

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE BLENDS POLIMÉRICAS
POLICARBONATO/ POLI (TEREFTALATO DE BUTILENO) (PC/PBT)
COMPATIBILIZADAS E NANOESTRUTURADAS

Vanessa Laurindo

São Carlos
2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE BLENDS POLIMÉRICAS POLICARBONATO/
POLI (TEREFTALATO DE BUTILENO) (PC/PBT) COMPATIBILIZADAS E
NANOESTRUTURADAS**

Vanessa Laurindo

Dissertação apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Elias Hage Junior

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2012

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

L385db

Laurindo, Vanessa.

Desenvolvimento de blendas poliméricas policarbonato/
poli (Tereftalato de Butileno) (PC/PBT) compatibilizadas e
nanoestruturadas / Vanessa Laurindo. -- São Carlos :
UFSCar, 2012.

98 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2012.

1. Blendas poliméricas. 2. Nanoblendas. 3.
Transesterificação. 4. Compatibilização reativa. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha Mãe Fátima Maria Laurindo por todo amor, carinho, incentivo e apoio.

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Química pela UFSCar (2008)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

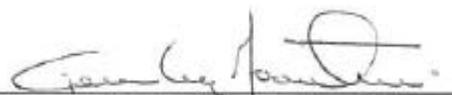
VANESSA LAURINDO

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 08 DE MARÇO DE 2012.

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Elias Hage Junior
Orientador
PPG-CEM/DEMa/UFSCar



Prof. Dr. Gerson Luis Mantovani
UFABC



Profª Drª Rosário Elida Suman Bretas
PPG-CEM/DEMa/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Elias Hage Júnior pela dedicação, paciência e amizade demonstradas durante toda a orientação desse trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

À SABIC pela doação do PC utilizado neste trabalho.

À Universidade de São Carlos (UFSCar), ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) e ao PPGCEM pela possibilidade de realização deste trabalho.

À Patrícia Bueno de Campos pela orientação e amizade durante o período da minha Iniciação Científica.

A todos os amigos do grupo de polímeros, em especial ao Fábio Passador, Juliano Marini, Amanda e Lidiane, por toda a ajuda e pela amizade ao longo destes anos.

A minha aluna de IC Camila, por todo empenho, apoio e ajuda durante a realização deste trabalho.

Aos técnicos Carlinhos, Lourival, Fernando, Mario e à Malu pelas colaborações.

Às minhas queridas amigas: Daniele, Meire, Manuela e Larissa pela amizade e incentivo durante esta trajetória.

À minha família, em especial à minha mãe que sempre acreditou no meu potencial e apoiou todos os seus sonhos.

RESUMO

A avaliação da adição de um copolímero randômico como compatibilizante e seu efeito na obtenção de uma morfologia nanoestruturada em blendas compostas por PC como matriz e PBT como fase dispersa foram investigadas. O copolímero-compatibilizante, produto de transreações, foi produzido pela mistura reativa, em r emetro de torque, dos componentes da blenda PC/PBT (50/50% em massa), na presença de diferentes teores do catalisador Tetra-n-Butil Titanato (1000 e 2000 ppm) e diferentes tempos de mistura (10 e 30 minutos). A caracteriza o das propriedades térmica e químicas por calorimetria diferencial exploratória (DSC), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e ressonância magnética do próton (^1H NMR), evidenciaram indícios da ocorrência de rea o es de transesterifica o entre os componentes da blenda para todos os sistemas estudados. Entretanto, a forma o do copolímero aleatório foi confirmada apenas para a blenda com adi o de 2000 ppm de catalisador, submetido aos diferentes tempos de mistura. Para minimizar os efeitos das rea o es de degrada o sob o copolímero randômico formado, optou-se por utilizar como compatibilizante para a obten o de blendas nanoestruturadas o copolímero obtido após 10 minutos de mistura. Para avalia o do efeito do compatibilizante na obten o de uma morfologia nanoestruturada foram preparadas blendas PC/PBT (95/5% em massa) com adi o de 0, 1, 3 e 5% em massa do copolímero e a partir da análise das propriedades térmicas por DSC e DMTA, observou-se a existência de uma miscibilidade parcial, restrita a fase amorfa, entre os componentes das blendas PC/PBT estudadas. A análise morfológica por MET evidenciou a obten o de domínios de fase dispersa nanoestruturados para a blenda com adi o de 3% em massa do compatibilizante e o efeito do copolímero randômico como compatibilizante para as blendas estudadas também foi evidenciado pela caracteriza o das propriedades mecânicas, sob traço e impacto.

