

Os ensaios de tração para as amostras das blendas após exposição ao vapor de água por 10 dias foram efetuados utilizando os mesmo procedimentos descritos no item 3.5.1.

A Figura 4.49 apresenta o comportamento do módulo elástico em função do conteúdo de PEI.



**Figura 4.49:** Comportamento do Módulo Elástico para as amostras das blendas S80/PEI submetidas à exposição ao vapor d'água por 10 dias.



**Figura 4.50:** Resultados da deformação na ruptura para as amostras das blendas S80/PEI submetidas à exposição ao vapor d'água por 10 dias.

Podemos observar nas figuras 4.49 e 4.50 que o comportamento, tanto do módulo, quanto da deformação específica apresentam-se muito semelhantes ao comportamento das amostras imersas em água por 10 dias.

#### **4.3.3.7 - Ensaio de tração sob amostras sorvidas em diclorometano.**

Considerando o valor médio do módulo elástico na Figura 4.47, verificou-se que os resultados dos módulos elásticos das amostras imersas em água são ligeiramente maiores do que aqueles referentes às amostras secas.

Este aumento no módulo de elasticidade pode ser devido ao fato de que o ensaio foi realizado numa temperatura abaixo das temperaturas de transição vítrea de ambos os polímeros constituintes da blenda. Outra justificativa proposta seria o fato de que a água estaria agindo como um antiplasticizante.

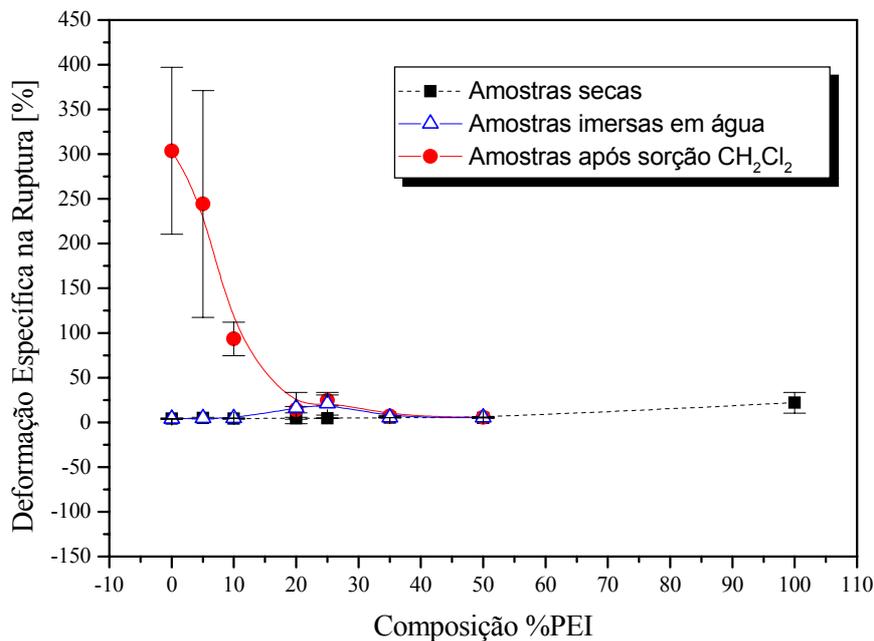
Para elucidar se o efeito do aumento no módulo está relacionado com este fato, é sugerido efetuar ensaios de tração a diferentes temperaturas. Porém, na impossibilidade de efetuarmos os ensaios de tração em temperaturas mais elevadas que a ambiente, optou-se por simular a variação de temperatura baseando-se no trabalho de G. Carvalho que em sua tese de doutoramento [70] simulou o efeito de abaixamento da Tg do PET submetendo os corpos de prova do ensaio de tração à exposição em diclorometano em várias atividades.

Em nosso caso não temos somente o polímero puro, desta forma optou-se tomarmos uma atividade onde pudéssemos evitar uma possível segregação de fases ou cristalização do PET induzida pelo diclorometano. Sendo assim, verificou-se baseado em dados tanto da dissertação de mestrado de G. A. da Silva [12], quanto da tese de doutorado de G. Carvalho [70] que a atividade ideal seria 0,3 (em massa) de diclorometano. Esta atividade foi obtida misturando-se diclorometano e n-hexano.

Assim sendo, o ensaio foi efetuado expondo os corpos de prova ao vapor de diclorometano em atividade de 0,3 (em massa) por 4 dias garantindo o

alcance do equilíbrio de sorção do  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A Figura 3.7 mostra o esquema utilizado para a sorção de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

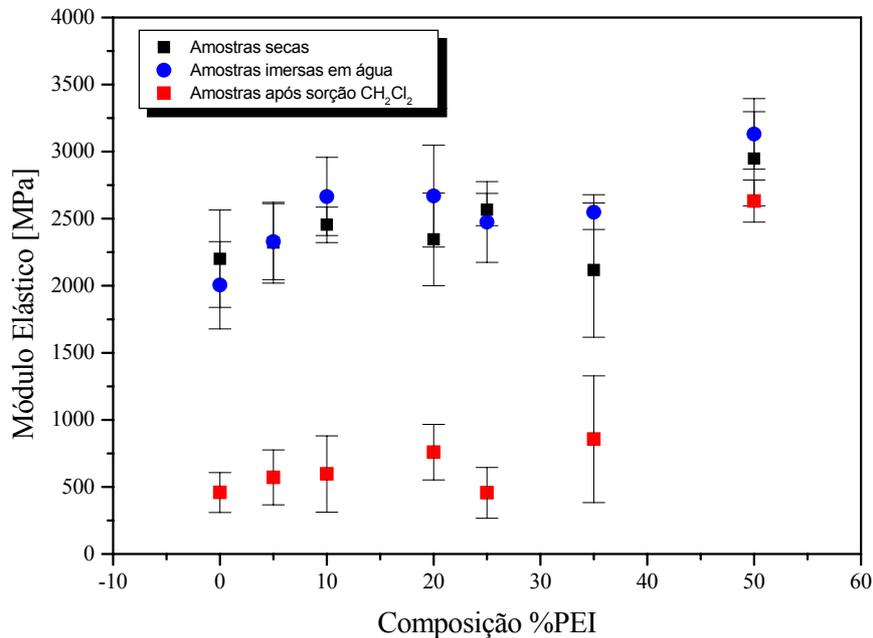
Na Figura 4.51, pode-se verificar o comportamento da deformação na ruptura em função do conteúdo de PEI a partir dos resultados dos ensaios realizados imediatamente após a sorção de diclorometano na atividade 0,3 (em massa).



**Figura 4.51:** Comportamento da deformação na ruptura para amostras secas, imersas em água e após sorção em diclorometano na atividade de 0,3.

É bastante nítido na Figura 4.51 que a deformação na ruptura é alterada com a sorção de diclorometano ( $a = 0,3$ ) para a faixa de composição de até 10% em PEI, em comparação às amostras secas e úmidas. O diclorometano claramente atua como plasticizante nesta faixa de composição. Porém, a medida que aumenta-se o conteúdo de PEI diminui o efeito plasticizante, e a partir da composição de 20% em PEI o comportamento aditivo é semelhante tanto ao das amostras secas, quanto ao das amostras imersas em água.

O módulo elástico, por sua vez, é bastante sensível à plasticização do diclorometano sorvido, como pode ser visto na Figura 4.52.



**Figura 4.52:** Comportamento do Módulo Elástico para amostras secas, imersas em água e após sorção em diclorometano na atividade de 0,3.

O módulo elástico diminui significativamente com o efeito plasticizante do diclorometano. Porém como o aumento do conteúdo de PEI o módulo elástico torna a aumentar, principalmente a partir da composição de 10% em PEI.

Observando as Figuras 4.51 e 4.52 percebemos claramente que a água não atua como plasticizante, tanto na zona elástica, quanto na zona plástica.

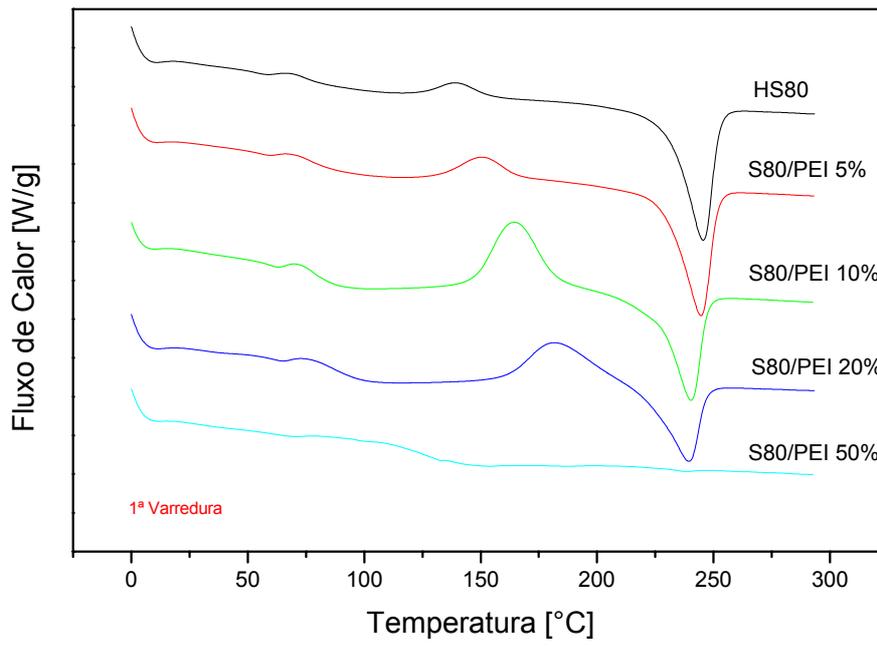
## **4.4 – Estudo da Blenda PET/PEI**

### **4.4.1 - Comportamento das Blendas após Tratamento Térmico.**

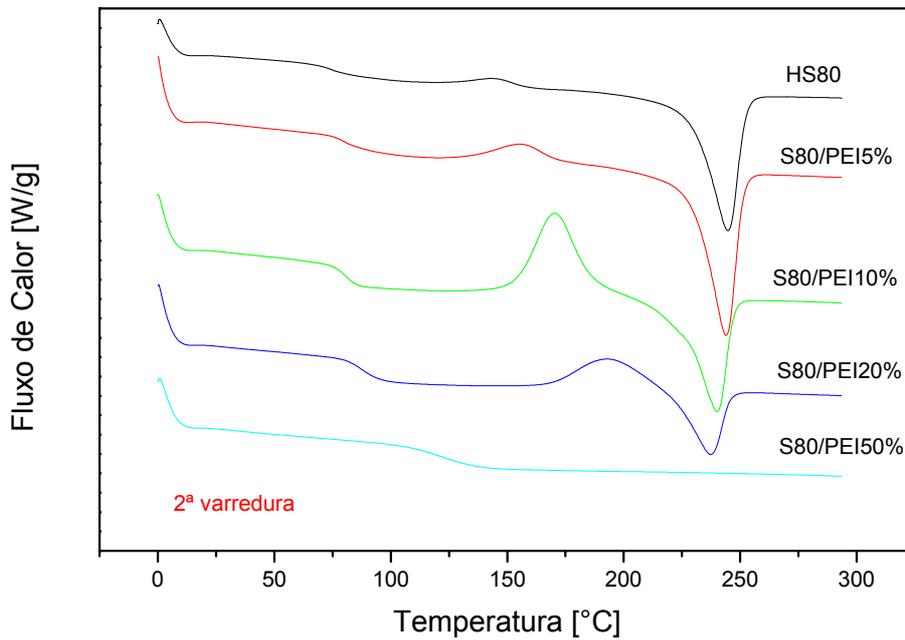
Tendo em vista que o PET é um polímero semicristalino que possui temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de  $75^\circ\text{C}$  e uma temperatura de fusão ( $T_m$ ) em torno de  $245^\circ\text{C}$ , a faixa de temperatura entre a  $T_g$  e a  $T_m$ , ( $T_m - T_g$ ), é equivalente a  $170^\circ\text{C}$ , considerada uma faixa muito ampla onde PET pode facilmente sofrer cristalização. O baixo valor da  $T_g$  e a tendência do PET em se cristalizar muitas vezes podem ser considerados pontos negativos indesejados em um determinado projeto.

O PEI é um polímero amorfo com um valor de  $T_g$  bastante alto em torno de  $217^\circ\text{C}$ .

Na mistura dos polímeros PET e PEI é verificado um deslocamento na  $T_g$  do PET, bem como a do PEI sugerindo miscibilidade do dois polímeros no estado fundido. Como ilustração a Figura 4.53 apresenta o comportamento térmico obtidas por DSC das 1ª e 2ª varreduras a  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  das blendas originais S80/PEI preparadas no HAAKE.



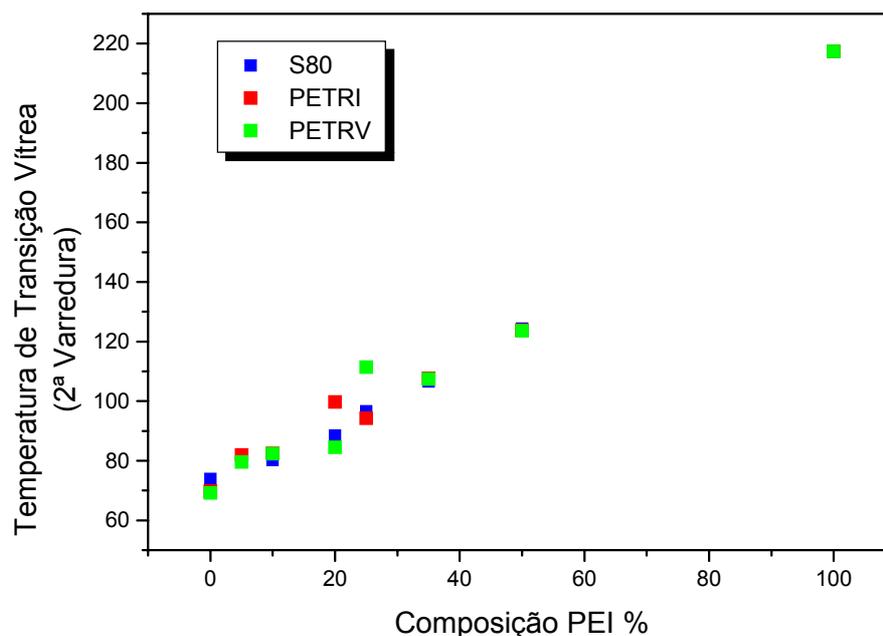
(a)



(b)

**Figura 4.53:** Comportamento térmico das blendas originais S80/PEI preparadas no HAAKE (a) 1ª varredura; (b) 2ª varredura.

Como pode ser observada na Figura 4.53, a natureza cristalizável do PET também é transmitida às blendas, sendo estas passíveis de cristalizar na mesma faixa entre a  $T_g$  e a  $T_m$  do PET durante a varredura. Por outro lado, o aumento do conteúdo de PEI aumenta a temperatura de cristalização e a taxa de cristalização. A  $T_m$  do PET também diminui com a adição do PEI até praticamente desaparecer na composição de 50%. Outro fator a ser considerado, seria a presença de apenas uma  $T_g$  para as blendas e que esta aumenta com o conteúdo de PEI, indicando uma possível miscibilidade no estado fundido das blendas preparadas no HAAKE. Na Figura 4.54 podemos observar o comportamento da  $T_g$  na 2ª varredura em função da composição para as blendas S80/PEI, PETRI/PEI e PETRV.



**Figura 4.54:** Temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da composição das blendas originais obtidas na 2ª varredura de DSC.

Na Tabela 4.14 e 4.15 estão reapresentados os resultados das 1ª e 2ª varreduras obtidas na caracterização feita por DSC.

**Tabela 4.14:** Resultados de DSC para as blendas S80/PEI na 1ª varredura.

RESINA	T <sub>c</sub>	$\Delta H_{1\text{cris}}$	T <sub>m2</sub>	$\Delta H_{2\text{fusão}}$	( $\Delta H_f - \Delta H_c$ )
	[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]	[J/g]
	1V	1V	1V	1V	1V
PET RHOPET S80	140	4,46	246	38,5	34,1
PET/PEI 5%	152	17,6	244	38,2	20,6
PET/PEI 10%	164	29,0	240	33,1	4,1
PET/PEI 20%	181	16,2	239	28,0	11,8
PET/PEI 50%	-	-	238	0,39	0,39

**Tabela 4.15:** Resultados de DSC para as blendas S80/PEI na 2ª varredura.

RESINA	T <sub>g</sub>	T <sub>c</sub>	$\Delta H_{1\text{cris}}$	T <sub>m2</sub>	$\Delta H_{2\text{fusão}}$
	[°C]	[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]
	2ªV	2ªV	2ªV	2ªV	2ªV
PET RHOPET S80	74	144	2,30	245	35,4
PET/PEI 5%	80	156	6,48	244	39,8
PET/PEI 10%	80	170	25,57	240	29,2
PET/PEI 20%	88	193	9,36	237	16,7
PET/PEI 50%	124	-	-	-	-

Nas Tabelas 4.14 e 4.15 podemos verificar a diminuição nos valores da temperatura de fusão em função do aumento do conteúdo de PEI. Utilizou-se estes valores para calcular o parâmetro de Flory  $\chi_{12}$  a partir da relação de Nishi e Wang [14,15], resultando no valor de - 0,672. O valor resultante negativo indica a ocorrência de miscibilidade no estado fundido [14,15].

Considerando que a PEI é um polímero amorfo e que o PET é um polímero cristalizável (semicristalino), e perante os resultados acima

apresentados, torna-se importante verificarmos a influência da PEI na miscibilidade e cristalização do PET perante os diferentes tratamentos térmicos:

**A)** Tratamento Térmico (TT) por 1 hora na temperatura de cristalização ( $T_c$ ), (TT 1h/ $T_c$ ) determinada a partir da 1ª varredura no DSC na ocasião da caracterização das blendas recém preparadas (ver Tabela 4.14). Somente para a composição 50% em PEI a  $T_c$  (190°C) foi escolhida ser uma temperatura 10°C acima da temperatura da composição de 20% (~180°C) seguindo a tendência de aumento nos valores de  $T_c$  na 1ª varredura.

**B)** Tratamento Térmico por 1 h na temperatura de 230°C, (TT 1h/230°C) nas blendas recém preparadas.

**C)** Tratamento Térmico por 24h nas temperaturas de 120, 140, 160, 180, 200 e 220°C (TT 24h) de filmes de  $65 \pm 5\mu\text{m}$  preparados sob termoprensagem a 290°C seguidos de têmpera ou '*quenching*' a 0°C.

É importante observar que no caso (A) as temperaturas de tratamento térmico aplicadas às amostras são inferiores à  $T_g$  da PEI pura. No caso (B) as amostras serão tratadas numa temperatura acima da  $T_g$  da PEI. Finalmente, no caso (C) as amostras utilizadas serão filmes amorfos onde serão efetuados medidas de FTIR e DSC posteriormente ao TT com a intenção de correlacionarmos as conformações estruturais com o comportamento térmico.

Anteriormente a qualquer um dos casos de tratamento térmico acima citados as blendas recém preparadas foram submetidas a um aquecimento a 130°C/8h numa estufa para homogeneização e secagem das amostras.

#### 4.4.1.1 – Tratamento Térmico na Temperatura de Cristalização (Tc) por 1 hora (TT 1h/Tc): CASO (A)

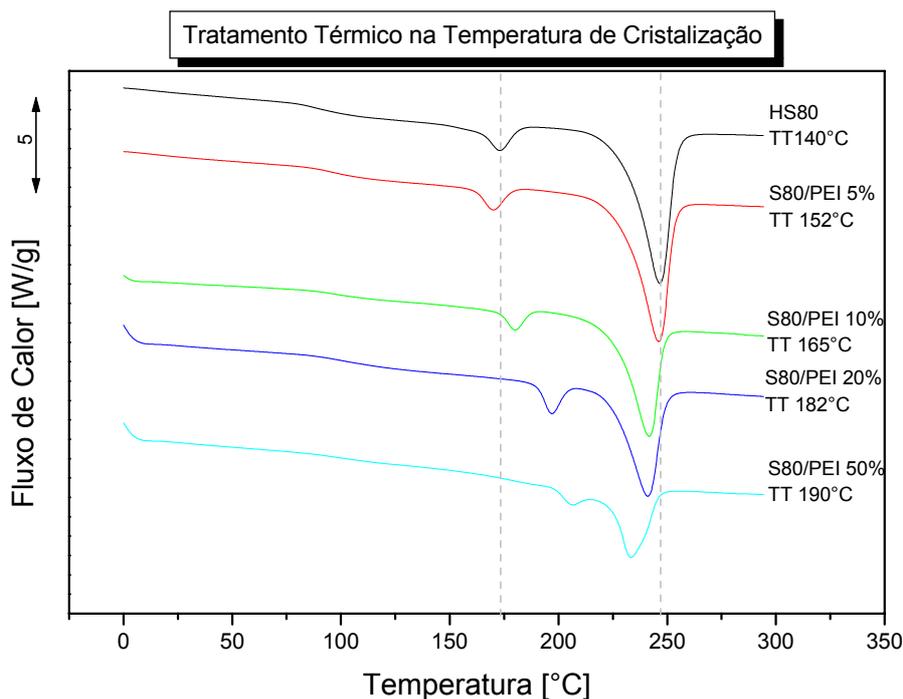
A análise foi efetuada sobre amostras das blendas, que foram pesadas em torno de 10 mg e encapsuladas em painéis de Alumínio. Em seguida foram colocadas no DSC e feito uma varredura até a temperatura de cristalização (Tc) determinada na primeira varredura da análise de caracterização (Tabela 4.12), sendo efetuada uma isoterma nesta temperatura por 1h. Em seguida foi feito “*quenching*” (resfriamento rápido) com nitrogênio líquido utilizando “*cooling can*” (copo de resfriamento) até a temperatura ambiente. Finalmente foi feita a segunda varredura desta amostra a 20°C/min até 300°C. As temperaturas de TT, bem como os resultados das análises após TT se encontram na Tabela 4.16.

**Tabela 4.16:** Resultados de DSC após TT1h/Tc das Blendas S80/PEI preparadas no HAAKE.

RESINA	Temp. de TT [°C]	Tg [°C]	Tm <sub>1</sub> [°C]	Tm <sub>2</sub> [°C]	$\Delta H_{1\text{fusão}}$ [J/g]	$\Delta H_{2\text{fusão}}$ [J/g]	$\Delta H_{\text{Total}}$ [J/g]	$\Delta H_{\text{Total}}$ corrigido [J/g]
PET S80	140	90,10	173,02	246,63	4,99	36,67	41,66	41,66
PET/PEI 5%	152	97,93	169,96	246,11	3,78	36,28	40,06	38,06
PET/PEI 10%	165	98,04	180,02	241,64	2,92	25,26	28,18	25,36
PET/PEI 20%	182	101,60	196,83	241,01	3,64	24,00	27,64	22,11
PET/PEI 50%	190	99,73	205,85	233,24	1,17	23,97	25,14	12,57

\*  $\Delta H_{\text{Total}}$  corrigido: é o valor do  $\Delta H_{\text{Total}}$  considerando-se o conteúdo de PEI.

A Figura 4.55 mostra o comportamento térmico das amostras após o tratamento térmico nas respectivas temperaturas de cristalização.