DEVELOPMENT OF POLYCARBONATE/ POLY (TEREPHTHALATE) (PC/PBT) POLYMER BLENDS COMPATIBILIZED AND NANOSTRUCTURED

ABSTRACT

The evaluation of addition of a random copolymer as compatibilizing and his effect in obtaining nanostructured morphology in blends composed by PC as matrix and PBT as dispersed phase, were investigated. The copolymer-compatibilizer was produced by reactive mixture, in a torque rheometer, of the components of blend PC/PBT (50/50%wt) in the presence of different concentrations of the catalyst TnBT (1000 and 2000 ppm) and different mixing times (10 and 30 minutes). The characterization of thermal and chemicals properties by DSC, FTIR and ¹HNMR showed evidences of the occurrence of transesterification reactions between the blends components for all systems studied. However, formation of the random copolymer was confirmed only for the system with addition of 2000 ppm of the catalyst, subjected to different mixing times. To minimize the effects of degradation reactions in the random copolymer formed, was selected use as compatibilizer to obtain nanostructured blends, the copolymer obtained after 10 minutes of mixing. To evaluating effect of the copolymer-compatibilizer in obtain a nanostructured morphology, were prepared blends PC/PBT (95/5%wt) with addition of 0, 1, 3 and 5% wt of copolymer and by the thermal analysis by DSC and DMTA was observed the existence of a partial miscibility, restricted to the amorphous phase, between the components of the blends PC/PBT studied. Morphological analysis by TEM revealed to obtain a dispersed phase nanostructured for the blend with addition of 3%wt of compatibilizing. The effect of random copolymer as compatibilizing agent for the blends studied was also demonstrated by characterization of the mechanical properties of tensile and impact.

PUBLICAÇÕES

Congressos Nacionais

- LAURINDO, V.; VALLE, C.; HAGE Jr.; E. Desenvolvimento de Nanoblendas Poliméricas Compostas PC/PBT: Produção do Copolímero Compatibilizante, **19° CBECiMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Campos do Jordão – SP, 21-25/NOV (2010).

- LAURINDO, V.; VALLE, C.; HAGE Jr.; E. Efeito da Adição de um Compatibilizante no Desenvolvimento da Morfologia e nas Propriedades Mecânicas de Blendas PC/PBT Nanoestruturadas, **11° CBPol – Congresso Brasileiro de Polímero**, Campos do Jordão – SP, 16-20/OUT (2011).

SUMÁRIO

	Pag.
BANCA EXAMINADORA -----	i
AGRADECIMENTOS -----	ii
RESUMOS -----	iii
ABSTRACT -----	v
PUBLICAÇÕES -----	vii
SUMÁRIO -----	ix
ÍNDICE DE TABELAS -----	xi
ÍNDICE DE FIGURAS -----	xii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES -----	xvi
1 INTRODUÇÃO -----	1
1.1 – Objetivos -----	3
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS -----	4
2.1 – Blendas Poliméricas -----	4
2.2 – Termodinâmica de Blendas Poliméricas -----	4
2.3 – Morfologia de Fases -----	8
2.4 – Microrreologia de Blendas Poliméricas -----	9
2.5 – Coalescência -----	13
2.6 – Compatibilização de Blendas Poliméricas -----	17
a) Adição de Agente Compatibilizante -----	17
b) Compatibilização Reativa -----	18
2.7 – Transreações em Blendas com Poliésteres -----	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA -----	20
3.1 – Blenda PC/PBT -----	20
3.2 – Transreações em Blendas PC/PBT -----	22
3.3 – Comportamento de Fases em Blendas PC/PBT -----	24
3.4 – Obtenção de Nanoblendas Poliméricas -----	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS -----	30
4.1 – Materiais -----	30
4.2 – Metodologia -----	31
4.2.1 – Obtenção do Copolímero-Compatibilizante -----	31
4.2.2 – Caracterização do Copolímero-Compatibilizante -----	32
a) Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) -----	32

b) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) -----	32
c) Ressonância Magnética Nuclear do Próton (¹ H NMR) -----	33
4.2.3 – Caracterização Reológica dos Homopolímeros PC e PBT -----	34
a) Avaliação das Viscosidades -----	34
b) Avaliação das Características de Torque -----	34
4.2.4 – Processamento das Blendas e Moldagem dos CP's -----	34
4.2.5 – Caracterização das Propriedades Óticas -----	35
4.2.6 – Avaliação Morfológica por MET -----	37
4.2.7 – Caracterização das Propriedades Térmicas -----	38
a) Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) -----	38
4.2.8 – Caracterização das Propriedades Mecânicas -----	38
a) Resistência a Tração -----	38
b) Resistência ao Impacto -----	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	40
5.1 – Obtenção e Caracterização do Copolímero-Compatibilizante -----	40
5.1.1 – Análise sob Reometria de Torque -----	40
5.1.2 – Análise dos Homopolímeros e Blendas PC/PBT por DSC -----	45
5.1.3 – Caracterização Química dos Homopolímeros e Blendas FTIR	52
5.1.4 – Análise dos Homopolímeros e Blendas PC/PBT por ¹ H NMR --	59
5.2 – Caracterização Reológica dos Homopolímeros PC e PBT -----	68
5.3 – Preparação e Caracterização das Blendas Binárias e Ternárias -----	71
5.3.1 – Aspecto Visual dos Corpos de Provas e Propriedades Óticas --	72
5.3.2 – Comportamento Térmico das Blendas Estudadas -----	75
5.3.2.1 - Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) -----	75
5.3.2.2 – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) -----	79
5.3.3 – Caracterização das Propriedades Mecânicas das Blendas -----	81
5.3.3.1 – Ensaio de Resistência a Tração -----	82
5.3.3.2 – Ensaio de Resistência ao Impacto -----	85
5.3.4 – Avaliação Morfológica por MET -----	88
6 CONCLUSÕES -----	92
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 4.1 - Valores de índices de fluidez dos homopolímeros PC e PBT -----	30
Tabela 5.1 – Valores de torque obtidos para os homopolímeros PC e PBT -----	43
Tabela 5.2 – Transições térmicas obtidas por DSC para os homopolímeros -----	48
Tabela 5.3 - Transições térmicas obtidas por DSC para as blendas, após 10min de mistura -----	49
Tabela 5.4 – Transições térmicas obtidas por DSC para as blendas, após 30min de mistura -----	52
Tabela 5.5 – Principais bandas de absorção presentes nos espectros de FTIR dos homopolímeros PC e PBT -----	53
Tabela 5.6 – Deslocamento químico dos prótons da unidade tereftalato do PBT	61
Tabela 5.7 - Deslocamentos químicos característicos dos homopolímeros PC e PBT -----	61
Tabela 5.8 - Razão de torque para a blenda PBT/ PC após 10 minutos -----	69
Tabela 5.9 - Valores de razão de viscosidade em algumas taxas de cisalhamento a 240°C das blendas PC/PBT, determinados em reômetro de placas paralelas e capilar -----	71
Tabela 5.10 – Valores de transmitância e haze obtidos para as blendas estudadas -----	75
Tabela 5.11 – Transições térmicas obtidas para PC, PBT e copolímero- compatibilizante -----	76
Tabela 5.12 – Transições térmicas das blendas estudadas obtidas por DSC	78
Tabela 5.13 – Comparação dos valores de Tg obtidos experimentalmente por DSC e DMTA com os valores teóricos determinados pela Equação de Fox ----- -----	81
Tabela 5.14 – Resultados do ensaio de tração para os homopolímeros PC e PBT -----	82
Tabela 5.15 – Resultados do ensaio de tração para as blendas estudadas -----	83
Tabela 5.16 – Resistência ao impacto dos homopolímeros e blendas estudadas -----	88