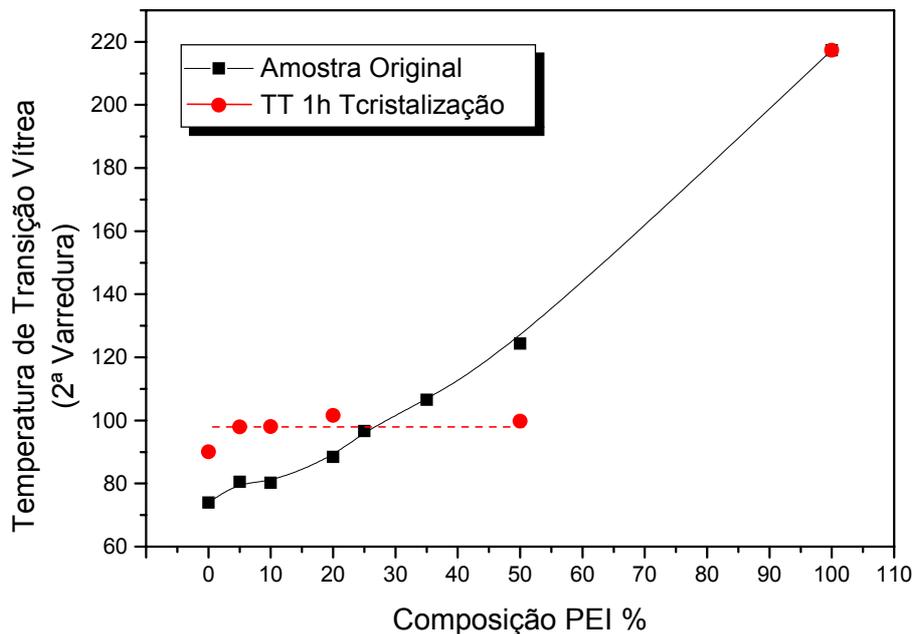
**Figura 4.55:** Comportamento térmico das amostras S80/PEI após o tratamento térmico por 1h na temperatura de cristalização ( $T_c$ ) determinada na caracterização da amostra original.

Na Figura 4.55 podemos verificar a presença de dois picos endotérmicos de fusão indicando a presença de duas populações de cristais de tamanhos diferentes de lamelas, os quais aproximam-se a medida que aumenta-se o conteúdo de PEI, sugerindo que os diferentes cristais são aperfeiçoados pelo tratamento térmico. Por outro lado os valores das entalpias de fusão, corrigidas pela fração correspondente ao conteúdo de PEI, diminuíram com o tratamento térmico.

Analisando-se a  $T_g$  após o TT na Tabela 4.16 verificamos que os valores encontrados são praticamente constantes em torno de  $98^\circ\text{C}$  a medida que aumenta-se o conteúdo de PEI. Contudo como podemos verificar na Figura 4.56, os valores de  $T_g$  para as amostras após TT são mais elevados do que os valores

de Tg das amostras originais para as blendas que possuem até 20% em sua composição.

Dois fatores podem estar associados a estes efeitos, primeiramente o fato de que as temperaturas de tratamento térmico são superiores à temperatura de transição vítrea do PET puro, portanto as fases de PET nas blendas teriam condições de cristalizarem e por conseqüência elevar os valores da Tg após o TT. O outro fator estaria relacionado a um fator estérico provindo da rigidez das cadeias de PEI, a medida que a aumenta-se o conteúdo de PEI a viscosidade aumenta o que impede a mobilidade das cadeias do PET, suprimindo a cristalização nas composições acima de 20% em PEI.



**Figura 4.56:** Comparação das temperaturas de transição vítrea das as blendas originais S80/PEI e após submetidas ao tratamento térmico na temperatura de cristalização determinada na 2ª varredura da amostra original (TT1h/Tc).

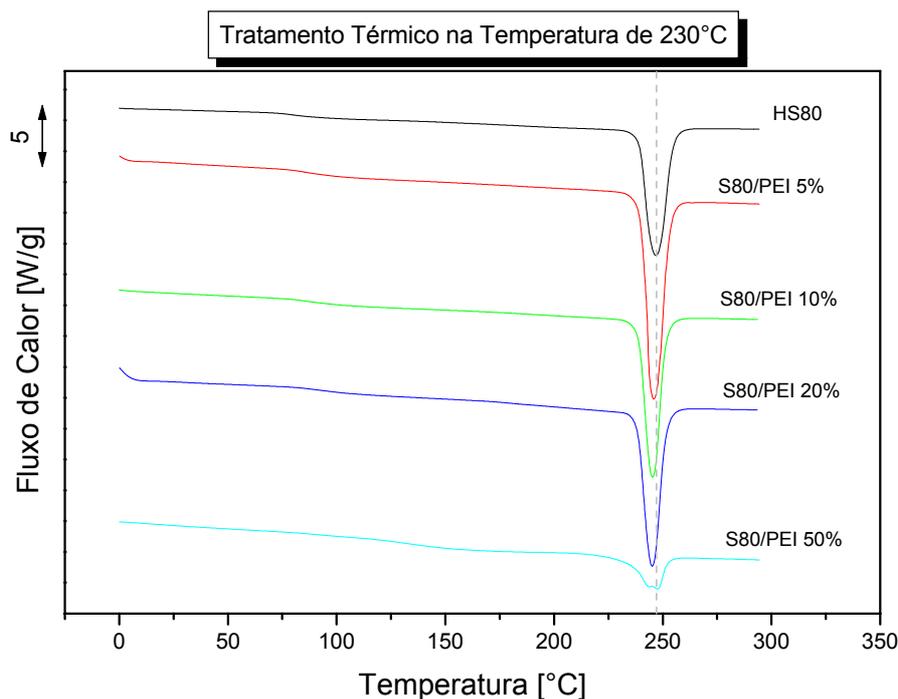
#### 4.4.1.2 - Tratamento Térmico por 1h na Temperatura de 230°C (TT 1h/230°C): CASO (B)

A metodologia para este tipo de tratamento térmico foi efetuada semelhantemente ao tratamento térmico anteriormente descrito. As amostras das blendas foram pesadas em torno de 10 mg e encapsuladas em painéis de Alumínio. Em seguida foram colocadas no DSC e feito uma varredura de 20°C/min até a temperatura de 230°C, sendo efetuado uma isoterma nesta temperatura por 1h. Em seguida foi feito “*quenching*” com nitrogênio líquido utilizando “*cooling can*” e foi efetuada a segunda varredura a 20°C/min até 300°C. Os resultados das análises após TT em 230°C/1h se encontram na Tabela 4.17.

**Tabela 4.17:** Resultados de DSC após TT1h/230°C Blendas S80/PEI

RESINA	Tg [°C]	Tm <sub>1</sub> [°C]	Tm <sub>2</sub> [°C]	ΔH <sub>fusão</sub> [J/g]	ΔH <sub>fusão</sub> corrigida [J/g]
PET RHOPET S80	79,99		246,89	30,99	30,99
PET/PEI 5%	88,38		245,86	42,23	40,12
PET/PEI 10%	90,93		245,25	31,12	28,01
PET/PEI 20%	92,64		245,13	31,99	25,59
PET/PEI 50%	144,81	243	247,59	10,58	5,29

A Figura 4.57 mostra o comportamento térmico das blendas S80/PEI tratadas na temperatura de 230°C por 1h.

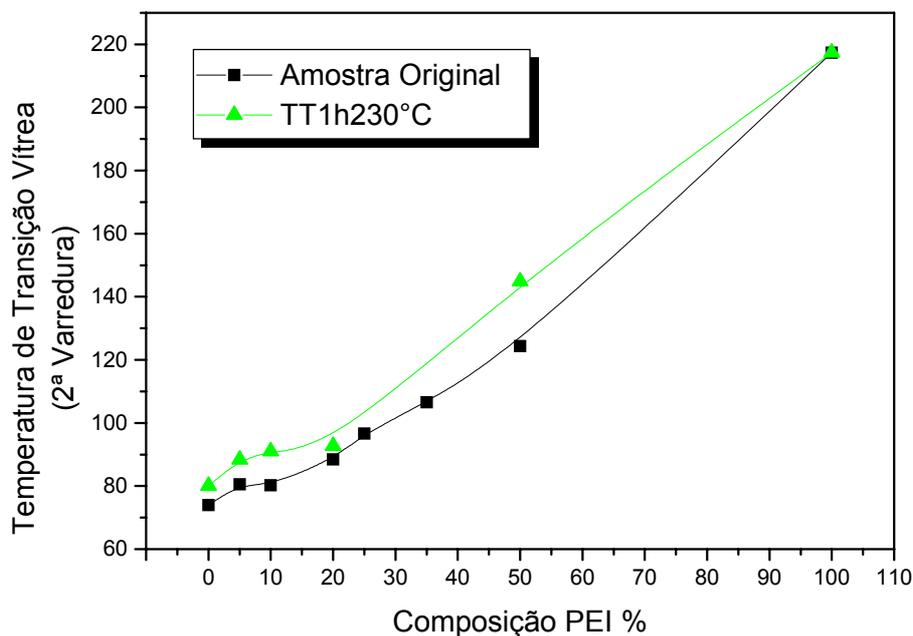


**Figura 4.57:** Comportamento térmico das amostras S80/PEI após o tratamento térmico na temperatura de 230°C por 1h.

Na Figura 4.57 é observado somente um pico endotérmico, indicando que houve condições para cristalização do PET formando um único tipo de população de cristais. Porém os valores de entalpia diminuem a medida que há um aumento no conteúdo de PEI.

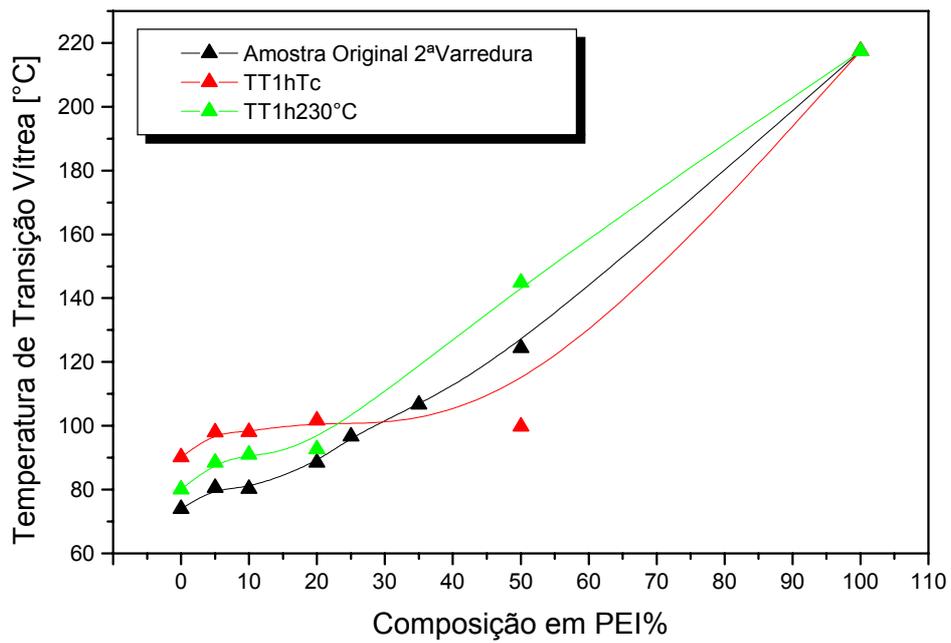
Avaliando-se os valores de  $T_g$  após TT 1h/230°C na Figura 4.58, verificamos que apresentam um comportamento semelhante às amostras originais, porém os valores são mais altos (comparar também os valores das  $T_g$  na Tabela 4.15 com Tabela 4.17). O motivo para encontrarmos estes valores superiores aos originais pode ser explicados considerando-se que o TT ter sido efetuado acima das temperaturas de fusão do PET e da temperatura de transição vítrea da PEI. Neste caso ambas cadeias de PET e PEI possuíam liberdade para efetuarem uma possível ordenação e aumentarem os valores da  $T_g$ s. Cabe assinalar que em trabalho prévio [12] a PEI quando submetida a tratamento

térmico em temperaturas superiores a 200°C pode sofrer ordenamento conformacional nos grupos ftalimínicos [12]. Como resultado global o aumento observado na Tg sugere que haja uma contribuição parte devida à cristalização do PET e parte devido ao ordenamento da PEI. Isto justificaria os valores de Tg das amostras tratadas a 230°C serem maiores que aquelas do caso A em composições acima de 20% em PEI.



**Figura 4.58:** Comparação das temperaturas de transição vítrea das as blendas originais e após submetidas ao tratamento térmico por 1h na temperatura de 230°C (TT1h/230°C).

É notado também que, comparando-se ambos os casos (A e B) na Figura 4.59, os valores das Tgs para amostras tratadas 230°C (Caso B) apresentam-se inferiores ao caso onde são tratadas na temperaturas de cristalização (Caso A) até a composição de 20% em PEI.



**Figura 4.59:** Comparação das temperaturas de transição vítrea das as blendas originais e após submetidas aos tratamentos térmicos do Caso A (TT1hTc) e do Caso B (TT1h230°C).

#### **4.4.1.3 - Tratamento Térmico em Filmes por 24h nas Temperaturas de 120, 140, 160, 180, 200 e 220°C (TT 24h/T°C): CASO (C)**

Este tipo de tratamento térmico baseou-se nos trabalhos de: S.B. Lin e J.L. Koenig [71]; G.M. Carvalho e A. Ruvolo-Filho [67]; e J. Jang e K. Sim [20].

G.M. Carvalho e A. Ruvolo-Filho [67] similarmente a S.B. Lin e J.L. Koenig [71] utilizando a espectrometria de FTIR determinaram uma correlação linear entre as intensidades das absorbâncias de bandas conformacionais (Trans e Gauche) com a cristalinidade em PET obtidas pelo método de densidade. Ambos autores dos dois artigos trabalharam com filmes de PET e acompanharam a evolução da cristalinidade em função da temperatura em intervalos de tempo fixos de tratamento térmico.

J. Jang e K. Sim [20] utilizando espectroscopia de FTIR investigaram o comportamento da cristalinidade do PET em blendas de PET/PEI durante o tratamento térmico na temperatura de 225°C. Jang e Sim acompanharam as mudanças de bandas conformacionais (Trans e Gauche) e bandas características da cristalinidade do PET em função do tempo de tratamento térmico.

Ambos autores acima citados [20,67,71] associaram o aumento das intensidades das bandas conformacionais Trans cristalina e a diminuição das bandas conformacionais Trans e Gauche amorfas com o aumento da cristalinidade.

A sugestão, portanto, para este terceiro tipo de tratamento térmico, seria avaliar as mudanças conformacionais Trans e Gauche obtidas por FTIR das

amostras das blendas PET/PEI após cristalização isotérmica em diferentes temperaturas (120, 140, 160, 180, 200 e 220°C) para um tempo fixado de tratamento de 24h e correlacioná-las com o comportamento térmico obtidos por DSC.

A análise foi realizada sobre filmes das resinas RHOPET S80, PET reciclado incolor e PET reciclado verde e suas respectivas blendas PET/PEI (0, 5, 10, 20 e 50% em peso de PEI) preparados por termoprensagem a 290°C num molde de aço inox, utilizando-se como substrato filmes de poliimida (PI) e anel de alumínio de 30µm de espessura. O molde foi introduzido entre as placas da prensa e submetidos a 1,5 min para fusão dos grânulos, seguidos de uma pré-prensagem de 15s e a definitiva prensagem de 15s a 1000kgf/cm<sup>2</sup>. Em seguida o molde foi resfriado em banho de gelo. Os filmes produzidos apresentaram uma espessura de 65 ± 5 µm. Em seguida foram obtidos os espectros de FTIR para nos servir como referência antes do TT.

A espectrometria de Infravermelho foi realizada com auxílio de um aparelho BOMEM - Hartmann & Braun MB - 102 com Transformada de Fourier, com resolução de 1cm<sup>-1</sup> após 20 varreduras.

Em seguida os filmes foram envolvidos em folhas de alumínio, introduzidos em ampolas de vidro sob atmosfera de nitrogênio. O conjunto então foi tratado por 24 horas colocando-se as amostras num bloco de aquecimento previamente aquecido na temperatura de tratamento térmico.

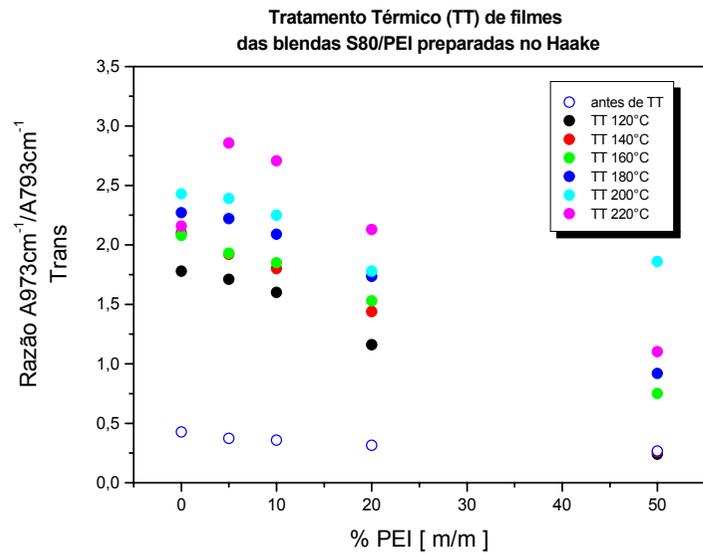
As amostras foram analisadas por FTIR e por DSC após as 24h com a intenção, de se avaliar possíveis correlações entre o efeito do tratamento térmico nas mudanças conformacionais das blendas de PET/PEI.

#### 4.4.1.4 - Análise do Conformacional após TT

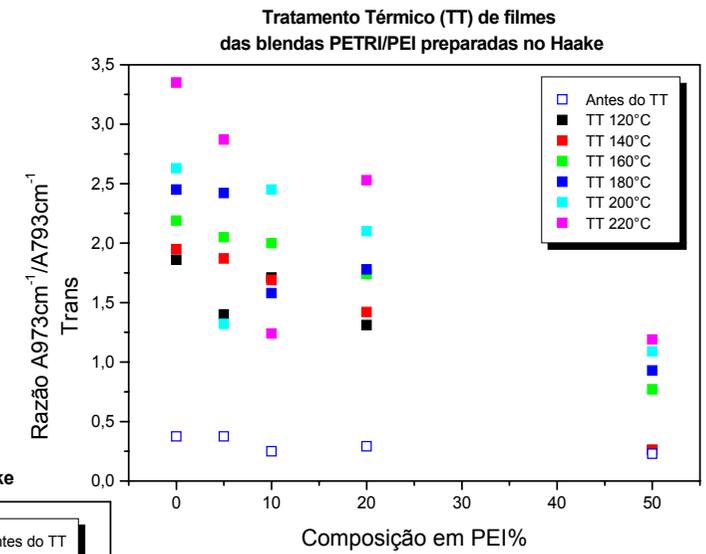
A análise conformacional consistiu-se da investigação de bandas características das conformações Trans ( $973\text{cm}^{-1}$ ) e Gauche ( $898\text{cm}^{-1}$ ) [7,8,9]. Para não haver qualquer influência referente a pequenas diferenças de espessura entre amostras, tomou-se a banda insensitiva  $793\text{cm}^{-1}$  como banda de referência interna e calculou-se a razão conformacional a partir das alturas das bandas de absorvância referentes às conformações Trans ( $973\text{cm}^{-1}$ ) e Gauche ( $898\text{cm}^{-1}$ ) utilizando-se a relação [20,67,71]:

$$\text{Razão Conformacional} = \frac{\text{altura da banda conformacional}}{\text{altura da banda de referência}}$$

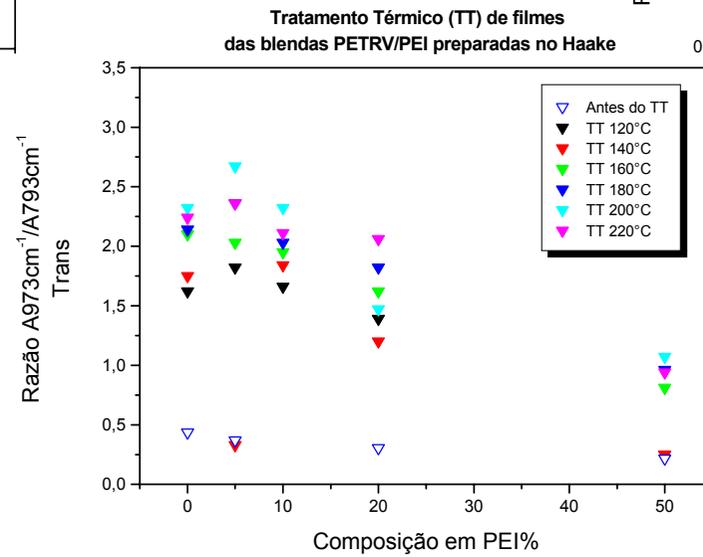
A Figura 4.60 mostra os resultados da análise conformacional Trans por FTIR para as blendas S80/PEI, PETRI/PEI e PETRV/PEI antes e depois do tratamento térmico em função do conteúdo de PEI.



(a)



(b)



(c)

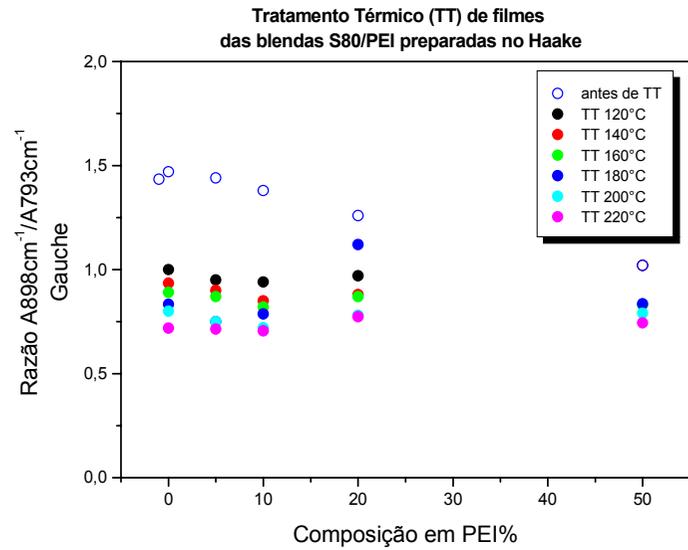
**Figura 4.60:** Razão Trans em função da composição das Blendas a) S80/PEI; b) PETRI/PEI; c) PETRV/PEI.

Podemos verificar na Figura 4.55 que para todas as amostras das blendas S80/PEI, PETRI/PEI e PETRV/PEI anteriormente ao tratamento térmico que a Razão Trans ( $R_T$ ) diminui suavemente a medida que aumenta-se o conteúdo de PEI. Em compensação a medida que aumenta-se a temperatura do tratamento térmico há uma aumento substancial nos valores da razão trans, exceto para as composições de 50% nas temperaturas de 120°C e 140°C.

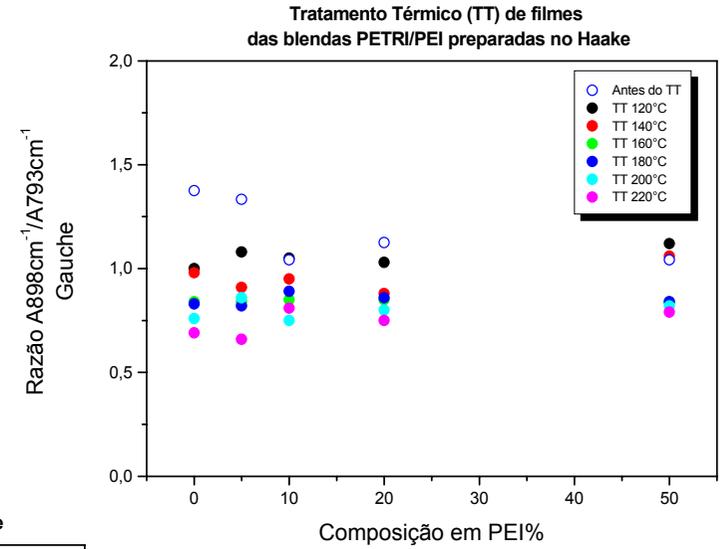
O comportamento da razão trans em função ao conteúdo de PEI é semelhante para todas as temperaturas de tratamento térmico, sendo verificado que a razão trans diminui com o aumento do conteúdo de PEI.

Levando-se em conta que o aumento da razão trans está associado ao aumento da cristalinidade [20,67,71], é verificado aqui também a influência negativa da PEI na cristalização do PET, corroborando a análise anteriormente feita para os casos estudados com tratamento térmicos.