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 2.1-Esquema representativo das morfologias de fases mais comuns de serem observadas em blendas poliméricas -----	8
Figura 2.2 - Esquema da deformação de gotas: (a) em fluxo cisalhante uniforme; (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos -----	10
Figura 2.3 – Instabilidade senoidal da fibrila -----	13
Figura 2.4 – Mecanismo do processo de coalescência das partículas da fase dispersa -----	14
Figura 2.5 - Representação esquemática da ação do compatibilizante durante o desenvolvimento da morfologia em blendas poliméricas -----	15
Figura 2.6 – Mecanismo de impedimento estérico da coalescência -----	15
Figura 2.7 – Representação esquemática do processo de compatibilização baseado na adição de copolímeros em blocos ou enxertados -----	17
Figura 2.8 - Representação esquemática do processo de compatibilização reativa -----	18
Figura 3.1 - Unidade repetitiva do PBT -----	20
Figura 3.2 - Unidade repetitiva do PC a base de Bisfenol-A -----	20
Figura 3.3 – Propriedades gerais da Blenda PC/PBT (Xenoy®), comercializada pela Sabc Innovative Plastics -----	21
Figura 3.4 – (a) Micrografia de uma blenda comercial PC/PBT/MBS obtida por MET; (b) Esquema representativo da morfologia obtida -----	22
Figura 3.5 – Mecanismos para as transreações que podem ocorrer durante o processamento de blendas PC/PBT -----	23
Figura 3.6 – Micrografia obtida por MET para a nanoblenda PP/PA6, produzida via polimerização <i>in situ</i> -----	26
Figura 3.7 – Micrografia de MET obtida para a nanoblenda de PPO/PA6 -----	27
Figura 3.8 – Micrografia de MET obtida para a blenda PE/PA6 (a fase rica em PA6 é representada pela região escura) -----	27
Figura 3.9 – Micrografia da blenda PMMA/PA6 (80/20) compatibilizada. A fase dispersa, escura, é composta pela PA6. A barra representa a escala de 500nm	28
Figura 3.10 – (a) Micrografia obtida por MET para as blendas PVDF/PA 11 (65/35%em massa) submetida a altas taxas de cisalhamento. (b) Aumento dos domínios de PVDF -----	29

Figura 4.1 – Estrutura molecular do catalisador Tyzor®, da Dorf Ketal -----	31
Figura 4.2 - Estrutura química do copolímero-compatibilizante empregado como compatibilizante para as blendas -----	33
Figura 4.3 – Ilustração esquemática do perfil de rosca utilizado na extrusão das blendas -----	35
Figura 5.1 – Curvas de reometria de torque obtidas para: (a) PC e (b) PBT com e sem adição de catalisador, após 10 minutos de mistura, a 240°C e 100rpm -----	42
Figura 5.2 – Curvas de reometria obtidas para as blendas PC/PBT (50/50%wt), após (a) 10 e (b) 30 minutos de mistura, a 240°C e 100 rpm -----	44
Figura 5.3 – Esquema da sequência de evolução das reações de transesterificação -----	45
Figura 5.4 – Termogramas de DSC obtidos para: (a) PC e (b) PBT puros, com e sem adição de catalisador, após 10 minutos de mistura -----	47
Figura 5.5 - Termogramas de DSC obtidos para: (a) PC; (b) PBT; (c) PC/PBT (50/50) pura; (d) PC/PBT com 1000 ppm; (e) PC/PBT com 2000 ppm de Ti, submetidos a 10 min de mistura -----	49
Figura 5.6 - Termogramas de DSC obtidos para (a) PC; (b) PBT; (c) PC/PBT; (d) PC/PBT com 1000 ppm; (e) PC/PBT com 2000 ppm de Ti, submetidos a 30 min de mistura -----	51
Figura 5.7 - Ligação éster aromática presente no copolímero formado como produto das transreações entre os componentes da blenda PC/PBT -----	53
Figura 5.8 – Espectros de FTIR obtidos para: (a) PC e (b) PBT puros, com e sem adição de catalisador, após 10 minutos de mistura -----	54
Figura 5.9 – Espectros de FTIR obtidos para (a) PC; (b) PBT; (c) PC/PBT; (d) PC/PBT com 1000 ppm; (e) PC/PBT com 2000 ppm de Ti, submetidos a 10 min de mistura -----	55
Figura 5.10 – Espectros de FTIR, em absorbância, expandidos obtidos para (a) PC; (b) PBT; (c) PC/PBT; (d) PC/PBT 1000 ppm; (e) PC/PBT 2000 ppm de Ti, após 10 min de mistura -----	57
Figura 5.11 – Espectros de FTIR obtidos para (a) PC; (b) PBT 325; (c) PC/PBT; (d) PC/PBT com 1000 ppm; (e) PC/PBT com 2000 ppm de Ti, submetidos a 30 min de mistura -----	58
Figura 5.12 – Espectros de FTIR, em absorbância, expandidos obtidos para (a) PC; (b) PBT; (c) PC/PBT; (d) PC/PBT 1000 ppm; (e) PC/PBT 2000 ppm de	59

Ti, submetidos a 30 min de mistura -----	
Figura 5.13 – Sequencia de tríades $A_iB_jA_k$ presentes no copolímero-compatibilizante -----	61
Figura 5.14 – Espectros de ^1H NMR obtidos para: (a) PC e (b) PBT -----	62
Figura 5.15 – Espectros de ^1H NMR obtidos para a blenda PC/PBT pura submetidas: (a) 10 e (b) 30 minutos de mistura -----	63
Figura 5.16 – Espectros de ^1H NMR obtidos para a blenda PC/PBT com adição de 1000 ppm de catalisador submetidas: (a) 10 e (b) 30 minutos de mistura ----	64
Figura 5.17 – Espectros de ^1H NMR obtidos para a blenda PC/PBT com adição de 2000 ppm de catalisador submetidas: (a) 10 e (b) 30 minutos de mistura -----	65
Figura 5.18 – Espectros de ^1H NMR expandidos na região dos prótons tereftálicos obtidos para: a) PC/PBT pura 10 min; (b) PC/PBT 1000 ppm 10 min; (c) PC/PBT pura 30 min; (d) PC/PBT 1000 ppm 30 min; (e) PC/PBT 2000 ppm 10 min e (f) PC/PBT 2000 ppm 30 min -----	67
Figura 5.19 Curvas de torque em função do tempo obtidas no reômetro de torque Haake a 240°C , 170 rpm e 10 minutos, para os homopolímeros utilizados neste trabalho -----	69
Figura 5.20 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas por reometria rotacional e reometria capilar; a 240°C -----	70
Figura 5.21 – Comportamento de um feixe de luz visível incidente sobre uma amostra polimérica -----	72
Figura 5.22 – Aspecto visual dos corpos de prova de tração dos homopolímeros PC e PBT -----	73
Figura 5.23 – Aspecto visual dos corpos de prova de tração das blendas estudadas -----	73
Figura 5.24 – Gráfico de Transmitância x Haze obtidos para a Blenda PC/PBT (95/5) -----	74
Figura 5.25 – Termogramas de DSC relativo ao 2º aquecimento de (a) PC, (b) PBT e (c) copolímero-compatibilizante -----	76
Figura 5.26 – Termogramas de DSC obtidos para: (a) PC, (b) PBT, (c) PC/PBT (94/5), (d) PC/PBT/Cop (94/5/1), (e) PC/PBT/Cop (92/5/3), (f) PC/PBT/Cop (90/5/5) -----	77
Figura 5.27 – Curvas de E' , E'' e $\text{Tan } \delta$ obtidas para (a) PBT e (b) PC -----	79
Figura 5.28 – Curvas de E'' em função da temperatura das blendas estudadas	80

Figura 5.29 – Propriedades mecânicas sob tração para as blendas estudadas -	83
Figura 5.30 – Resistência ao Impacto dos homopolímeros PC e PBT puros -----	86
Figura 5.31 – Resistência ao Impacto das blendas PC/PBT com adição de 5% em massa de PBT e diferentes teores do copolímero-compatibilizante -----	87
Figura 5.32 – Micrografia de MET obtida para a blenda PC/PBT (95/5) -----	89
Figura 5.33 – Micrografias de MET obtidas para a blenda PC/PBT (92/5/3) -----	90