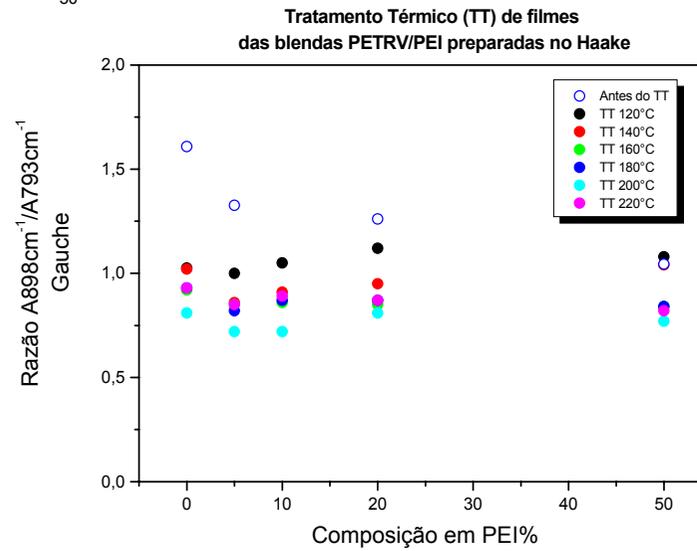
Por outro lado antes do tratamento térmico a Razão Gauche ( $R_G$ ) diminui acentuadamente com o aumento do conteúdo de PEI (ver Figura 4.61).



(a)



(b)

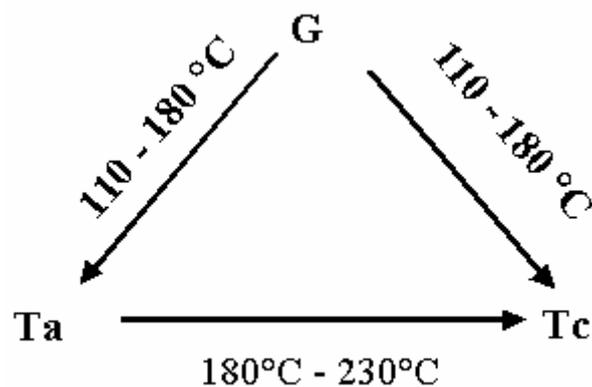


(c)

Figura 4.61: Razão Gauche em função da composição das Blendas (a) S80/PEI; (b) PETRI/PEI; (c) PETRV/PEI.

Na Figura 4.61 podemos verificar que a medida que aumenta-se a temperatura de tratamento térmico há uma diminuição gradual dos valores da Razão Gauche, porém a quantidade da conformação Gauche parece não ser influenciada pelo conteúdo de PEI.

Estes resultados parecem estar associados com a influência da PEI na cristalização do PET e com as interconversões entre as conformações Trans cristalina (Tc), Trans amorfa (Ta) e Gauche amorfa (G) apresentado por G. M. Carvalho e A. Ruvolo Filho [67] isto é, nas interconversões  $Ta \rightarrow Tc$  e  $G \rightarrow Tc$ . A Figura 4.61 reproduz estas interconversões [67]:



**Figura 4.62:** Interconversões das conformações Trans cristalina (Tc), Trans amorfa (Ta) e Gauche (G); ( $G \rightarrow Ta$ ,  $G \rightarrow Tc$  e  $Ta \rightarrow Tc$ ) em função da temperatura de tratamento térmico [67] para PET puro.

Como podemos verificar na Figura 4.62, para o caso de PET puro a conformação Gauche amorfa durante o tratamento térmico na faixa de 120°C a 180°C, transforma-se nas conformações Trans amorfa (Ta) e Trans cristalina (Tc). A partir de 180°C a 220°C a conformação Trans amorfa converte-se em Trans cristalina, portanto aumenta-se a Razão Trans. Isto é justificado, pois a medida que a temperatura de TT aumenta aumenta-se a mobilidade das cadeias e os graus de liberdade dos segmentos. Como as conformações Trans são de

menor energia que a Gauche o TT favorece a presença da conformação Trans.

Por outro lado, tratando-se das blendas de PET/PEI, o aumento do conteúdo de PEI inibe estas interconversões e conseqüentemente a razão Trans diminui, o que pode ser observado na Figura 4.60.

Em decorrência da Razão Trans ser proporcional ao aumento da temperatura de tratamento térmico, aplicando-se Arrhenius, podemos determinar as energias de ativação necessária para se obter predominantemente a conformação Trans em relação à composição da blenda.

A energia de ativação é obtida da inclinação da reta obtida a partir do gráfico do logaritmo da Razão Trans em função do inverso da temperatura, dado pela relação:

$$\log R_T = \log A + \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

onde  $\log R_T$  = logaritmo da Razão Trans

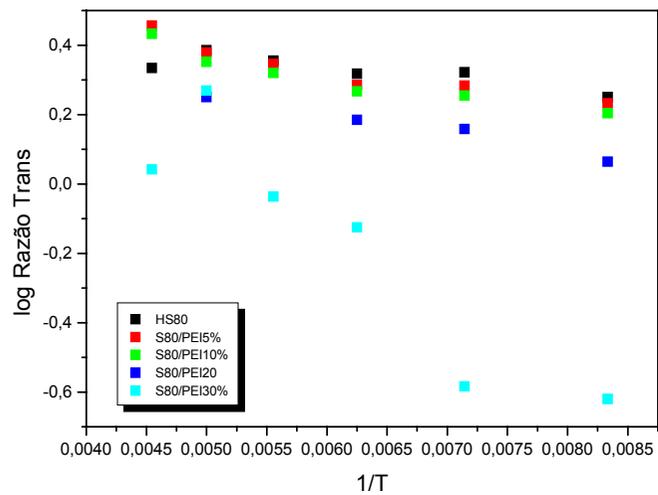
$\log A$  = coeficiente linear

$E_a$  = energia de ativação

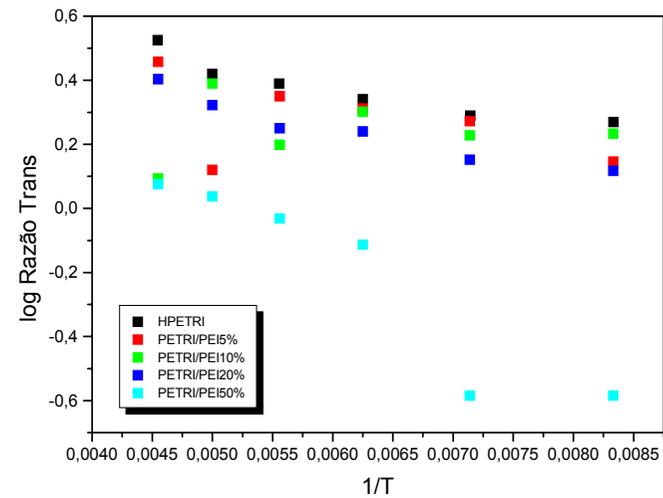
$R$  = constante dos gases

$T$  = temperatura de tratamento térmico em kelvin.

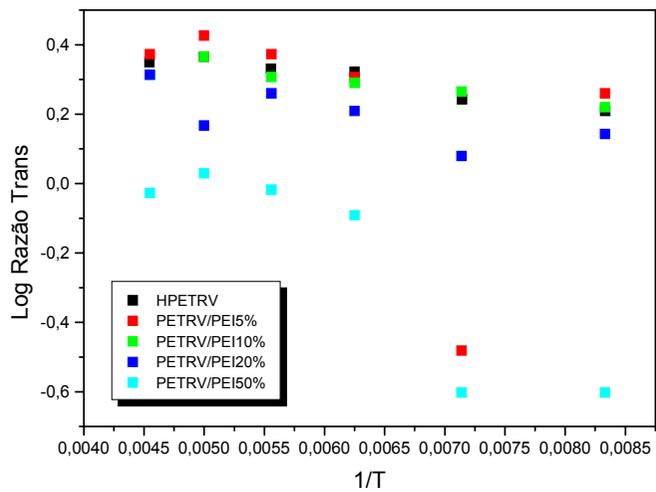
Na Figura 4.63, estão representados os gráficos das relações entre o log Razão Trans com o inverso da temperatura para as blendas PET/PEI



(a)

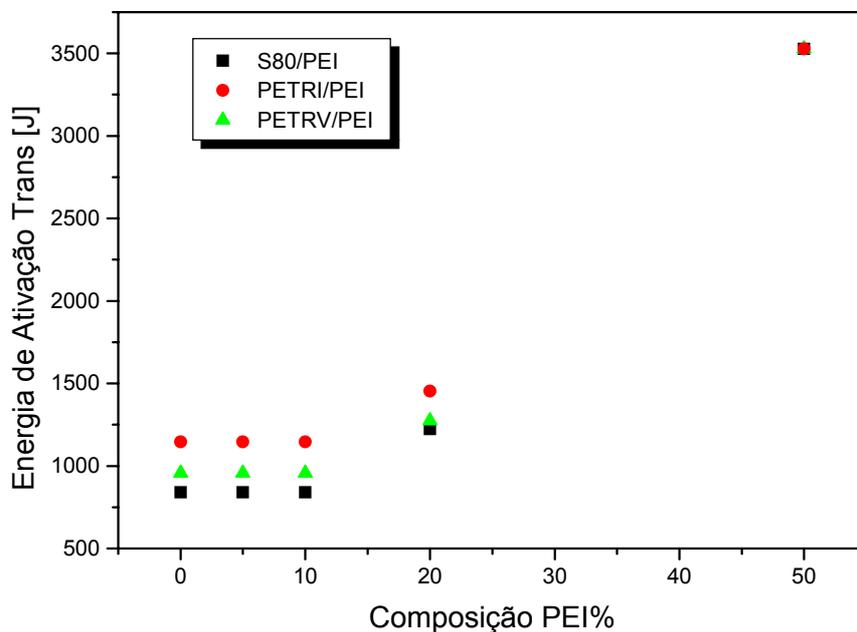


(b)



(c) **Figura 4.63:** Log da Razão Trans para blendas (a) S80/PEI; (b) PETRI/PEI e (c) PETRV/PEI

Na Figura 4.64 apresenta-se a variação de energia de ativação Trans  $E_{a(\text{Trans})}$  em função do conteúdo de PEI. Podemos verificar nitidamente que a medida que o conteúdo de PEI cresce, aumenta-se a dificuldade para obter-se a conformação Trans, corroborando todas as análises realizadas. Acrescenta-se o fato de que, comparativamente, as blendas de PETRI necessitam de maior energia para se cristalizarem.



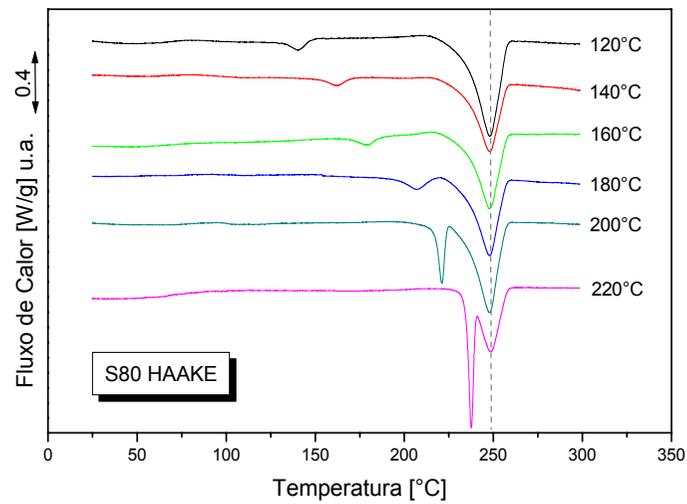
**Figura 4.64:** Energias de Ativação para obtenção da Conformação Trans para as blendas S80/PEI, PETRI/PEI e PETRV/PEI.

#### **4.4.1.5. - Análise do Comportamento Térmico após TT por DSC**

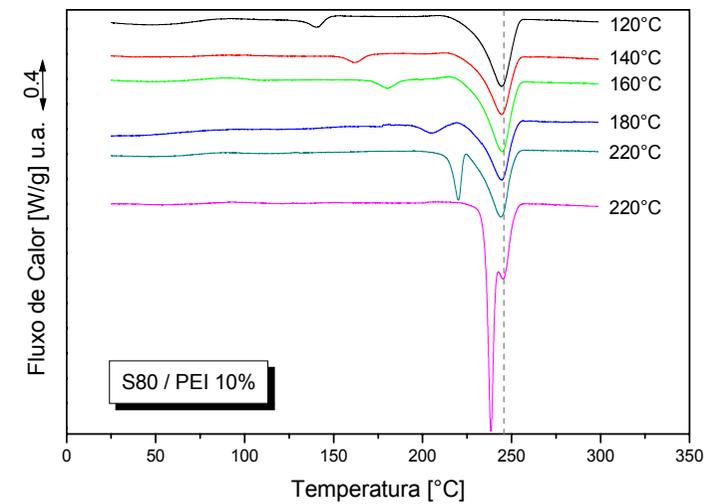
Como foram apresentadas anteriormente no item 4.4.1, as curvas de DSC para as amostras originais anterior ao tratamento térmico (Figuras 4.53 a e b), apresentaram uma exoterma de cristalização e uma endoterma de fusão. Verificou-se que a temperatura de cristalização das amostras das blendas durante a varredura eram dependentes do conteúdo de PEI até a composição de 50% em PEI. Nesta composição foi observado na curva de DSC apenas uma Tg. De qualquer modo, o deslocamento dos picos de cristalização para temperaturas mais altas a medida que o conteúdo de PEI aumenta, mostram o efeito da alta viscosidade da PEI no estado fundido na cinética de cristalização do PET.

As amostras das blendas, após serem submetidas ao tratamento térmico, apresentaram duas endotermas de fusão, atribuídos nas curvas de DSC como sendo referentes a dois tipos de populações de cristais de espessuras lamelares diferentes. Novamente neste caso, o pico referente à endoterma de fusão mais baixo desloca-se para temperaturas mais altas com o aumento da temperatura de tratamento térmico, sugerindo o aperfeiçoamento dos cristais com populações de lamelas menores.

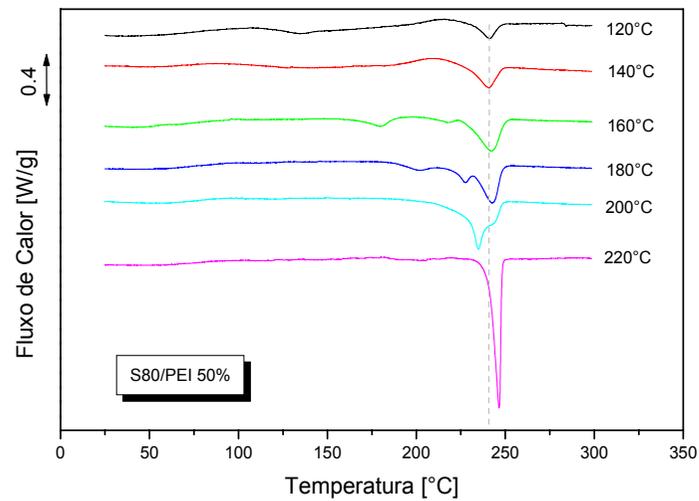
A Figura 4.65 mostra um exemplo típico das curvas de DSC em função das temperaturas de tratamento térmico para as blendas de S80/PEI nas composições de 0, 10 e 50% em massa de PEI.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.65:** Comportamento térmico das blendas de S80/PEI nas composições de 0, 10 e 50% nas diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Verifica-se ainda na Figura 4.65, que as blendas de 50% em PEI e tratadas na temperatura de 220°C, diferentemente das outras composições e temperaturas de tratamento térmico, apresentam somente uma endoterma de fusão. Isto indica nesta temperatura de 220°C há uma tendência de homogeneização dos cristais gerados durante o tratamento térmico.

Os resultados típicos de entalpia de cristalização e fusão para as blendas S80/PEI após tratamento térmico obtidos por DSC estão apresentados na Tabela 4.18.

É interessante destacar no conjunto de dados da Tabela 4.18 a acentuada diminuição da entalpia de fusão corrigida em função do conteúdo de PEI, que pode ser melhor observada na Figura 4.66, onde é representado a entalpia de fusão total corrigida em função da composição da blenda PET/PEI

**Tabela 4.18:** Resultados da Análise de DSC para as blendas S80/PEI nas diferentes temperaturas de tratamento térmicos.

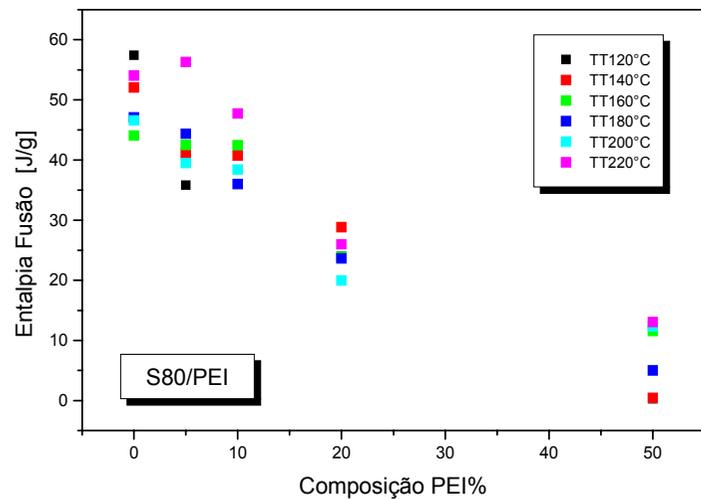
TT120°C	$\Delta H_1$	Tm <sub>1</sub>	$\Delta H_2$	Tm <sub>2</sub>	$\Delta H_{total}$	$\Delta H_{corrigida}^*$
HS80	3,357	140,62	54,08	247,96	57,437	57,437
S80/PEI5%	2,439	140,56	35,26	233,6	37,699	35,81405
S80/PEI10%	3,832	140,44	43,28	244,38	47,112	42,4008
S80/PEI20%	3,918	140,8	26,16	243,18	30,078	24,0624
S80/PEI50%	2,015	134,17			0,5587	0,27935
TT140°C	$\Delta H_1$	Tm <sub>1</sub>	$\Delta H_2$	Tm <sub>2</sub>	$\Delta H_{total}$	$\Delta H_{corrigida}^*$
HS80	5,032	161,85	47,05	247,65	52,082	52,082
S80/PEI5%	3,247	162,46	40,05	247,47	43,297	41,13215
S80/PEI10%	3,323	162,13	41,92	244,05	45,243	40,7187
S80/PEI20%	3,457	162,46	32,59	242,88	36,047	28,8376
S80/PEI50%	--	--		239,67	0,861	0,4305
TT160°C	$\Delta H_1$	Tm <sub>1</sub>	$\Delta H_2$	Tm <sub>2</sub>	$\Delta H_{total}$	$\Delta H_{corrigida}^*$
HS80	3,402	180,27	40,68	247,59	44,082	44,082
S80/PEI5%	3,263	179,83	41,48	247,9	44,743	42,506
S80/PEI10%	4,002	179,93	43,18	244,57	47,182	42,464
S80/PEI20%	3,216	179,86	26,68	243,23	29,896	23,917
S80/PEI50%	4,881	179,57	18,28	241,95	23,161	11,58
TT180°C	$\Delta H_1$	Tm <sub>1</sub>	$\Delta H_2$	Tm <sub>2</sub>	$\Delta H_{total}$	$\Delta H_{corrigida}^*$
HS80	5,41	206,72	41,65	247,85	47,06	47,06
S80/PEI5%	6,039	206,46	40,67	247,8	46,709	44,374
S80/PEI10%	5,07	205,23	34,93	243,96	40	36
S80/PEI20%	2,829	202,28	26,73	242,89	29,559	23,647
S80/PEI50%	1,118	201,77	8,907	242,92	10,025	5,0125

continua

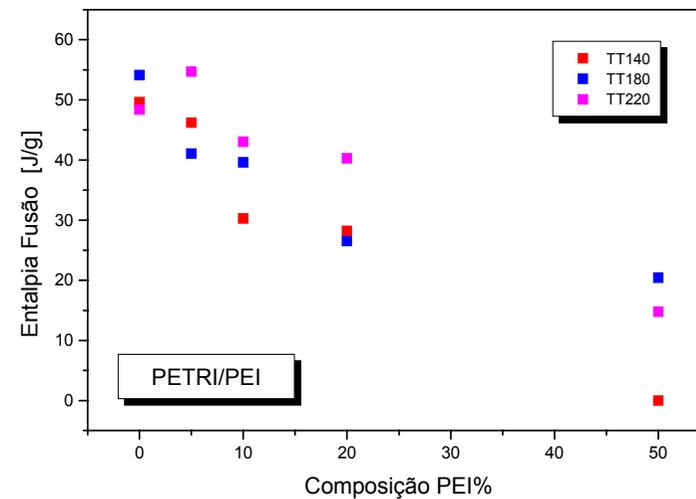
continuação

TT200°C	$\Delta H_1$	Tm1	$\Delta H_2$	Tm2	$\Delta H_{total}$	$\Delta H_{corrigida}^*$
HS80	8,147	221,07	38,45	247,81	46,597	46,597
S80/PEI5%	7,677	221,02	33,89	247,43	41,567	39,489
S80/PEI10%	9,496	220,12	33,21	243,94	42,706	38,435
S80/PEI20%	6,226	221,36	18,71	243,39	24,936	19,949
S80/PEI50%			24,72	234,81	24,72	12,36
TT220°C	$\Delta H_1$	Tm1	$\Delta H_2$	Tm2	$\Delta H_{total}$	$\Delta H_{corrigida}^*$
HS80	-	238	54,05	249	54,05	54,05
S80/PEI5%	-	238	59,29	247	59,29	56,326
S80/PEI10%	-	239	53,05	245	53,05	47,745
S80/PEI20%	-	221	32,48	237	32,48	25,984
S80/PEI50%	-	-	26,08	240,67	26,08	13,04

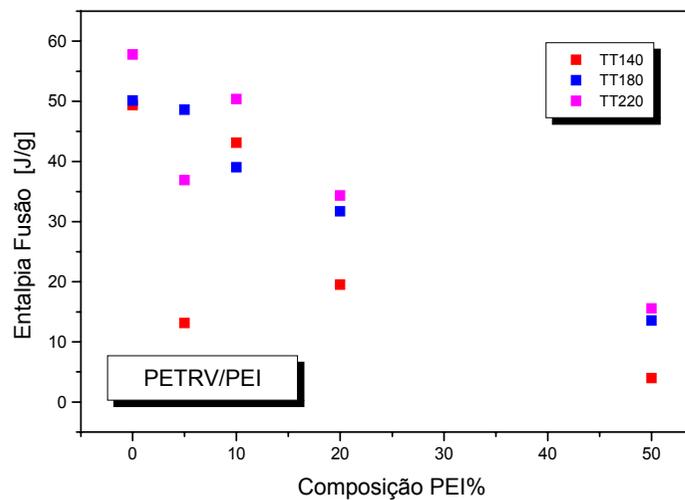
\* $\Delta H_{corrigida} = \Delta H_{total} / \text{fração de PET na blenda}$



(a)



(b)

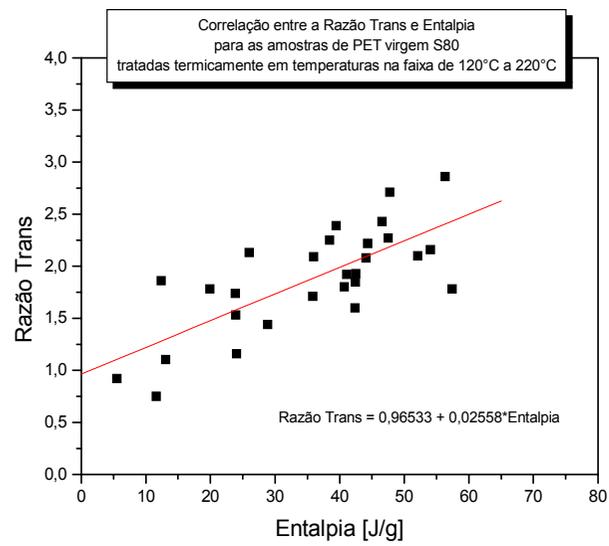


(c)

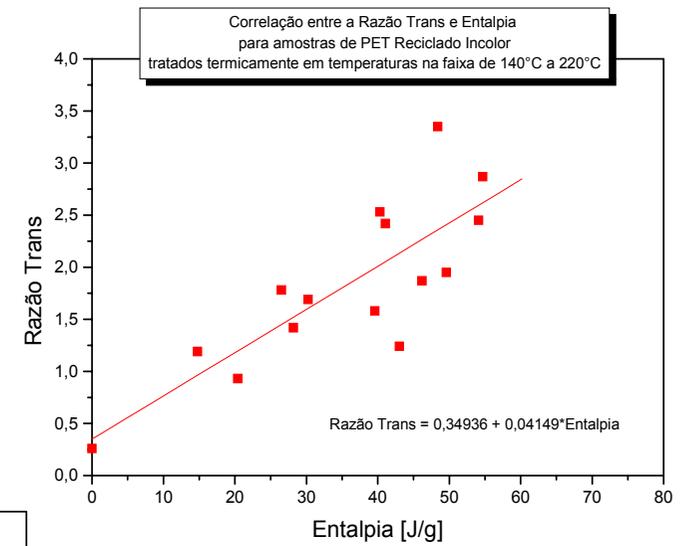
**Figura 4.66:** Entalpias de Fusão em função do conteúdo de PEI para as blendas (a) S80/PEI; (b) PETRI/PEI e (c) PETRV/PEI.