SÍMBOLOS E ABREVIações

ΔG_m - variação da energia livre de mistura

ΔH_m - variação da entalpia de mistura

ΔS_m - variação da entropia de mistura

T - Temperatura absoluta

ϕ - Fração volumétrica

P – Pressão

R - Constante universal dos gases

V_i - Volume molar do componente i

B - Parâmetro de energia de interação da blenda

V - Volume total de mistura

B_{ij} - Parâmetro de energia de interação binária

χ - Parâmetro de interação Flory-Huggins

V_{ref} - Volume de referência arbitrário

p - Razão de viscosidade

η - Viscosidade

η_m - Viscosidade da matriz

η_d - Viscosidade da fase dispersa

Ca - Número de capilaridade

$\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento

r - Raio da gota

Γ - Tensão interfacial

$Ca_{crítico}$ - Número de capilaridade crítico

D - Deformabilidade

L - Comprimento

B - Largura

R - Raio médio da fibrila

a - Amplitude de distorção

z - Eixo de coordenada cartesiana

Λ - Comprimento de onda de instabilidade senoidal

R - Raio da fibrila

R_0 - Raio inicial

π - Pi

NMR - Ressonância Nuclear Magnética

FTIR – Espectroscopia de Absorção no infravermelho

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

DMTA – Análise Termo-dinâmico-mecânica

Tg – Temperatura de transição vítrea

T_m – Temperatura de fusão cristalina

K - constante de equilíbrio

PBT - poli (tereftalato de butileno)

PC - policarbonato

TnBT - tetra-n-butil-titanato

¹H NMR – Ressonância Nuclear Magnética do Próton

TMS – Tetrametilsilano

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

CF₃COOD – Ácido Trifluoracético Deuterado

CDCl_3 – Clorofórmio deuterado

T_{cc} - Temperatura de cristalização a frio

ΔH_f - Entalpia de fusão (J/g)

E' – Módulo de Armazenamento

E'' – Módulo de Perda

1. Introdução

Nas últimas décadas, a busca de novos materiais poliméricos que sejam comercialmente viáveis e que apresentem propriedades específicas para determinadas aplicações, tem despertado grande interesse científico e industrial. Dentro deste contexto, o desenvolvimento de blendas poliméricas apresenta-se como uma tecnologia alternativa para a produção de uma variedade de sistemas poliméricos, pois permite a combinação racional das propriedades de cada componente da mistura, em materiais poliméricos com características próprias não encontradas em um único polímero [1,2].

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros, sem que haja um elevado grau de reações químicas entre eles [1,3]. Por razões termodinâmicas, grande parte das blendas poliméricas apresenta separação de fases, sendo consideradas como misturas imiscíveis. Apenas um número consideravelmente menor de blendas é miscível, apresentando uma única fase. Em blendas imiscíveis as propriedades finais são resultados da contribuição individual de cada um dos componentes, enquanto que em blendas miscíveis a única fase obtida apresenta propriedades intermediárias às apresentadas por seus componentes de origem. Assim, dependendo da aplicação, a obtenção de blendas poliméricas imiscíveis é desejável para garantir a combinação de propriedades de seus componentes.

O desenvolvimento de blendas imiscíveis tem como resultado a obtenção de sistemas multifásicos com morfologia de fases instável e, algumas vezes, com propriedades limitadas e até inferiores aos componentes poliméricos puros. Estas blendas poliméricas imiscíveis são consideradas incompatíveis e, nestes casos, é necessária a adição de um agente compatibilizante para melhorar a interação entre as fases e tornar a blenda compatível em seu estado de mistura.

Em geral, os métodos de compatibilização envolvem a adição de agentes que, localizados na interface, reduzem a tensão interfacial entre os componentes da blenda e otimizam a adesão interfacial. O processo de compatibilização pode ser realizado por meio da adição de copolímeros em

blocos ou enxertado, onde os blocos ou enxertos possuem estruturas moleculares semelhantes as das respectivas fases presentes, ou através da compatibilização reativa, onde o copolímero compatibilizante é formado *in situ* durante o processamento da blenda.

A obtenção de materiais poliméricos multifásicos com domínios dispersos em escala micrométrica é um resultado comum no desenvolvimento de blendas imiscíveis. Neste processo a mistura de dois ou mais polímeros na forma de grânulos ou pó origina materiais com estruturas microscópicas e domínios de fase dispersa tipicamente na ordem de micron. No entanto, nos últimos anos a obtenção de materiais com domínios de fase dispersa em escala nanométrica tem despertado grande interesse científico, pois permite melhorar uma dada característica da matriz sem causar grandes alterações em suas propriedades.