Na Figura 4.66, dentro da variação experimental, observa-se que para temperaturas entre  $120^{\circ}\text{C} \leq TT \leq 220^{\circ}\text{C}$  a influência do conteúdo de PEI sobrepõe a variação de temperatura. Por outro lado para as amostras tratadas a  $220^{\circ}\text{C}$  observa-se uma ligeira compensação das temperaturas de tratamento térmico na redução da entalpia de fusão com o aumento do conteúdo de PEI. É importante lembrar que estes resultados corroboram com as análises feitas nos itens 4.4.1.1 e 4.4.1.2 (Casos A e B respectivamente) relativos às temperaturas de tratamentos abaixo e acima da  $T_g$  da PEI.

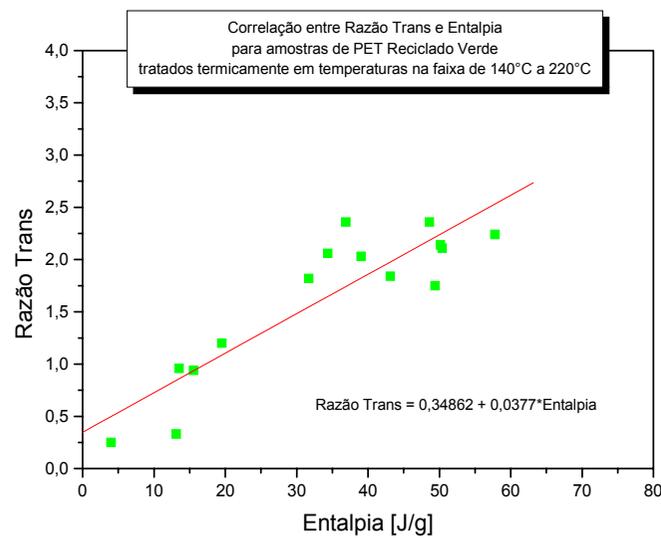
Desde que a entalpia de fusão é diretamente proporcional à fração cristalina, avaliou-se a existência de sua correlação com o conteúdo de isômeros Trans. A tais efeitos representaram-se os valores da razão Trans em função das entalpias corrigidas para todas as composições e temperaturas de tratamentos térmicos. Os resultados para as amostras estudadas S80/PEI, PETRI/PEI e PETRV/PEI estão mostrados na Figura 4.67.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.67:** Correlação entre Razão Trans e a Entalpia de Fusão (a) S80/PEI; (b) PETRI/PEI; e (c) PETRV/PEI.

Razoavelmente dentro dos erros experimentais, estatisticamente é possível sugerir as correlações lineares indicadas nas Figuras 4.67 a, b e c respectivamente, tendo em conta os coeficientes de correlações maiores que 0,8.

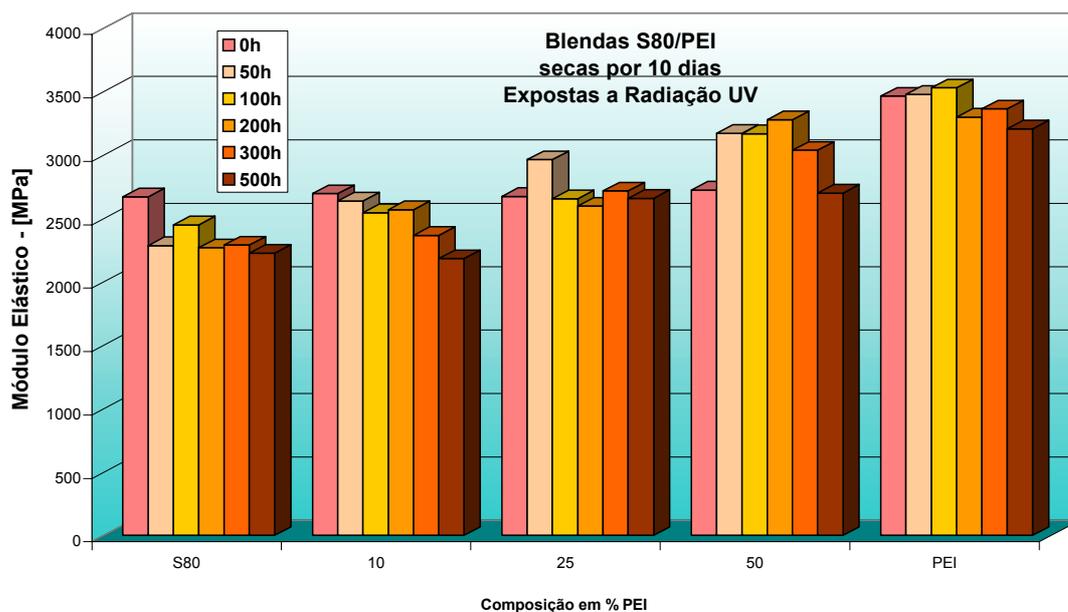
Desta forma verificou-se que de forma independente, para se conhecer a cristalinidade de qualquer amostra de uma blenda PET/PEI basta medir sua razão Trans via FTIR. Consequentemente, o valor correspondente a entalpia (ou cristalinidade) pode ser diretamente conhecido pelas correlações apresentadas na Figura 4.67. Acrescenta-se ainda que com este resultado de entalpia e com aqueles mostrados na Figura 4.66, pode-se estimar a composição da blenda em questão.

Todos estes resultados mostram uma nova metodologia para se determinar, tanto a cristalinidade, como a composição de uma blenda PET/PEI.

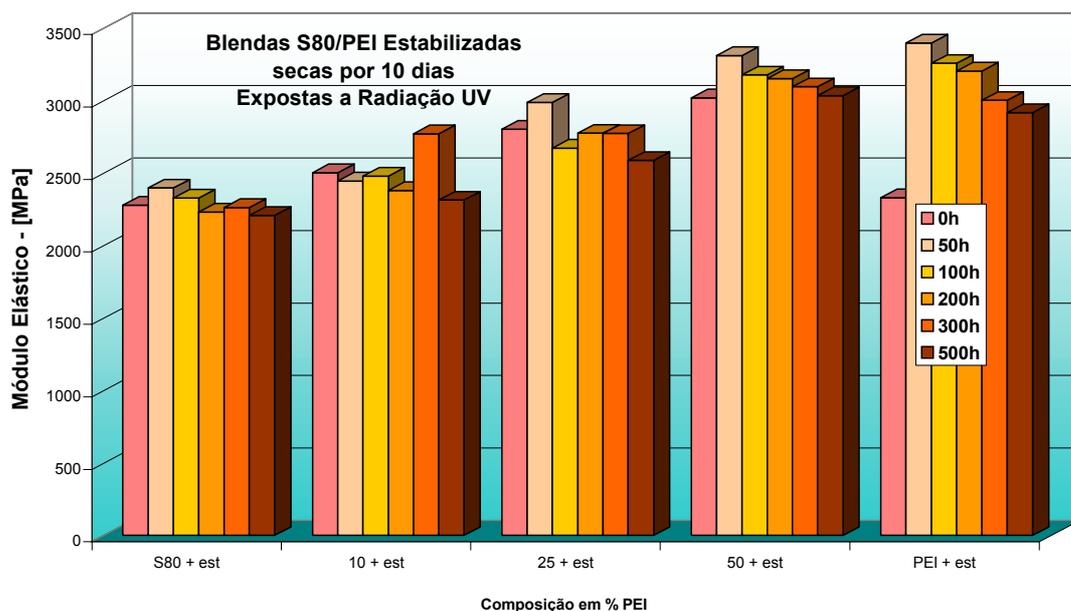
#### 4.4.2 – Estudo do Envelhecimento sob ação de Radiação Ultravioleta.

Os resultados dos ensaios mecânicos nos corpos de prova antes e após envelhecimento sob radiação UV conforme descrito detalhadamente no item 3.7 estão apresentados a seguir, separadamente para cada propriedade mecânica em função da composição e do tempo de envelhecimento.

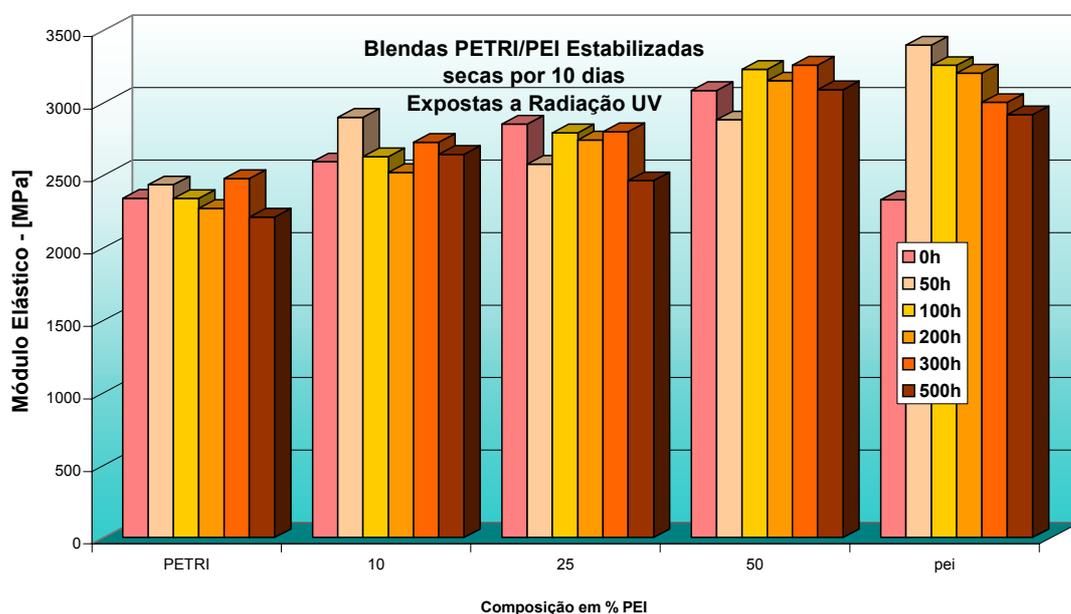
##### 4.4.2.1 – Módulo Elástico após Envelhecimento sob ação de Radiação Ultravioleta



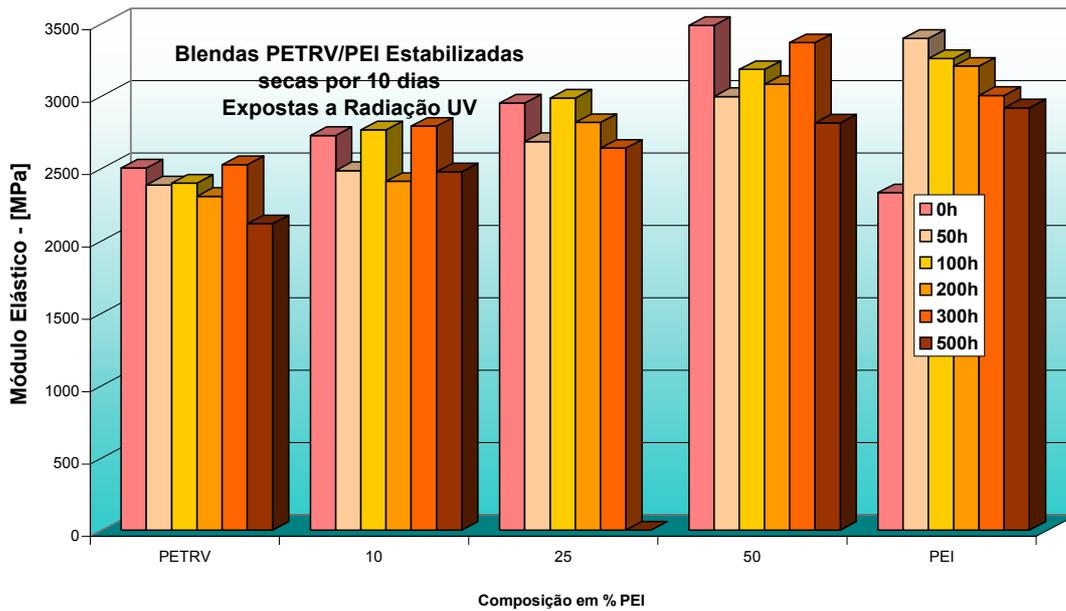
**Figura 4.68:** Módulo elástico para blendas S80/PEI secas por 10 dias e expostas à radiação UV por 0, 50, 100, 200h, 300 e 500h.



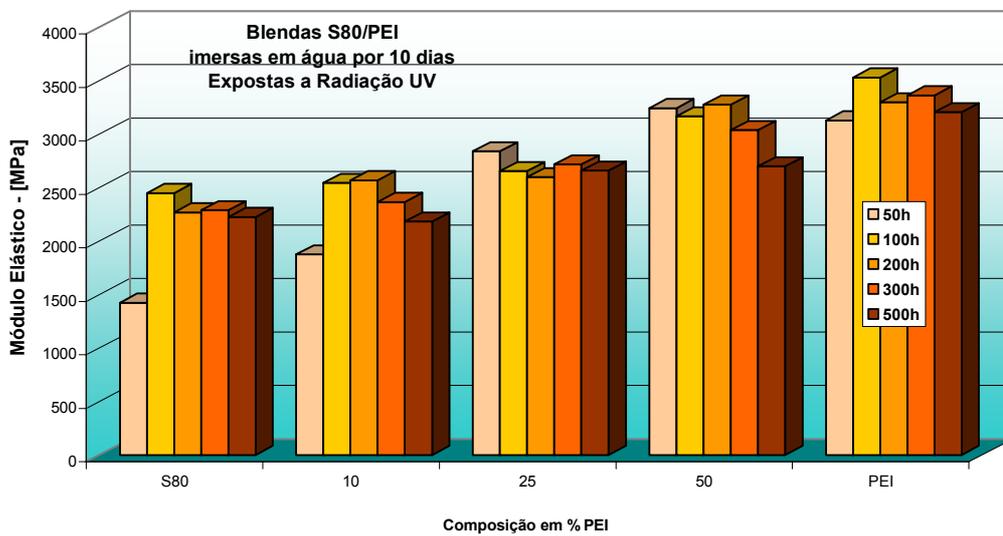
**Figura 4.69:** Módulo elástico para blendas S80/PEI estabilizadas secas por 10 dias e expostas à radiação UV por 0, 50, 100, 200h, 300 e 500h.



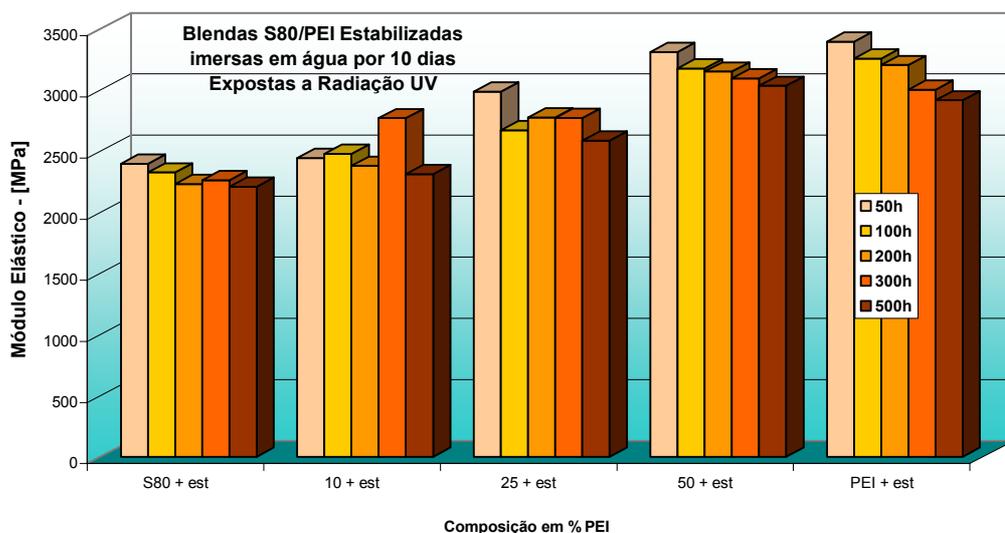
**Figura 4.70:** Módulo elástico para blendas PETRI/PEI estabilizadas secas por 10 dias e expostas à radiação UV por 0, 50, 100, 200h, 300 e 500h.



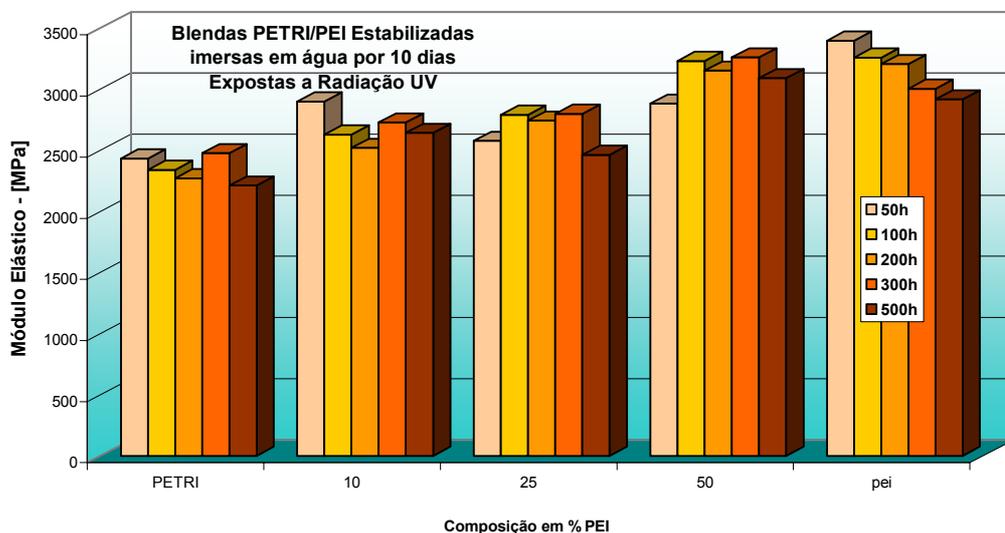
**Figura 4.71:** Módulo elástico para blendas PETRV/PEI estabilizadas secas por 10 dias e expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.



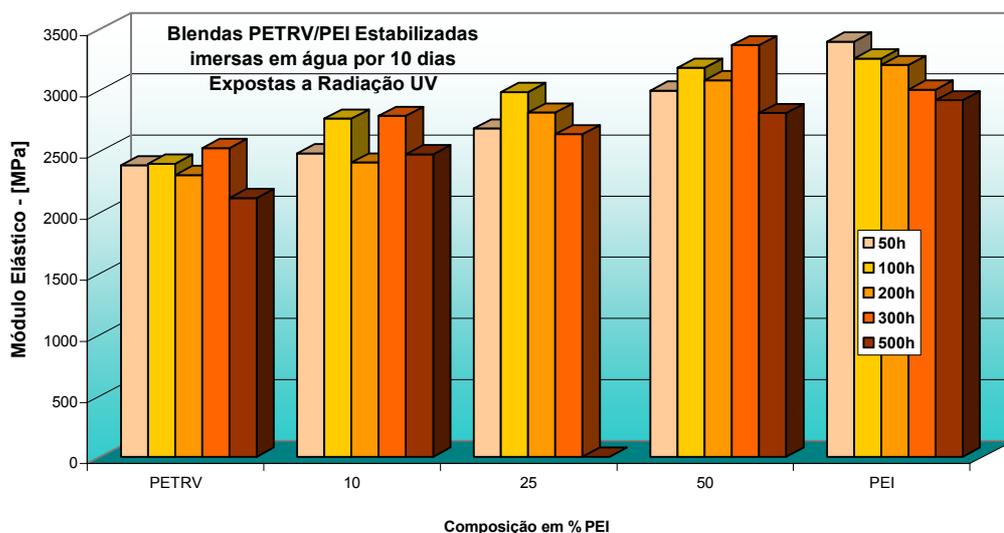
**Figura 4.72:** Módulo elástico para blendas S80/PEI imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.



**Figura 4.73:** Módulo elástico para blendas S80/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50h, 100h, 200h, 300h e 500h.



**Figura 4.74:** Módulo elástico para blendas PETRI/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.

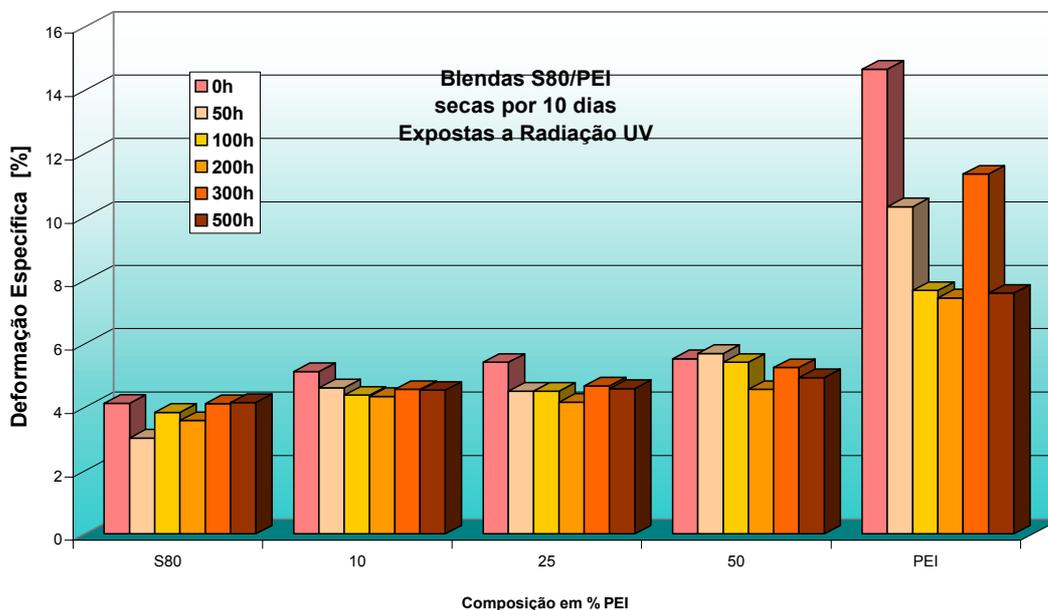


**Figura 4.75:** Módulo elástico para blendas PETRV/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.

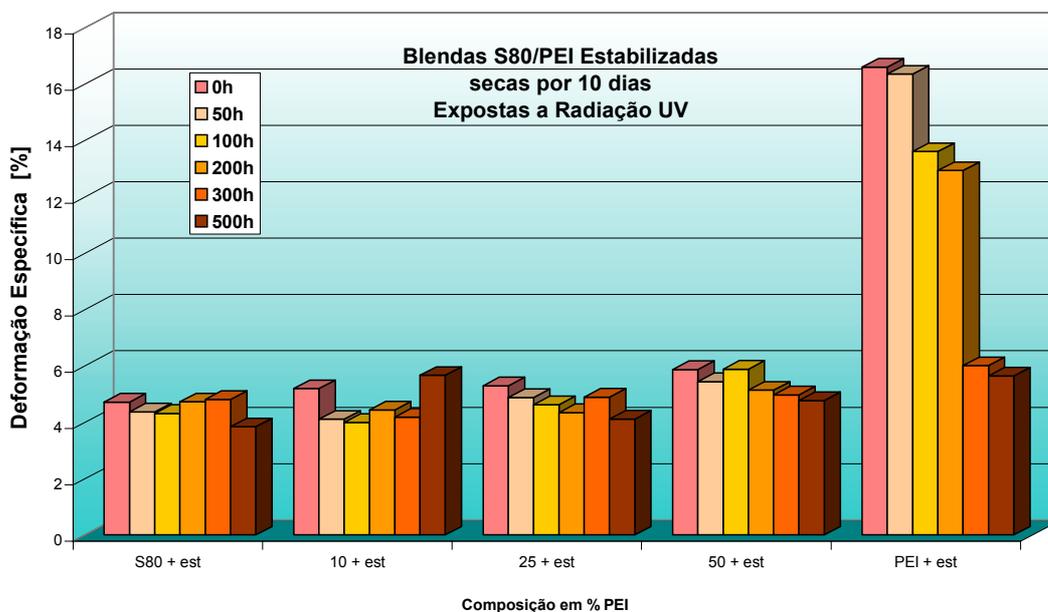
De acordo com os resultados, podemos verificar que:

- a) Independente do tipo de PET empregado, do tempo de radiação da condição seco ou após imersão em água todas, observa-se que o módulo elástico tem uma tendência contínua de aumento a medida que se aumenta o conteúdo de PEI na mistura.
- b) Em todos grupos de PET e Blendas e condição seco, incluindo a PEI pura, observa-se que a partir de 100h de exposição sob radiação UV há uma ligeira tendência a diminuição do módulo elástico. Entretanto, para as amostras que foram imersas em água observa-se uma tendência a diminuição nas primeiras 100h seguido de um aumento até 300h e posteriormente diminuição até 500h.

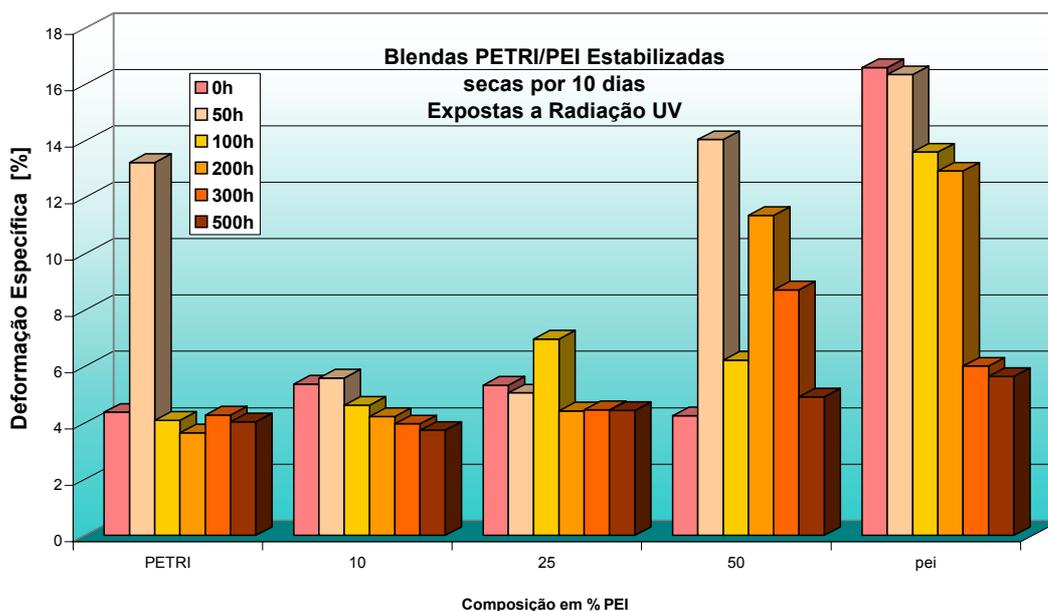
#### 4.4.2.2 – Deformação na Ruptura Envelhecimento sob ação de Radiação Ultravioleta



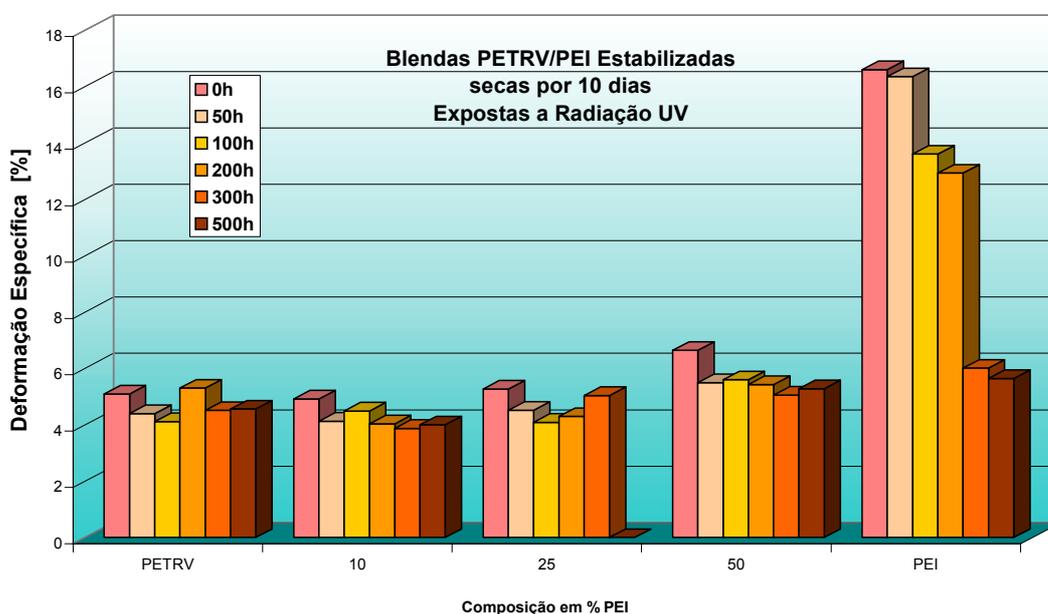
**Figura 4.76:** Deformação Específica para blendas S80/PEI secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 0, 50, 100, 200h, 300 e 500h.



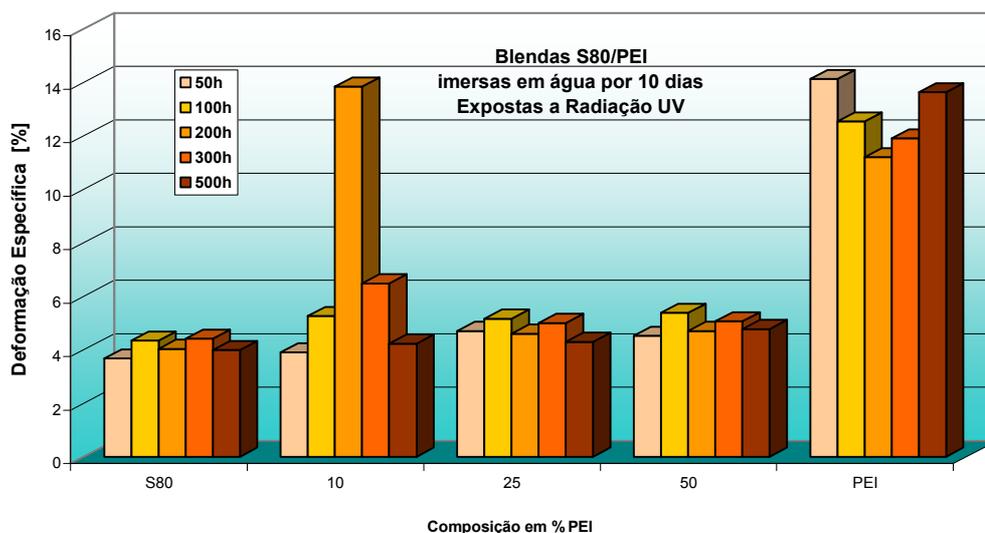
**Figura 4.77:** Deformação Específica para blendas S80/PEI estabilizadas secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.



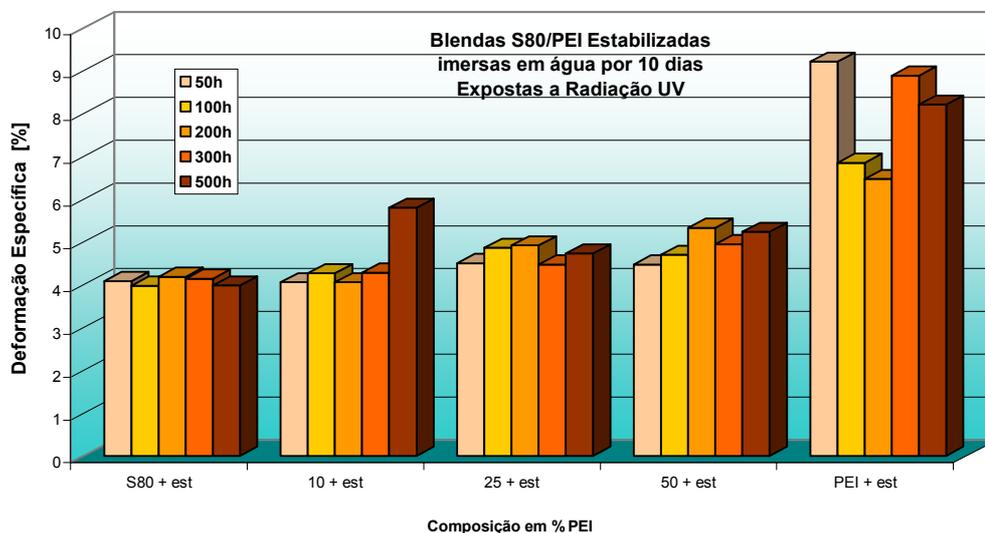
**Figura 4.78:** Deformação Específica para blendas PETRI/PEI estabilizadas secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 0, 50, 100, 200h, 300 e 500h.



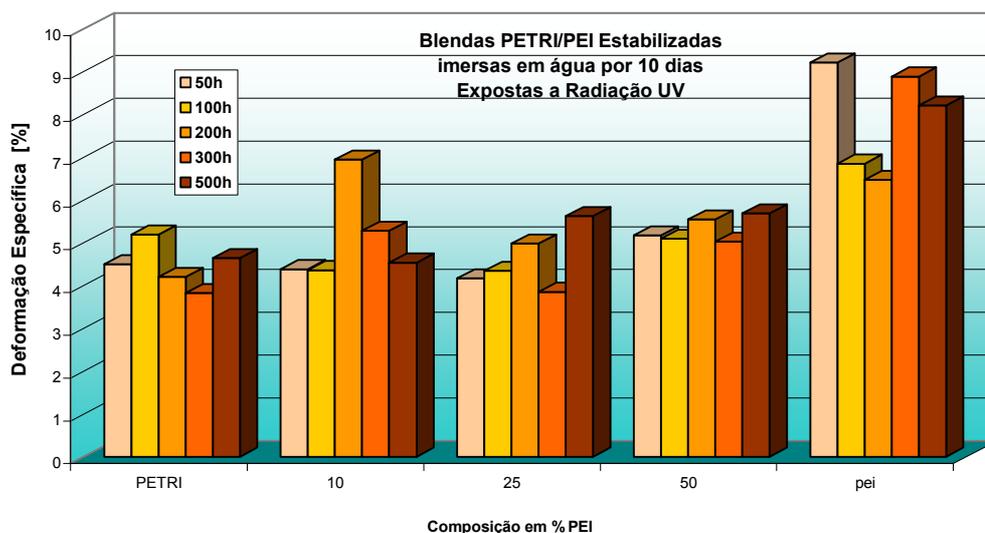
**Figura 4.79:** Deformação Específica para blendas PETRV/PEI estabilizadas secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 0, 50, 100, 200h, 300 e 500h.



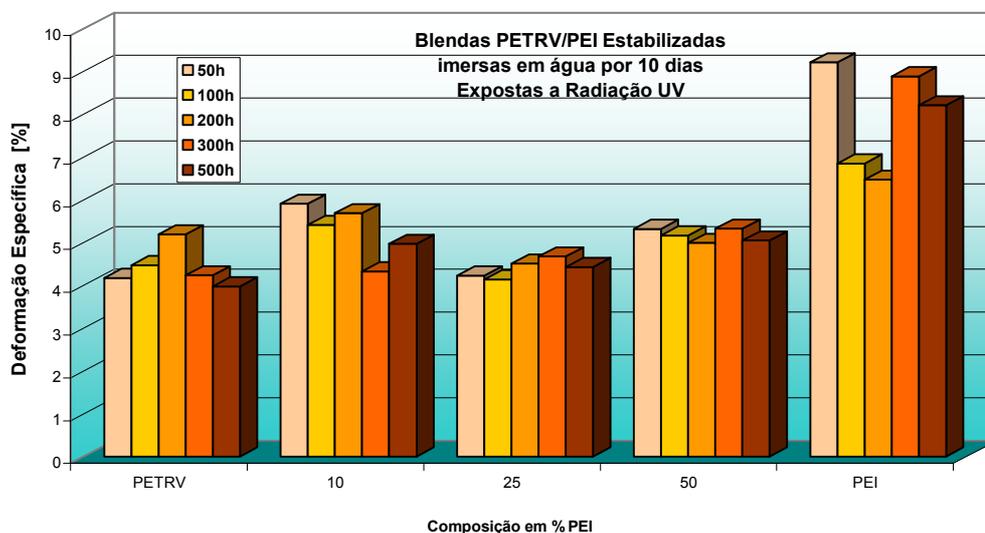
**Figura 4.80:** Deformação Específica para blendas S80/PEI imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.



**Figura 4.81:** Deformação Específica para blendas S80/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.



**Figura 4.82:** Deformação Específica para blendas PETRI/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h

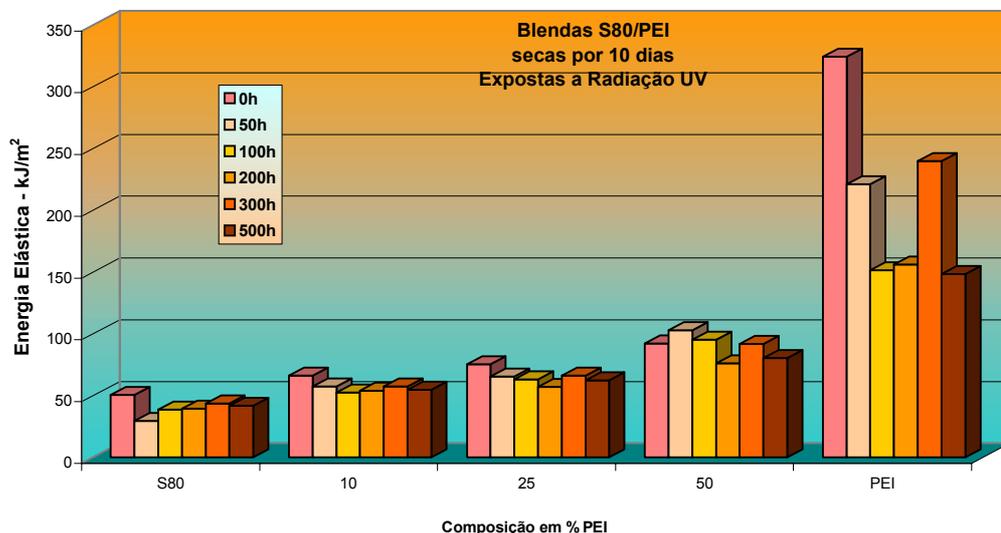


**Figura 4.83:** Deformação Específica para blendas PETRV/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h

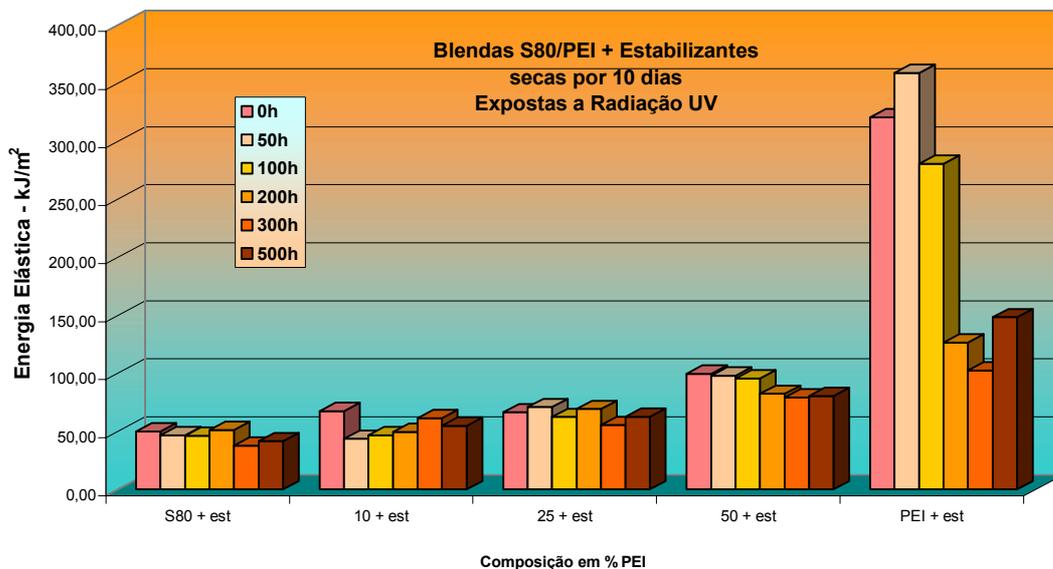
De acordo com os resultados, podemos verificar que:

- A) Independente do tipo de PET empregado, do tempo de radiação da condição seco ou após imersão em água, observa-se que a deformação específica na ruptura tem uma tendência contínua de crescimento com aumento do conteúdo de PEI na mistura somente a partir de 25%.
  
- B) Em todos grupos de PET e Blendas e condição seco, incluindo a PEI pura, observa-se que até 100h de exposição sob radiação UV há uma ligeira tendência à diminuição deformação específica e a partir de 200h uma tendência ao aceleração desta diminuição. Entretanto, para as amostras que foram imersas em água observa-se uma tendência a diminuição nas primeiras 100h seguido de um aumento até 300h e posteriormente diminuição até 500h, porém os valores obtidos mantêm-se ligeiramente superiores àqueles na condição seco.

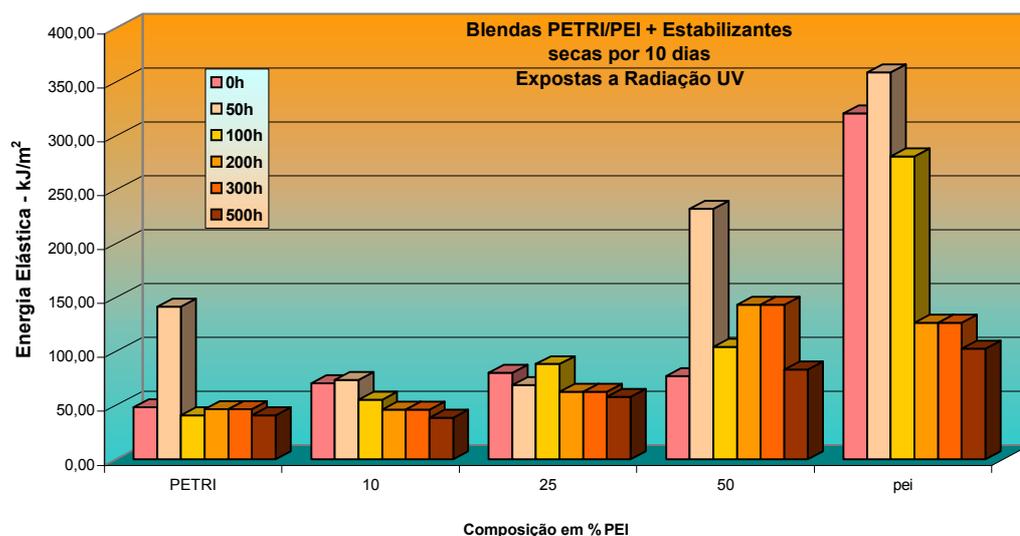
### 4.4.2.3 - Energia na Ruptura Envelhecimento sob ação de Radiação Ultravioleta



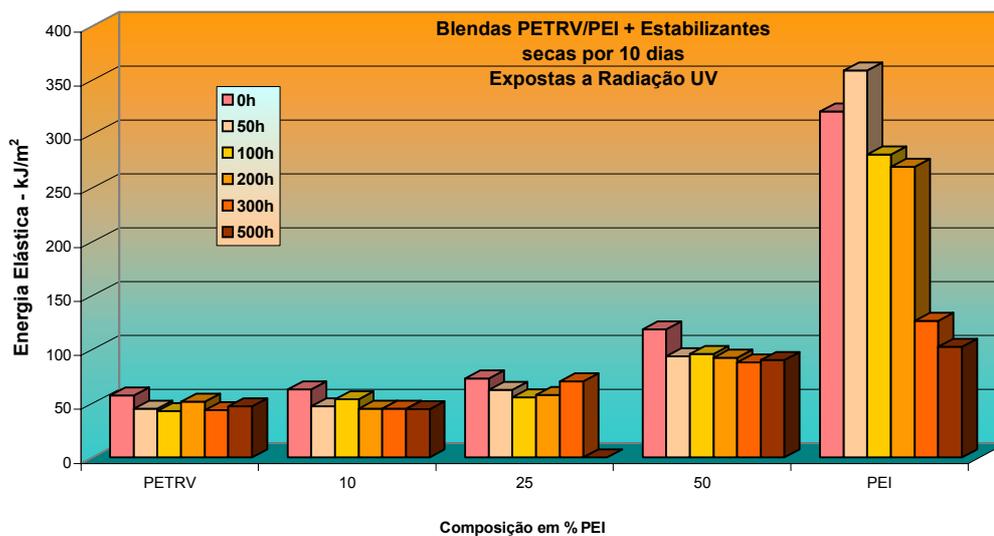
**Figura 4.84:** Energia elástica para blendas S80/PEI secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h.



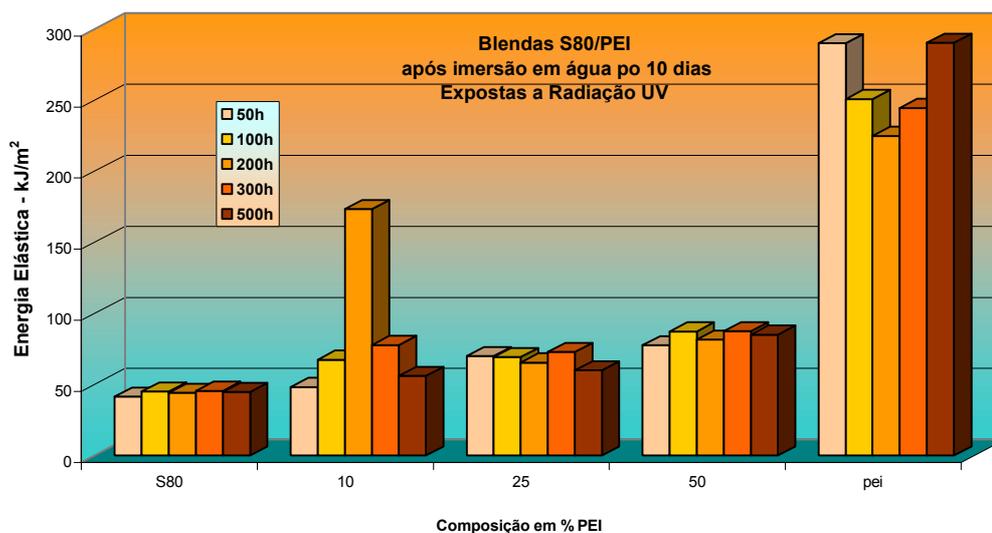
**Figura 4.85:** Energia elástica para blendas S80/PEI estabilizadas secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h



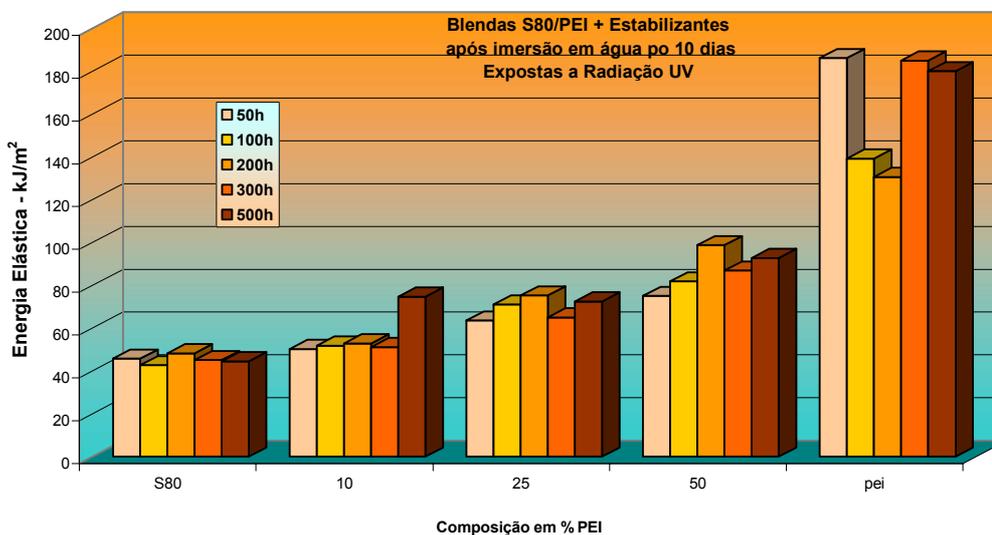
**Figura 4.86:** Energia elástica para blendas PETRI/PEI estabilizadas secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h



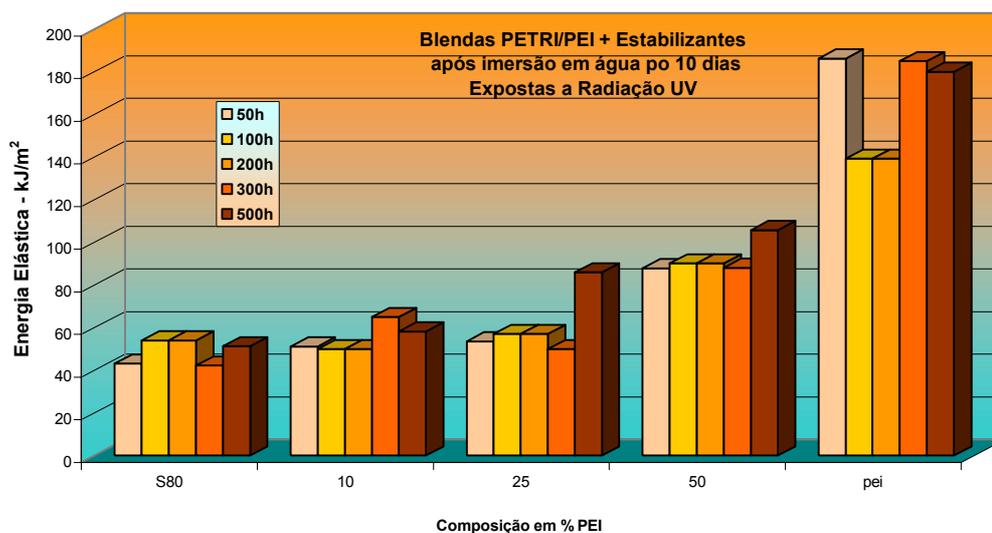
**Figura 4.87:** Energia elástica para blendas PETRV/PEI estabilizadas secas por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h



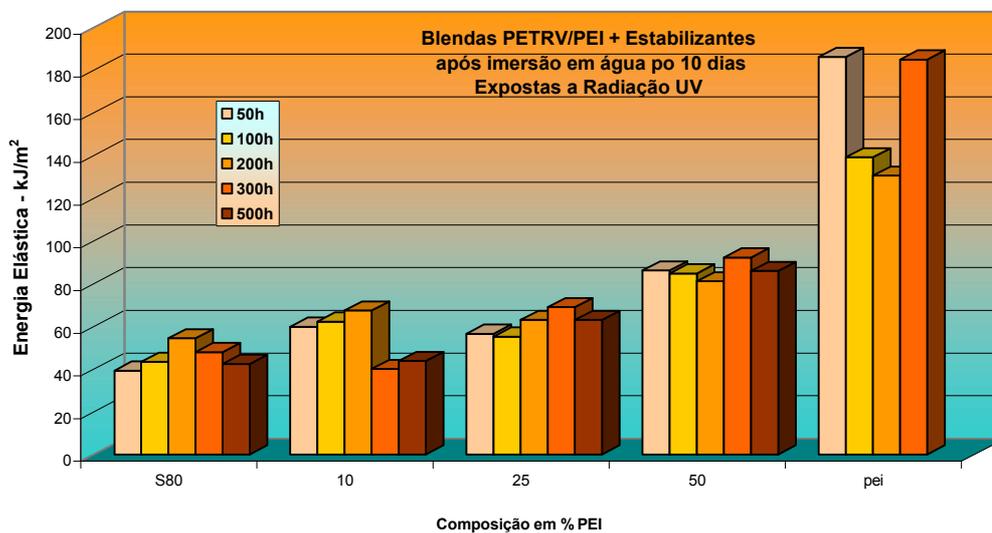
**Figura 4.88:** Energia elástica para blendas S80/PEI imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h



**Figura 4.89:** Energia elástica para blendas S80/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h



**Figura 4.90:** Energia elástica para blendas PETRI/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h



**Figura 4.91:** Energia elástica para blendas PETRV/PEI estabilizadas imersas em água destilada por 10 dias e posteriormente expostas à radiação UV por 50, 100, 200h, 300 e 500h

De acordo com os resultados, podemos verificar que:

- A) Independente do tipo de PET empregado, do tempo de radiação da condição seco ou após imersão em água, observa-se que a energia elástica tem uma tendência contínua de crescimento com aumento do conteúdo de PEI na mistura.
- B) Considerando os grupos de materiais na condição seca a partir da composição contendo 25% de PEI observa-se uma tendência cada vez mais acentuada na diminuição da energia elástica em função ao tempo de exposição com o aumento da composição de PEI. No entanto quando consideramos a condição de imersão o que se observa é a tendência ao aumento da energia a partir das 200h de exposição para as blendas com conteúdo de PEI igual ou superior a 25%.
- C) Considerando os grupo de materiais e independentemente da condição seco ou imerso, a partir do PET puro até a concentração de 25% o que se observa é uma tendência a constância ou ligeiro aumento da energia elástica em função do tempo de exposição à radiação UV.

Com base no conjunto de observações acima apresentados é possível sugerir duas hipóteses correlacionando morfologia e degradação sob radiação UV.

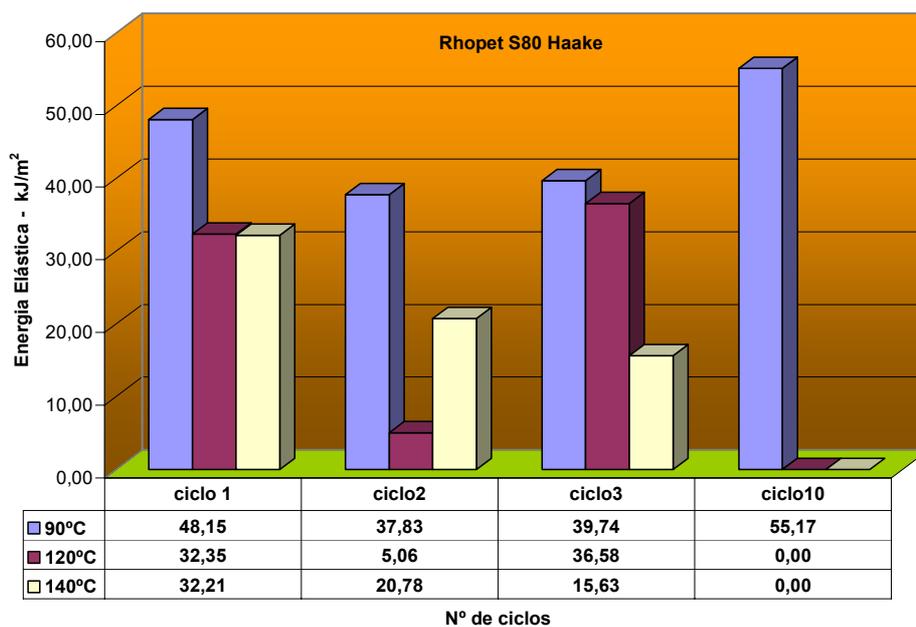
- 1) Provavelmente a diminuição inicial na propriedade mecânica observado nas 100 primeiras horas de exposição, dependendo da condição química inicial do PET poderia ser associada ao mecanismo de quebra de cadeias. A posterior recuperação da propriedade poderia ser associado a um mecanismo de recombinação dos radicais formado até um período de 300h de exposição, e finalmente a diminuição observada após 500h de exposição a efetiva e irreversível decomposição da matriz polimérica.

2) A diminuição na energia elástica observada no grupo de materiais com composições ricas em PEI na presença de estabilizantes sugere que o tipo de aditivos utilizados (Tinuvin® 1577, Irganox® 1010 e Irgafos® 168), parece ser adequado apenas a proteção da fase rica em PET. Este é um tema que poderia num trabalho futuro ser melhor explorado variando-se o tipo e o conteúdo de aditivo em função da composição das blendas e do tempo de exposição da radiação.

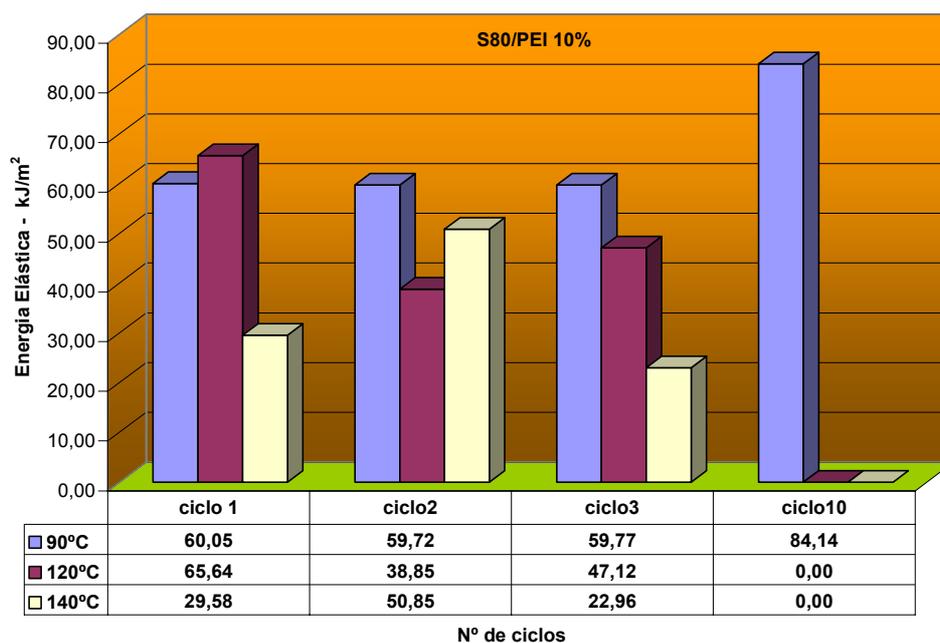
#### 4.4.3 – Estudo do Efeito da Ciclagem Térmica.

Com base nos resultados mecânicos apresentados no item precedente na condição de envelhecimento sob UV, é possível verificar-se que a energia elástica, em polímeros vítreos, é uma medida de propriedade mecânica intimamente relacionada com o processo de degradação. Neste sentido serão apresentados a seguir os dados relativos à energia elástica para os grupos de materiais estudados em função do número de ciclos térmicos de envelhecimento

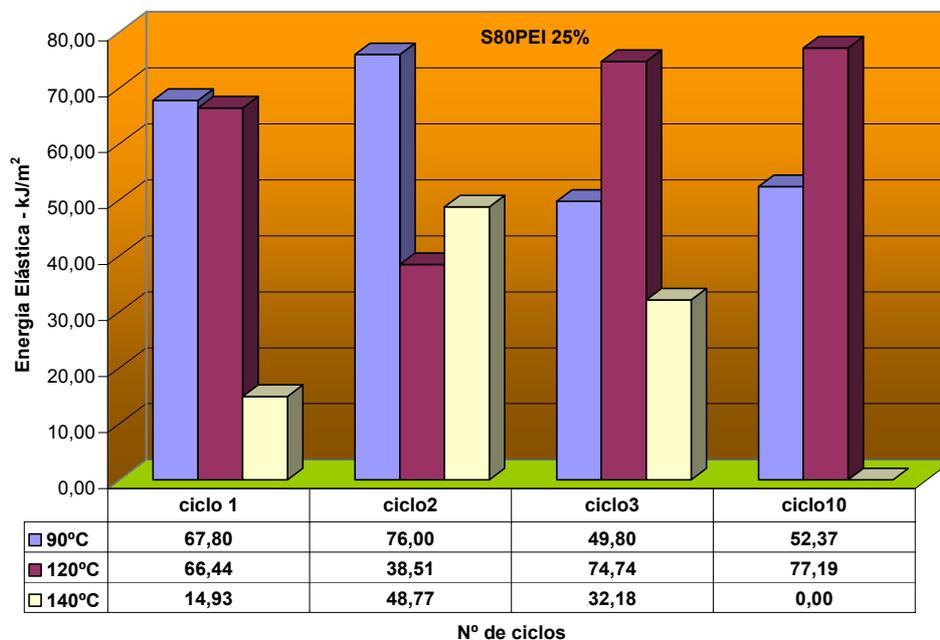
##### 4.4.3.1 - Energia na Ruptura Ciclagem Térmica



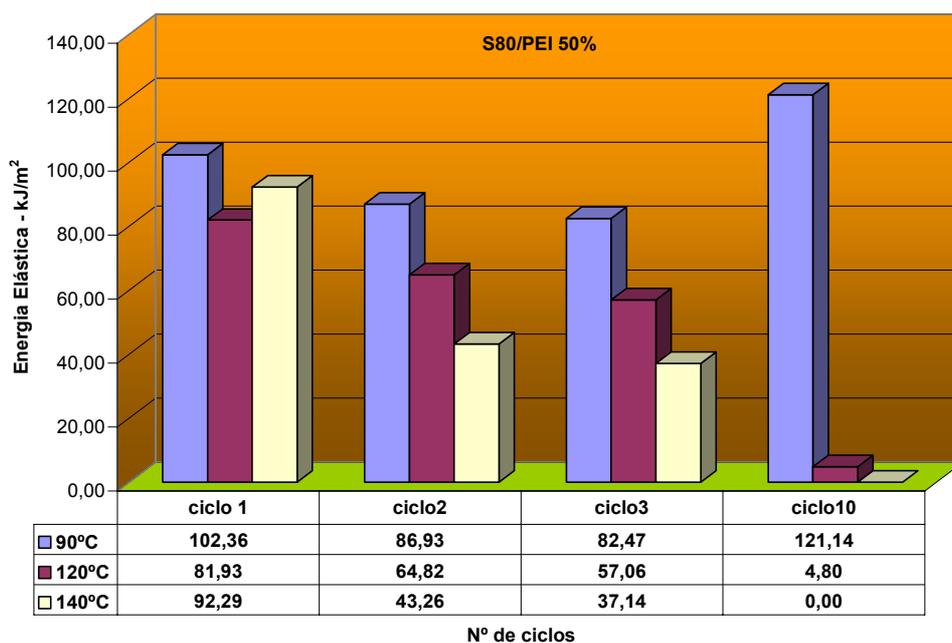
**Figura 4.92:** Energia elástica para Rhopet S80 seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.



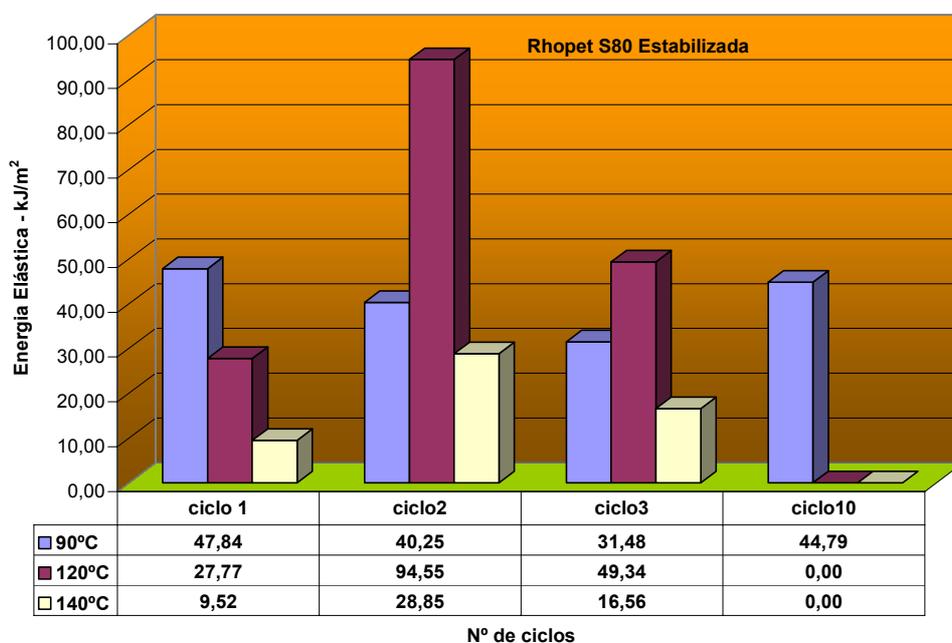
**Figura 4.93:** Energia elástica para a blenda S80/PEI 10% seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.



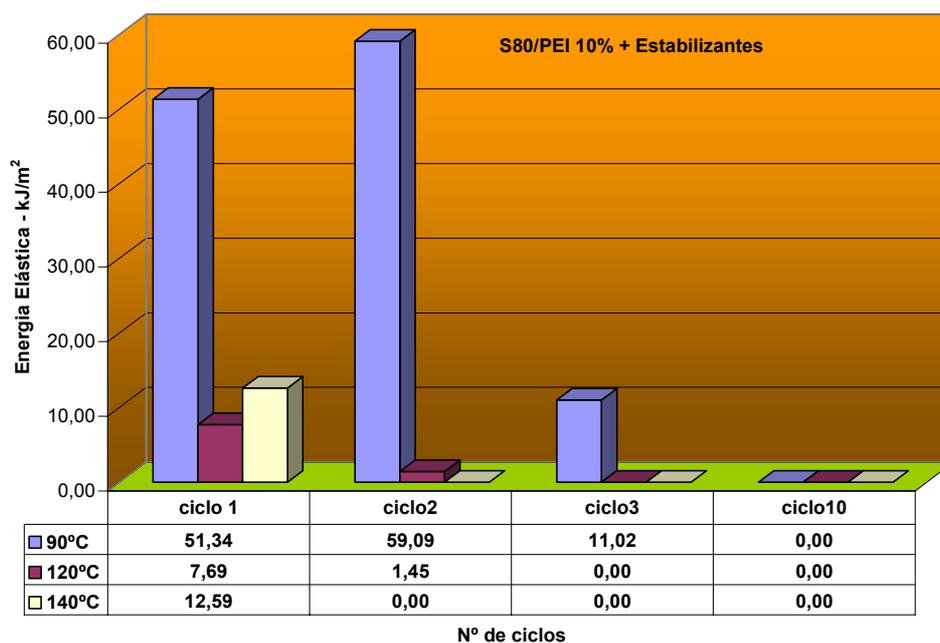
**Figura 4.94:** Energia elástica para a blenda S80/PEI 25% seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.



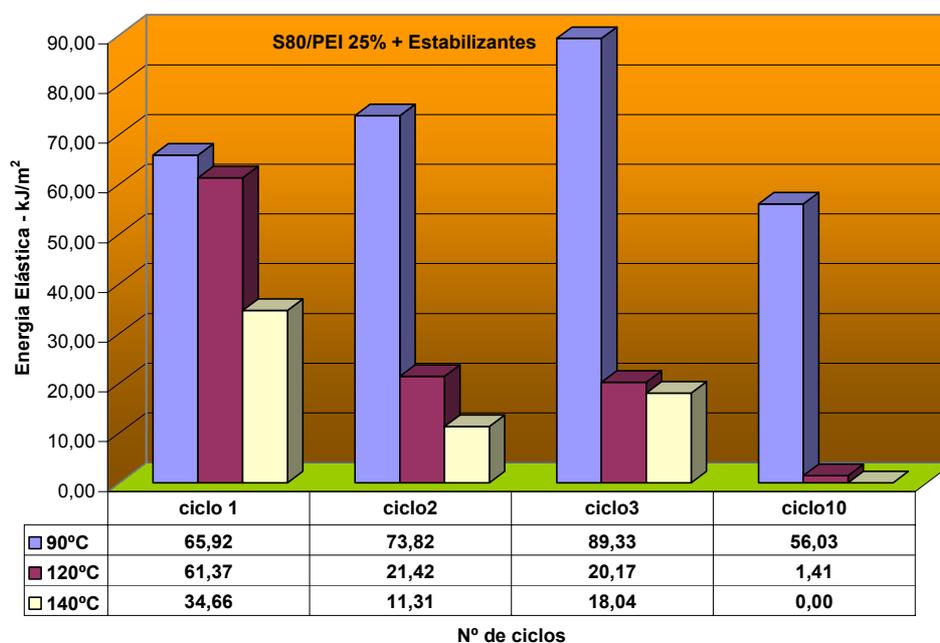
**Figura 4.95:** Energia elástica para a blenda S80/PEI 50% seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.



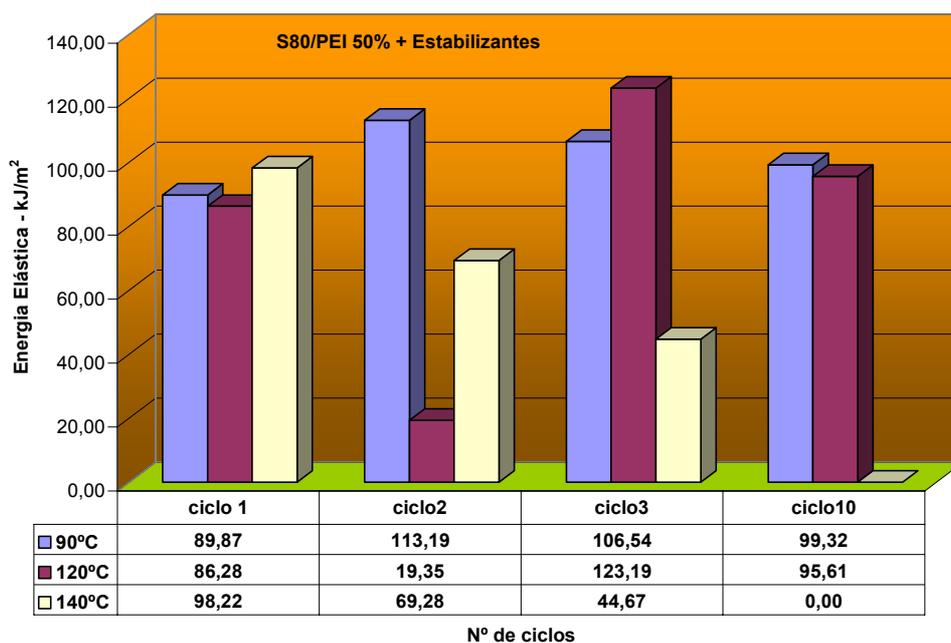
**Figura 4.96:** Energia elástica para a Rhopet S80 estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.



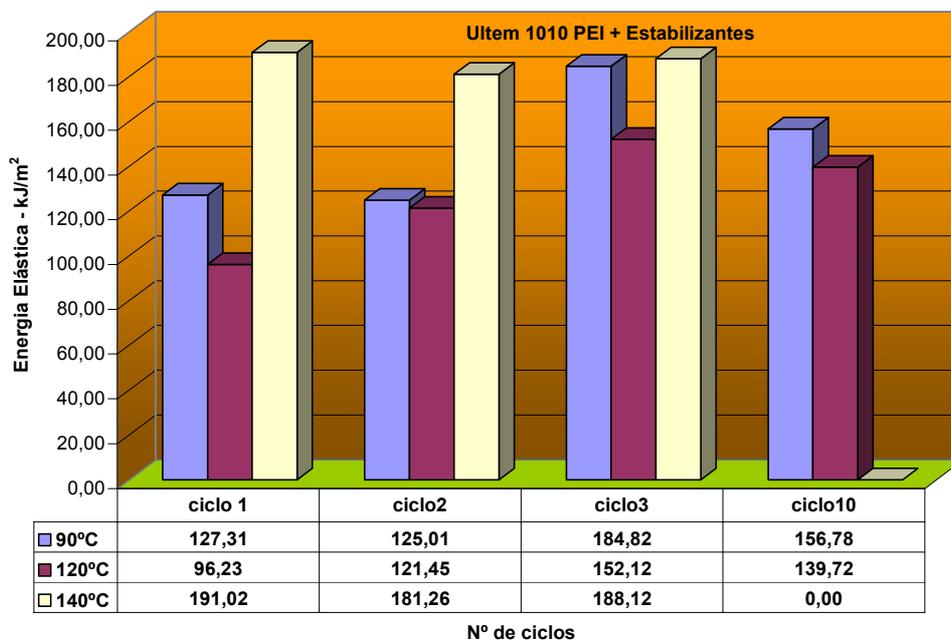
**Figura 4.97:** Energia elástica para a blenda S80/PEI 10% estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.



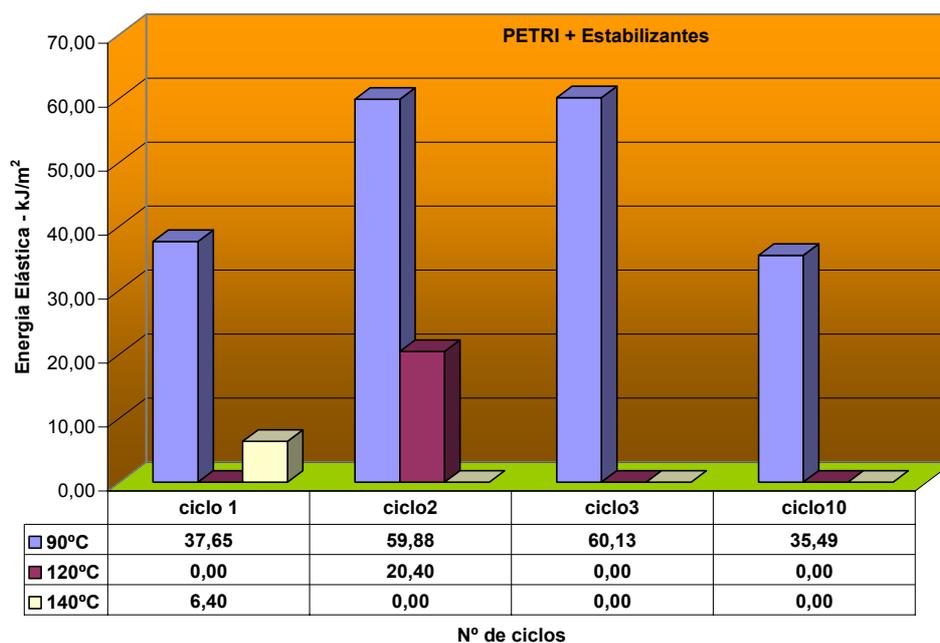
**Figura 4.98:** Energia elástica para a blenda S80/PEI 25% estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.



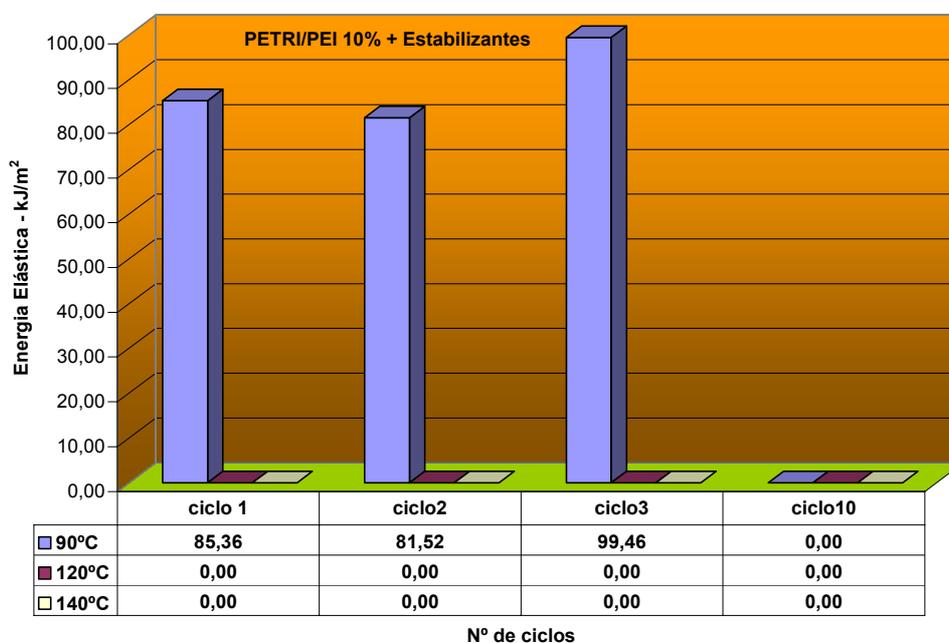
**Figura 4.99:** Energia elástica para a blenda S80/PEI 50% estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.



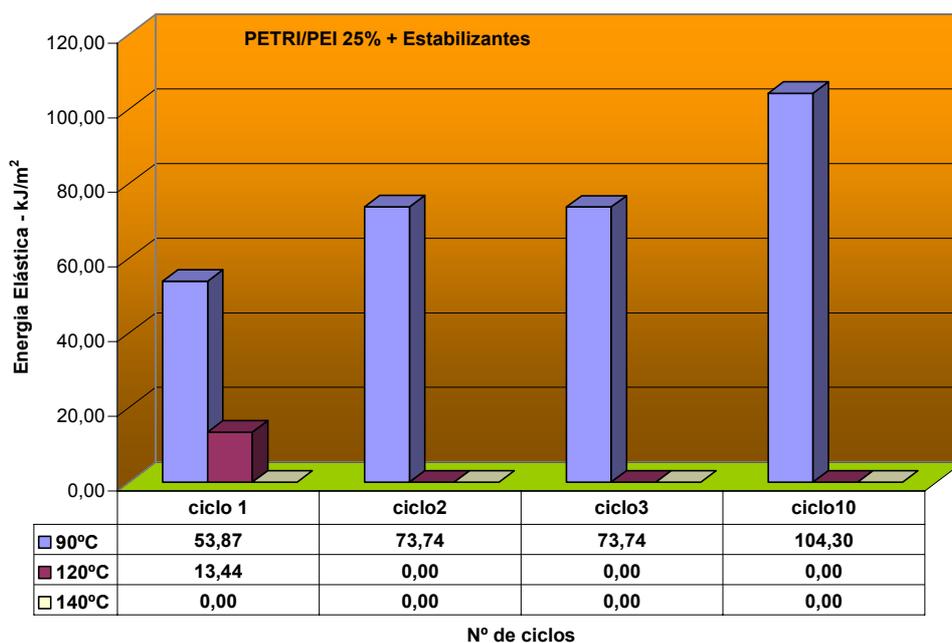
**Figura 4.100:** Energia elástica para Ultem 1010 PEI estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.



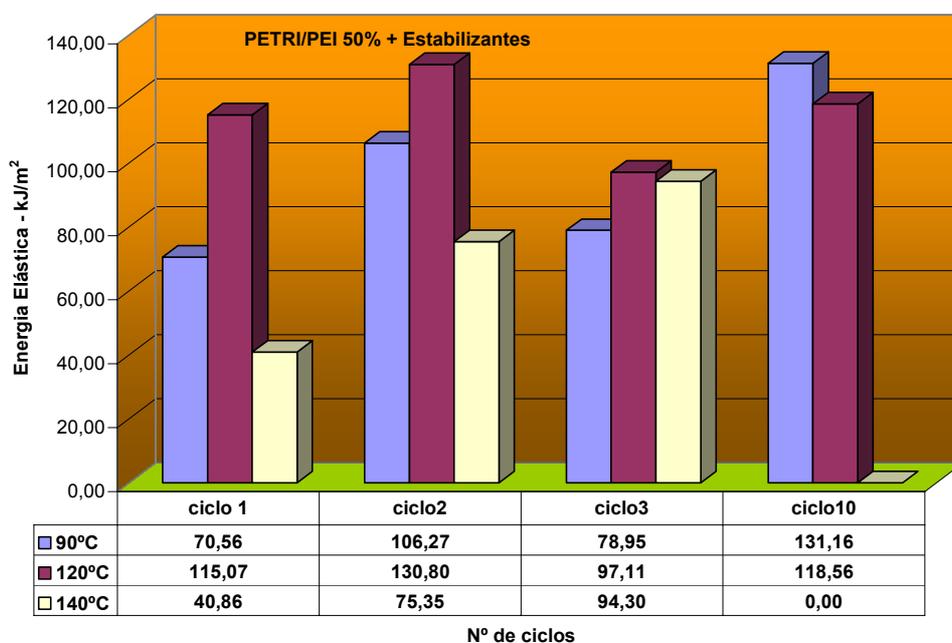
**Figura 4.101:** Energia elástica para a PETRI estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.



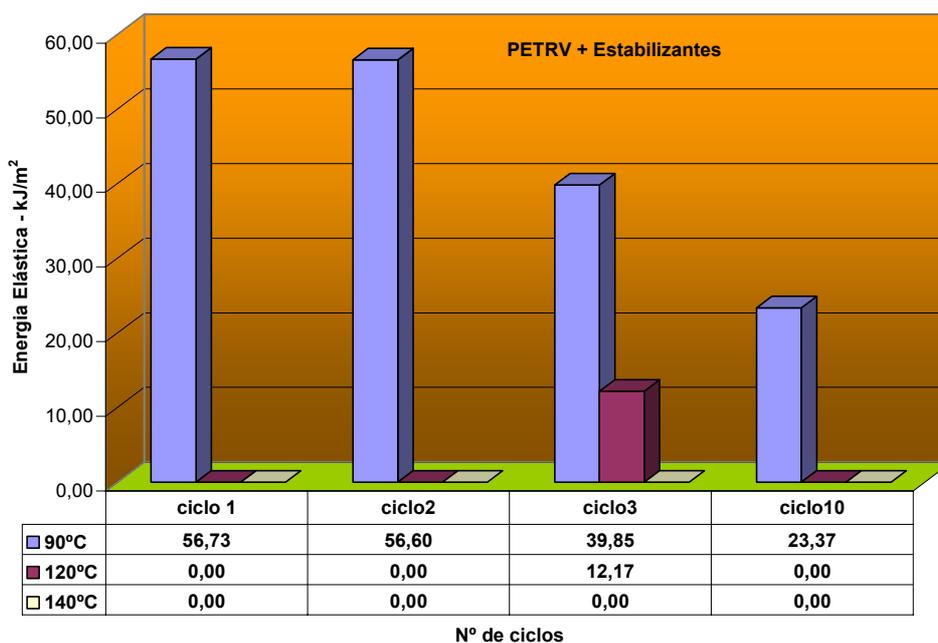
**Figura 4.102:** Energia elástica para a blenda PETRI/PEI 10 % estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C



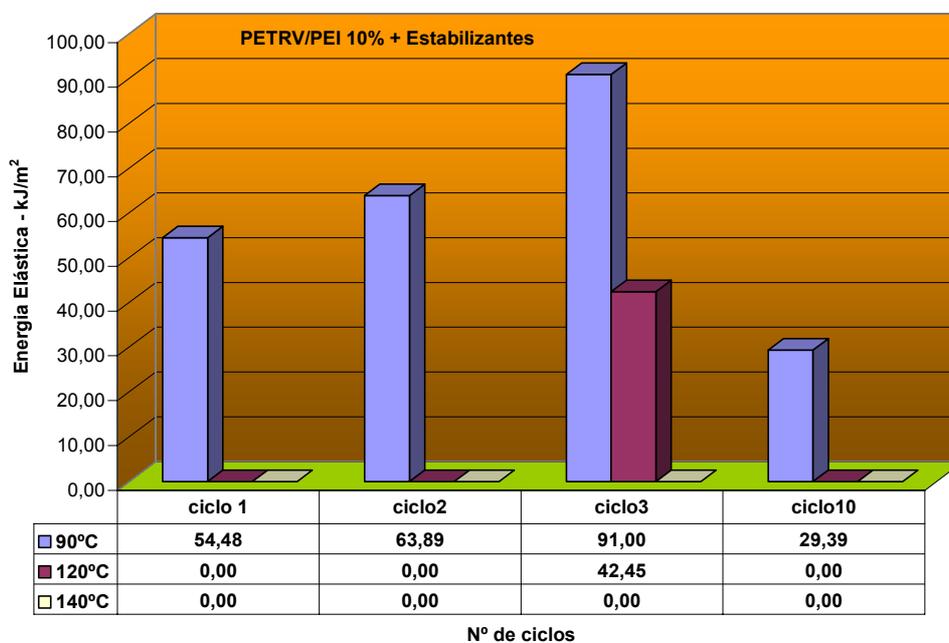
**Figura 4.103:** Energia elástica para a blenda PETRI/PEI 25 % estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C



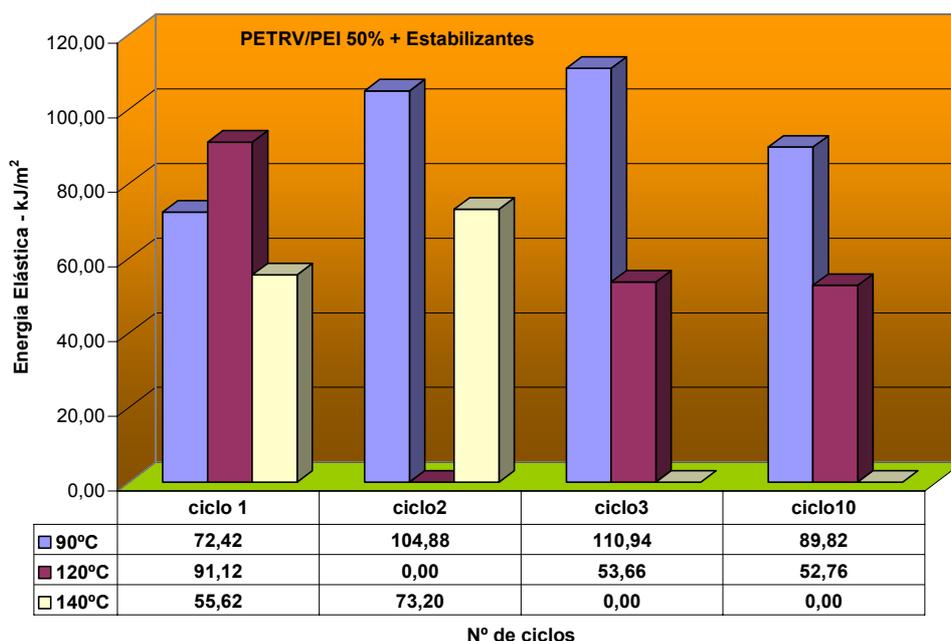
**Figura 4.104:** Energia elástica para a blenda PETRI/PEI 25 % estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C



**Figura 4.105:** Energia elástica para PETRV estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C



**Figura 4.106:** Energia elástica para a blenda PETRV/PEI 10 % estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C



**Figura 4.107:** Energia elástica para a blenda PETRV/PEI 50 % estabilizada seca por 10 dias e posteriormente ciclada termicamente a 90°C, 120°C e 140°C.

A partir do conjunto de resultados acima apresentados as seguintes observações podem ser efetuadas:

- A) Dependendo da temperatura de ensaio de ciclo térmico a composição passa a ser um fator importante. O TT acima de 90°C (acima da Tg) na presença de PEI com concentração maior que 25% elimina as tensões congeladas durante o processamento, sem que ocorra a cristalização do PET. O resultado mecânico é melhor que aquele da matriz não tratada na mesma composição.
- B) Com o aumento do tempo de TT durante o ciclo na temperatura de 90°C, o envelhecimento físico do PET ocorre sem cristalização e conseqüentemente observa-se, de uma forma geral, uma melhoria significativa na resposta mecânica.

- C) Considerando a temperatura de 120°C, com exceção do grupo envolvendo PETRI, independente da composição dos grupos analisados ainda é mantido um valor de energia maior que zero até o terceiro ciclo de tratamento. Cabe assinalar que a temperatura de 120°C que corresponde a temperatura de início de cristalização do PET.
- D) Para temperaturas de 90 e 120°C, as amostras que contêm estabilizantes fornecem valores de energia superiores àqueles obtidos para as amostras sem estabilizantes. Este fato sugere que não havendo cristalização do PET os aditivos de proteção à degradação termooxidativa (Irganox1010/Irgafos168) estariam atuando de forma sinérgica.

Com base no conjunto de observações acima apresentadas é possível sugerir duas hipóteses correlacionando morfologia e envelhecimento sob ciclagem térmica.

- 1) Independentemente do conteúdo de PEI a condição de tratamento térmico a 90°C permite em função do tempo de tratamento um contínuo relaxamento de tensões melhorando a resposta mecânica do material.
- 2) Considerando uma relação custo benefício para um possível reaproveitamento do PET reciclado, como blendas deste material com um conteúdo de 25% de PEI submetidas, após processamento, a um tratamento térmico a 90°C por um período mínimo de 3 dias, resultaram em materiais com um desempenho mecânico bastante aceitável para possíveis aplicações tecnológicas. Apenas como informação cabe assinalar neste ponto que a polieterimida pura fornece um valor de resistência ao impacto Izod sem entalhe a 23°C, segundo a norma ASTM D 4812 de 1335J/m. As amostras de blendas com conteúdo de PEI

de 25% e PEI pura utilizadas no presente projeto, considerando a largura dos corpos de prova de 2,35mm resultaram em valores de energia elástica em função do tipo de tratamento conforme mostrado na Tabela 4.19.

**Tabela 4.19:** Valores de energia elástica em função do tipo de tratamento.

Amostra	Energia Elástica J/m			
	Original	UV 500h 4,1anos no ambiente	Ciclo 3 3 dias 90°C	Ciclo 10 17 dias 90°C
S80 + estab	119	98	74	105
PETRI + estab	113	96	141	83
PETRV + estab	134	102	94	55
S80/PEI 25% + estab	177	147	210	131
PETRI/PEI 25%+ estab	188	136	173	245
PETRV/PEI 25%+ estab	172	-	-	-
PEI + estab	1127	348	434	368

Embora as energias apresentadas acima na tabela foram obtidas da integração da curva de tensão deformação na região elástica, do ensaio mecânico realizado a uma velocidade de 5mm/min, são valores representativos da energia total necessária para ruptura destes materiais vítreos. Neste sentido numericamente podem ser comparadas ao valor de referência de 1323J/m fornecido para PEI via ensaio de impacto Izod em corpo de prova sem entalhe [13].

Os resultados obtidos para a blenda com conteúdo de 25% em PEI, de fato, quando comparados às amostras de PET puro, evidenciam o ganho significativo no valor da energia elástica. Tendo em conta que esta energia como calculada através da curva de tensão deformação fornece a tenacidade do material, os resultados alcançados neste trabalho de tese mostram a potencialidade de uma possível aplicação desta blenda na produção de peças, cujo interesse é garantir uma boa resistência ao impacto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - UTRACKI, L. A. - "Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology", Munich; Vienna; New York; Hanser Publishers, Oxford University Press, 1989
- 2 - CARVALHO, J. W. C. - "Blendas poliméricas", Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros - Rio de Janeiro -RJ; v. 1, p. 380-381, 30 out./02 nov. 1995.
- 3 - BARROS, A. F. - "Estudo sobre a blenda LDPE (virgem) / HDPE (reciclado): Efeito do tipo de misturador e do tempo de mistura nas propriedades mecânicas, térmicas e no processo de degradação oxidativa", Dissertação de Mestrado, DEMa-UFSCar, 1998.
- 4 - BILLMEYER, F. W. Jr. - "Textbook of polymer science", New York, 3<sup>th</sup> ed, Jonh Wiley & Sonc, Inc., 1984.
- 5 - NASCIMENTO, C. R.; PACHECO, E. B. A. V.; DIAS, M. L. - "Reciclagem de garrafas de PET", Revista Química Industrial, n. 706/707, p. 14-21, 1996.
- 6 - Resina PET - Manual Técnico – RHOPET – Ed. n°1- Rhodia-Ster Ltda.
- 7 - Balanço RhodiaSter2003 –  
[http://www.rhodiaster.com.br/info\\_financeiras/balanco.htm](http://www.rhodiaster.com.br/info_financeiras/balanco.htm)

- 8 – FAIRBANKS, M. – “Consumo retraído não intimida as expansões”,  
Plástico Moderno – nº340 – p. 34-40, Fevereiro, 2003.
- 9 – NOTÍCIAS – “Cai o consumo de PET, mas reciclagem sobe.”  
Plástico Moderno – nº350 – p. 34-36, Dezembro, 2003
- 10 – SINO, M.A. – “Reciclagem – PET abre o leque para novos usos.”  
Plástico Moderno – nº342 – p. 8-20, Abril, 2003
- 11 - SERFATY, W. – “Polyimides Synthesis characterization and applications”,  
vol. I, edited by K. L. Mittal, Plenum, New York 1984.
- 12 – SILVA, G. A. – “Correlação entre Morfologia e Propriedades de Transporte  
de Diclorometano em Filmes de Poli(eterimida) (PEI)”, Dissertação de  
Mestrado, DQ-UFSCar, 1996.
- 13 – Catálogo GE Plastics ULTEM<sup>®</sup>, 1997.
- 14 - MARTÍNEZ, J. M.; EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZÁBAL, J. – “Miscibility of  
Poly(ether imide) and Poly(ethylene-terephthalate)”, *Journal of Applied  
Polymer Science*, v. 48, p. 935-937, 1993.
- 15 - JO, W. H.; LEE, M. R.; MIN, B. G.; LEE, M. S. - “Miscibility of Poly(ether  
imide) Poly(ethylene-terephthalate) Blends”, Polymer Bulletin, v. 33, p. 113-  
118, 1994.

- 16 – CHEN, H. L. – “Miscibility and Crystallization Behavior of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ether imide) Blends”, Macromolecules, v. 28, p. 2845-2851, 1995.
- 17 - CHEN, H.-L.; HWANG, J.C.; CHEN C.-C. – “Multiple Melting and Crystal Annealing of Poly(ethylene terephthalate) in its Blends with Poly(ether imide)”, Polymer, v. 37, n. 24, p. 5461-5467, 1996.
- 18 - MARTÍNEZ, J. M.; EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZÁBAL, J. – “Miscibility Level and Properties of Polymer(ether imide)/Poly(ethylene terephthalate) Blends”, Journal of Applied Polymer Science, v. 62, p 385-391, 1996.
- 19 - YANG, W-C. O.; CHEN, H.-L.; HWANG, J.C.; CHIA-CHEN, C. - “Analysis of two-stage crystallization kinetics for poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends.” Polymer, v. 38, n°16, p. 4097-4101 (1997).
- 20 - JANG, J.; SIM, K. - “Spectroscopic studies of the crystallization behaviour in poly(ether imide)/poly(ethylene terephthalate) blends.”, Polymer, v. 38, n°16, p. 4043-4048 (1997).
- 21 – CHEN, H.-L; HSIAO, M.-S. – “Morphological structure induced by combined crystallization and liquid-liquid demixing in poly(ethylene terephthalate)/polyetherimide) blends.” Macromolecules, v. 31, p. 6579-6584, 1998.
- 22 - CHEN, H.-L; HWANG, J.C.; YANG, J.-M.; WANG, R.-C. – “Simultaneous liquid-liquid demixing and crystallization and its effect on the spherulite

- growth in poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends.” *Polymer*, v. 49, n°.26, p. 6983-6989, 1998.
- 23 - FONT, J.; Muntasell, J.; CESARI, E – “Binary mixtures of semicrystalline/noncrystalline polymers formed by ball milling.”, Materials Research Bulletin, vol. 34, n°.14/15, 2221-2230, 1999.
- 24 - BARROS, A. F.; RUVOLO FILHO, A. C– “Correlation between thermal properties and conformation changes in PET blends”. 1<sup>st</sup> International Conference on Polymer - *Modification, Degradation and Stabilisation - MoDeSt 2000* – Palermo - Italy – 03 Set. 2000. Publicado na revista Polymer Degradation and Stability, v.73, p. 467-470, 2001.
- 25 - LEE, J. K.;CHOI, W. S.; KWON, Y. K.; LEE, K. H. – “Liquid-liquid phase separation and crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blend.”, Polymer, 43, 2827-2833, 2002.
- 26 – TEIXEIRA, E. – “Correlações entre morfologia e propriedades de transporte e diclorometano no poli(tereftalato de etileno)(PET), no poli(éter imida)(PEI) e na blenda PET/PEI” - Dissertação de Mestrado DQ.UFSCar. 2002.
- 27 - EHRING, R.J. - “Plastics Recycling - Products and Processes”, Hanser Publishers, Verlag, Munich; Vienna; 1992.
- 28 - CARLSSON, D. J.; WILES, D. M. - “Degradation” Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, New York, 2 ed.; Jonh Wiley & Sons, Inc, v. 4, p. 630-696, 1986.

- 29 – RABELLO, M – “Aditivaco de Polímeros” - 1ª ed., Artiliber Editora Ltda., São Paulo, 2000.
- 30 – Catálogo Ciba - Irgafos 168
- 31 - Catálogo Ciba – Irganox 1010
- 32 – ELIAS, H.-G. – “An introduction to polymer science” – 1<sup>st</sup>. Ed., VCH Publischer, 1997.
- 33 – Catálogo Ciba - Tinuvin 1577
- 34 - TA Instruments - “Thermal Analysis Application Brief - Estimation of Polymer Lifetime by TGA Decomposition Kinetics” Thermal Analysis & Rheology CD-Rom, n. TA-125, (1998).
- 35 – ARII, T.; ICHIHARA, S.; NAKAGAWA, H.; FUJII, N. , Thermochemica Acta 319 (1998) 139-149.
- 36 - MACHADO, L. D. B. – “Calorimetria exploratória diferencial (DSC) aplicada ao estudo de polímeros.” Apostila do Curso de Caracterizaco de Polímeros 4º Congresso Brasileiro de Polímeros – Salvador - BA 28 Set - 02 Out 1997.
- 37 – BLAINE, R.L; LUNDGREN, C.J.; HARRIS, M.B. – “Oxidative Induction Time – A Review of DSC Experimental Effects”, Thermal Analysis & Rheology CD-Rom, n. TA-235, (1998).

- 38 - BLAINE, R.L; HARRIS, M.B. – “Oxidative Induction Time – A Review of DSC Experimental Effects”, Thermal Analysis & Rheology CD-Rom, n. TA-233, (1998).
- 39 - ABNT 10.027 NBR 9023 de Ago/1995.
- 40 - SPERLING, L. H. – “Introduction to physical polymer science”, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- 41 – CANEVAROLO Jr., S.V. – “Ciências dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros”. Artliber Editora, São Paulo, 2002.
- 42 - SOUZA, J. A - Apostila do curso de Caracterização de Polímeros Através de Técnicas Experimentais - Modulo I - Reometria capilar de polímeros - ABPol/DEMa - São Carlos - 1991.
- 43 - Notas de Tecnologia Aplicada - “Reologia de alta taxa de cisalhamento”- GEPlastics - n° 3, 1999.
- 44 - RAUWENDAAL, C. - “Polymer extrusion” Hanser Publishers, Munich; Vienna; New York, 1985.
- 45 - TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. - "Principles of polymer processing", John-Wiley & Sons, New York, 1979
- 46 - Manual do equipamento Reômetro de torque HAAKE.

- 47 - BRETAS, R.E.S; D'AVILA, M.A. – “Reologia de polímeros fundidos.”, Editora UFSCar, São Carlos, 2000.
- 48 - SCHRAMM, G. – “A practical approach to rheology and rheometry.”, Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, 1994.
- 49 - MORTON-JONES, D. H. - "Polymer Processing", Chapman & Hall, 1989
- 50 - SHAH, V. - "Handbook of plastics testing technology", John-Wiley & Sons, New York, 1984
- 51 – BASCHEK, G.; HARTWIG, G.; ZAHRADNIK, F. – “Effect of water absorption in polymer at low and high temperatures”, Polymer, 40, 3433-3441 (1999).
- 52 – TORRES, N.; ROBIN, J. J.; BOUTEVIN, B. – “Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding”, European polymer Journal, 36, 2075-2080 (2000).
- 53 – KINT, D. MUÑOZ-GUERRA, S. – “A review on the potencial biodegradability of poly(ethylene terephthalate)”- *Polymer International*, 48: 346-352 (1999).
- 54 – LAUNAY, A.; THOMINETTE, F.; VERDU, J. – “Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) – A steric exclusion chromatography study”, Polymer Degradation and Stability, 63, 385-389 (1999).

- 55 – SAMMON, C.; YARWOOD, J.; EVERALL, N. – “An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films”, Polymer Degradation and Stability, 67, 149-158 (2000).
- 56 – MERDAS, I.; VERDU, J.; THOMINETTE, F. – “Humid Aging of polyetherimide. I – Water sorption characteristic”, Journal Applied Polymer Science, 77, 1439-1445 (2000).
- 57 - MERDAS, I.; VERDU, J.; THOMINETTE, F. – “Humid Aging of polyetherimide. II – Consequences of water absorption on thermalmechanical properties”, Journal Applied Polymer Science, 77, 1445-1451 (2000).
- 58 - Reninger, F.; Pedrazzetti, E. - “Estabilização de componentes poliolefinicos destinados à indústria automobilística” 1º Simpósio Latino Americano de Polímeros Porlamar - Venezuela July, 1988; subsequente publicação pela Ciba-Geigy Química S.A - Div. Aditivos, Nov., 1991.
- 59 - ELIAS, H.-G. – “An introduction to plastics”, VCH – Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Alemanha), 1993.
- 60 – STEVENS, M. P. – “Polymer chemistry – an introduction”, 3th. Ed., Oxford University Press, Inc. New York, 1999.
- 61 – GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. – “Ensaio dos Materiais”, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, Rio de Janeiro – RJ, 2000.

- 62 – AKLONIS, J. J. – “Mechanical properties of polymer”, Journal of Chemical Education, V.58, n° 11, 892-897, (1981).
- 63 – WARD, I. M.; HADLEY, D. W. – “An introduction to mechanical properties of solid polymers.”, John Wiley & Sons Ltd., Chinchester, 1998.
- 64 - IÑIGUEZ, C.G.; MICHEL, E.; GONZÁLEZ-ROMERO, V.M.; GONZÁLEZ-NUÑEZ, R. – “Morphological stability of postconsumer PET/HDPE blends”. Polymer Bulletin, 45, 295-302, 2000.
- 65 – GUERRERO, C.; LOZANO, T.; GONZÁLEZ, V.; ARROYO, E. – “Properties and morphology of poly(ethylene terephthalate) and high-density polyethylene blends.” Journal of Applied Polymer Science, v. 82, 1382-1390, 2001.
- 66 – KIM, D.-H.; PARK, K.-Y.; KIM, J.-Y.; SUH, K.-D. – “Improved compatibility of high-density polyethylene/poly(ethylene terephthalate) blend by the use of blocked isocyanate group.” Journal of Applied Polymer Science, v. 78, 1017-1024, 2000.
- 67 - RUVOLO-FILHO, A.; CARVALHO, G. M. – “Correlation between crystallinity, sorption properties, and some infrared bands in the spectra of Poly(ethylene terephthalate)”, Journal of Macromolecular Science – Physics, B35(2), 255-264, (1996).
- 68 – FRIED, J, R, – “Polymer Science and technology”, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1995.

- 69 – GE Engineering Thermoplastics - Design Guide – “Mechanical Properties”, GE Plastics, 2.9-2.23 (1999).
- 70 – CARVALHO, G. M. – “Correlação entre comportamento térmico, espessura, propriedades de transporte e a morfologia em filmes de poli(etileno tereftalato)”, Tese de Doutorado, DQ-UFSCar, 1999.
- 71 – LIN, S.-B.; KOENIG, J.L. – “Spectroscopic characterization of the rotational conformations in the disordered phase of poly(ethylene terephthalate).” Journal of Polymer Science Physics Edition, v. 20, 2277-2295, 1982.
- 72 - RUVOLO-FILHO, A.; CARVALHO, G. M. – “The mesomorphic phase structure in PET films: A conformacional analisys”, Journal Macromolecular Science – Part B: Physics, B38(3), 305-320, 1999.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - UTRACKI, L. A. - "Polymer alloys and blends: thermodynamics and rheology", Munich; Vienna; New York; Hanser Publishers, Oxford University Press, 1989
- 2 - CARVALHO, J. W. C. - "Blendas poliméricas", Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros - Rio de Janeiro -RJ; v. 1, p. 380-381, 30 out./02 nov. 1995.
- 3 - BARROS, A. F. - "Estudo sobre a blenda LDPE (virgem) / HDPE (reciclado): Efeito do tipo de misturador e do tempo de mistura nas propriedades mecânicas, térmicas e no processo de degradação oxidativa", Dissertação de Mestrado, DEMa-UFSCar, 1998.
- 4 - BILLMEYER, F. W. Jr. - "Textbook of polymer science", New York, 3<sup>th</sup> ed, Jonh Wiley & Sonc, Inc., 1984.
- 5 - NASCIMENTO, C. R.; PACHECO, E. B. A. V.; DIAS, M. L. - "Reciclagem de garrafas de PET", Revista Química Industrial, n. 706/707, p. 14-21, 1996.
- 6 - Resina PET - Manual Técnico – RHOPET – Ed. n°1- Rhodia-Ster Ltda.
- 7 - Balanço RhodiaSter2003 –  
[http://www.rhodiaster.com.br/info\\_financeiras/balanco.htm](http://www.rhodiaster.com.br/info_financeiras/balanco.htm)

- 8 – FAIRBANKS, M. – “Consumo retraído não intimida as expansões”,  
Plástico Moderno – nº340 – p. 34-40, Fevereiro, 2003.
- 9 – NOTÍCIAS – “Cai o consumo de PET, mas reciclagem sobe.”  
Plástico Moderno – nº350 – p. 34-36, Dezembro, 2003
- 10 – SINO, M.A. – “Reciclagem – PET abre o leque para novos usos.”  
Plástico Moderno – nº342 – p. 8-20, Abril, 2003
- 11 - SERFATY, W. – “Polyimides Synthesis characterization and applications”,  
vol. I, edited by K. L. Mittal, Plenum, New York 1984.
- 12 – SILVA, G. A. – “Correlação entre Morfologia e Propriedades de Transporte  
de Diclorometano em Filmes de Poli(eterimida) (PEI)”, Dissertação de  
Mestrado, DQ-UFSCar, 1996.
- 13 – Catálogo GE Plastics ULTEM<sup>®</sup>, 1997.
- 14 - MARTÍNEZ, J. M.; EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZÁBAL, J. – “Miscibility of  
Poly(ether imide) and Poly(ethylene-terephthalate)”, *Journal of Applied  
Polymer Science*, v. 48, p. 935-937, 1993.
- 15 - JO, W. H.; LEE, M. R.; MIN, B. G.; LEE, M. S. - “Miscibility of Poly(ether  
imide) Poly(ethylene-terephthalate) Blends”, Polymer Bulletin, v. 33, p. 113-  
118, 1994.

- 16 – CHEN, H. L. – “Miscibility and Crystallization Behavior of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ether imide) Blends”, Macromolecules, v. 28, p. 2845-2851, 1995.
- 17 - CHEN, H.-L.; HWANG, J.C.; CHEN C.-C. – “Multiple Melting and Crystal Annealing of Poly(ethylene terephthalate) in its Blends with Poly(ether imide)”, Polymer, v. 37, n. 24, p. 5461-5467, 1996.
- 18 - MARTÍNEZ, J. M.; EGUIAZÁBAL, J. I.; NAZÁBAL, J. – “Miscibility Level and Properties of Polymer(ether imide)/Poly(ethylene terephthalate) Blends”, Journal of Applied Polymer Science, v. 62, p 385-391, 1996.
- 19 - YANG, W-C. O.; CHEN, H.-L.; HWANG, J.C.; CHIA-CHEN, C. - “Analysis of two-stage crystallization kinetics for poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends.” Polymer, v. 38, n°16, p. 4097-4101 (1997).
- 20 - JANG, J.; SIM, K. - “Spectroscopic studies of the crystallization behaviour in poly(ether imide)/poly(ethylene terephthalate) blends.”, Polymer, v. 38, n°16, p. 4043-4048 (1997).
- 21 – CHEN, H.-L; HSIAO, M.-S. – “Morphological structure induced by combined crystallization and liquid-liquid demixing in poly(ethylene terephthalate)/polyetherimide) blends.” Macromolecules, v. 31, p. 6579-6584, 1998.
- 22 - CHEN, H.-L; HWANG, J.C.; YANG, J.-M.; WANG, R.-C. – “Simultaneous liquid-liquid demixing and crystallization and its effect on the spherulite

- growth in poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends.” *Polymer*, v. 49, n°.26, p. 6983-6989, 1998.
- 23 - FONT, J.; Muntasell, J.; CESARI, E – “Binary mixtures of semicrystalline/noncrystalline polymers formed by ball milling.”, Materials Research Bulletin, vol. 34, n°.14/15, 2221-2230, 1999.
- 24 - BARROS, A. F.; RUVOLLO FILHO, A. C– “Correlation between thermal properties and conformation changes in PET blends”. 1<sup>st</sup> International Conference on Polymer - *Modification, Degradation and Stabilisation - MoDeSt 2000* – Palermo - Italy – 03 Set. 2000. Publicado na revista Polymer Degradation and Stability, v.73, p. 467-470, 2001.
- 25 - LEE, J. K.;CHOI, W. S.; KWON, Y. K.; LEE, K. H. – “Liquid-liquid phase separation and crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blend.”, Polymer, 43, 2827-2833, 2002.
- 26 – TEIXEIRA, E. – “Correlações entre morfologia e propriedades de transporte e diclorometano no poli(tereftalato de etileno)(PET), no poli(éter imida)(PEI) e na blenda PET/PEI” - Dissertação de Mestrado DQ.UFSCar. 2002.
- 27 - EHRING, R.J. - “Plastics Recycling - Products and Processes”, Hanser Publishers, Verlag, Munich; Vienna; 1992.
- 28 - CARLSSON, D. J.; WILES, D. M. - “Degradation” Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, New York, 2 ed.; Jonh Wiley & Sons, Inc, v. 4, p. 630-696, 1986.

- 29 – RABELLO, M – “Aditivaco de Polímeros” - 1ª ed., Artiliber Editora Ltda., São Paulo, 2000.
- 30 – Catálogo Ciba - Irgafos 168
- 31 - Catálogo Ciba – Irganox 1010
- 32 – ELIAS, H.-G. – “An introduction to polymer science” – 1<sup>st</sup>. Ed., VCH Publischer, 1997.
- 33 – Catálogo Ciba - Tinuvin 1577
- 34 - TA Instruments - “Thermal Analysis Application Brief - Estimation of Polymer Lifetime by TGA Decomposition Kinetics” Thermal Analysis & Rheology CD-Rom, n. TA-125, (1998).
- 35 – ARII, T.; ICHIHARA, S.; NAKAGAWA, H.; FUJII, N. , Thermochemica Acta 319 (1998) 139-149.
- 36 - MACHADO, L. D. B. – “Calorimetria exploratória diferencial (DSC) aplicada ao estudo de polímeros.” Apostila do Curso de Caracterizaco de Polímeros 4º Congresso Brasileiro de Polímeros – Salvador - BA 28 Set - 02 Out 1997.
- 37 – BLAINE, R.L; LUNDGREN, C.J.; HARRIS, M.B. – “Oxidative Induction Time – A Review of DSC Experimental Effects”, Thermal Analysis & Rheology CD-Rom, n. TA-235, (1998).

- 38 - BLAINE, R.L; HARRIS, M.B. – “Oxidative Induction Time – A Review of DSC Experimental Effects”, Thermal Analysis & Rheology CD-Rom, n. TA-233, (1998).
- 39 - ABNT 10.027 NBR 9023 de Ago/1995.
- 40 - SPERLING, L. H. – “Introduction to physical polymer science”, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1992.
- 41 – CANEVAROLO Jr., S.V. – “Ciências dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros”. Artliber Editora, São Paulo, 2002.
- 42 - SOUZA, J. A - Apostila do curso de Caracterização de Polímeros Através de Técnicas Experimentais - Modulo I - Reometria capilar de polímeros - ABPol/DEMa - São Carlos - 1991.
- 43 - Notas de Tecnologia Aplicada - “Reologia de alta taxa de cisalhamento”- GEPlastics - n° 3, 1999.
- 44 - RAUWENDAAL, C. - “Polymer extrusion” Hanser Publishers, Munich; Vienna; New York, 1985.
- 45 - TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. - "Principles of polymer processing", John-Wiley & Sons, New York, 1979
- 46 - Manual do equipamento Reômetro de torque HAAKE.

- 47 - BRETAS, R.E.S; D'AVILA, M.A. – “Reologia de polímeros fundidos.”, Editora UFSCar, São Carlos, 2000.
- 48 - SCHRAMM, G. – “A practical approach to rheology and rheometry.”, Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, 1994.
- 49 - MORTON-JONES, D. H. - "Polymer Processing", Chapman & Hall, 1989
- 50 - SHAH, V. - "Handbook of plastics testing technology", John-Wiley & Sons, New York, 1984
- 51 – BASCHEK, G.; HARTWIG, G.; ZAHRADNIK, F. – “Effect of water absorption in polymer at low and high temperatures”, Polymer, 40, 3433-3441 (1999).
- 52 – TORRES, N.; ROBIN, J. J.; BOUTEVIN, B. – “Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding”, European polymer Journal, 36, 2075-2080 (2000).
- 53 – KINT, D. MUÑOZ-GUERRA, S. – “A review on the potencial biodegradability of poly(ethylene terephthalate)”- *Polymer International*, 48: 346-352 (1999).
- 54 – LAUNAY, A.; THOMINETTE, F.; VERDU, J. – “Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) – A steric exclusion chromatography study”, Polymer Degradation and Stability, 63, 385-389 (1999).

- 55 – SAMMON, C.; YARWOOD, J.; EVERALL, N. – “An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films”, Polymer Degradation and Stability, 67, 149-158 (2000).
- 56 – MERDAS, I.; VERDU, J.; THOMINETTE, F. – “Humid Aging of polyetherimide. I – Water sorption characteristic”, Journal Applied Polymer Science, 77, 1439-1445 (2000).
- 57 - MERDAS, I.; VERDU, J.; THOMINETTE, F. – “Humid Aging of polyetherimide. II – Consequences of water absorption on thermalmechanical properties”, Journal Applied Polymer Science, 77, 1445-1451 (2000).
- 58 - Reninger, F.; Pedrazzetti, E. - “Estabilização de componentes poliolefinicos destinados à indústria automobilística” 1º Simpósio Latino Americano de Polímeros Porlamar - Venezuela July, 1988; subsequente publicação pela Ciba-Geigy Química S.A - Div. Aditivos, Nov., 1991.
- 59 - ELIAS, H.-G. – “An introduction to plastics”, VCH – Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Alemanha), 1993.
- 60 – STEVENS, M. P. – “Polymer chemistry – an introduction”, 3th. Ed., Oxford University Press, Inc. New York, 1999.
- 61 – GARCIA, A.; SPIM, J. A.; SANTOS, C. A. – “Ensaio dos Materiais”, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, Rio de Janeiro – RJ, 2000.

- 62 – AKLONIS, J. J. – “Mechanical properties of polymer”, Journal of Chemical Education, V.58, n° 11, 892-897, (1981).
- 63 – WARD, I. M.; HADLEY, D. W. – “An introduction to mechanical properties of solid polymers.”, John Wiley & Sons Ltd., Chinchester, 1998.
- 64 - IÑIGUEZ, C.G.; MICHEL, E.; GONZÁLEZ-ROMERO, V.M.; GONZÁLEZ-NUÑEZ, R. – “Morphological stability of postconsumer PET/HDPE blends”. Polymer Bulletin, 45, 295-302, 2000.
- 65 – GUERRERO, C.; LOZANO, T.; GONZÁLEZ, V.; ARROYO, E. – “Properties and morphology of poly(ethylene terephthalate) and high-density polyethylene blends.” Journal of Applied Polymer Science, v. 82, 1382-1390, 2001.
- 66 – KIM, D.-H.; PARK, K.-Y.; KIM, J.-Y.; SUH, K.-D. – “Improved compatibility of high-density polyethylene/poly(ethylene terephthalate) blend by the use of blocked isocyanate group.” Journal of Applied Polymer Science, v. 78, 1017-1024, 2000.
- 67 - RUVOLO-FILHO, A.; CARVALHO, G. M. – “Correlation between crystallinity, sorption properties, and some infrared bands in the spectra of Poly(ethylene terephthalate)”, Journal of Macromolecular Science – Physics, B35(2), 255-264, (1996).
- 68 – FRIED, J, R, – “Polymer Science and technology”, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1995.

- 69 – GE Engineering Thermoplastics - Design Guide – “Mechanical Properties”, GE Plastics, 2.9-2.23 (1999).
- 70 – CARVALHO, G. M. – “Correlação entre comportamento térmico, espessura, propriedades de transporte e a morfologia em filmes de poli(etileno tereftalato)”, Tese de Doutorado, DQ-UFSCar, 1999.
- 71 – LIN, S.-B.; KOENIG, J.L. – “Spectroscopic characterization of the rotational conformations in the disordered phase of poly(ethylene terephthalate).” Journal of Polymer Science Physics Edition, v. 20, 2277-2295, 1982.
- 72 - RUVOLO-FILHO, A.; CARVALHO, G. M. – “The mesomorphic phase structure in PET films: A conformacional analisys”, Journal Macromolecular Science – Part B: Physics, B38(3), 305-320, 1999.

## CURRICULUM VITAE

### **Pós-Graduação**

Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais com Ênfase em Polímeros

Universidade Federal de São Carlos                      Bolsa: FAPESP

Defesa de Dissertação Abril de 1998.

Título da Dissertação: "*Estudo da Blenda LDPE(virgem)/HDPE(reciclado) - Efeito do Tipo de Misturador e do Tempo de Mistura nas Propriedades, Mecânicas, Térmicas e no Processo de Degradação Oxidativa*".

### **Graduação**

Bacharelado em Química

Universidade Federal de São Carlos

Término: Dezembro de 1995

### **2º Grau Técnico:**

Técnico em Química

Escola Técnica Walter Belian (Antiga Escola Técnica Antártica)

Término: Dezembro de 1987

## **PUBLICAÇÕES REFERENTE À TESE**

**BARROS, A. F.; RUVOLO, FILHO, A. C.** – “Correlation between thermal properties and conformation changes in PET blends”. 1<sup>st</sup> International Conference on Polymer - *Modification, Degradation and Stabilisation - MoDeSt 2000* – Palermo - Italy – 03 Set. 2000. Publicado na revista *Polymer Degradation and Stability*, v.73, p. 467-470, 2001.

**BARROS, A. F.; RUVOLO, FILHO, A. C.** – “Estudo do Processo de Degradação Térmica e Termooxidativa de Polietileno Tereftalato”. Anais do 5º Congresso Brasileiro de Polímeros – Águas de Lindóia - São Paulo – 07 Nov. 1999.