O termo nanoblenda é empregado para designar blendas poliméricas imiscíveis cujo tamanho médio da fase dispersa é inferior a 100 nanômetros [4,5]. A morfologia de fase final obtida depende de parâmetros de processo, da reologia e microrreologia de mistura, das propriedades interfaciais e da composição da blenda. Uma oportunidade interessante na área de desenvolvimento de blendas nanoestruturadas é a possibilidade de modificar polímeros transparentes, como o policarbonato (PC), sem acarretar perda de sua transparência intrínseca. Isto é possível porque as partículas da fase dispersa, por apresentar tamanho razoavelmente inferior ao comprimento de onda da luz visível, não interagem com a mesma, permitindo a transmissão da luz sem a perda de intensidade da mesma.

Apesar da grande expectativa em torno do desenvolvimento de nanoblendas poliméricas, esta é uma área relativamente nova e ainda em estágio de amadurecimento tecnológico. Dentre todas as possíveis áreas de aplicação, a área de embalagens figura como a principal promessa para a aplicação desta nova tecnologia, podendo dar origem a novos materiais com excelente transparência, rigidez, resistência química e custo competitivo [5].

A blenda policarbonato/poli (tereftalato de butileno) (PC/PBT) com domínios de fase dispersa em escala micrométrica já é uma blenda comercial

muito utilizada, principalmente pela indústria automobilística [6,21,26-32]. No entanto, o desenvolvimento de blendas PC/PBT com a fase PBT nanoestruturada permitirá a obtenção de uma blenda com características químicas e mecânicas diferenciadas às exibidas pelas blendas micrométricas, sem ocasionar a perda da transparência intrínseca exibida pela matriz de PC, possibilitando novos campos de aplicação para esta mistura.

1.1 – Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar o efeito da adição de um compatibilizante na obtenção de uma blenda com morfologia nanoestruturada, em um sistema polimérico constituído por PC como matriz, e PBT como fase dispersa, obtido através do processo de extrusão no estado fundido.

O sistema de compatibilização utilizado baseou-se na adição de um copolímero randômico do tipo PC-co-PBT, obtido a partir de reações controladas de transesterificação.

2. Fundamentação Teórica

2.1 – Blendas Poliméricas

Blendas poliméricas são misturas de dois ou mais polímeros e/ou copolímeros e apresentam-se como uma boa opção tecnológica para obtenção de novos materiais com excelente relação custo/desempenho [6]. A mistura pode ocorrer de forma física e/ou mecânica, sem que haja um elevado grau de ligações químicas entre seus componentes. Para ser considerada uma blenda, o segundo componente deve estar presente em pelo menos 2% em massa da composição total da mistura. No entanto, apenas o processo de mistura dos polímeros e/ou copolímeros não garante a formação de uma blenda com as propriedades desejadas, pois a miscibilidade ou grau de interação entre os componentes, aliada a fatores como a morfologia e a adesão interfacial entre as fases, é que determina as propriedades finais da blenda. [1,2]

De acordo com o grau de interação entre seus componentes, as blendas podem ser classificadas em miscíveis ou imiscíveis, quanto ao estado de mistura e compatíveis ou incompatíveis quanto ao seu desempenho final. O termo miscibilidade pode ser comparado ao termo solubilidade e está relacionado ao estado termodinâmico da mistura. Assim, uma blenda miscível não apresenta separação de fases sendo um componente *solúvel* no outro, formando uma única fase bem definida. No entanto, há autores que consideram possíveis estados de mistura intermediários, ou seja, sistemas com miscibilidade parcial cuja miscibilidade é restrita a uma dada faixa de composições [3]. Já o termo compatibilidade tem um caráter mais tecnológico, estando relacionado às propriedades geradas pela mistura, ou seja, quando a blenda apresenta as propriedades finais desejadas é considerada compatível, caso contrário incompatível.

2.2 – Termodinâmica de Blendas Poliméricas

Segundo a termodinâmica clássica, para uma mistura polimérica ser miscível dois critérios deve ser satisfeitos. O primeiro está relacionado à energia livre de Gibbs da mistura (ΔG_m), a qual deve ser igual ou menor que

zero. Esta energia livre é função da temperatura absoluta e das variações de entalpia (ΔH_m) e de entropia (ΔS_m) de misturas, como mostrado na Equação 1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1)$$

O segundo critério relaciona-se a segunda derivada da energia livre de mistura em relação à fração volumétrica de um dos componentes, a qual deve ser positiva, ou seja, maior que zero. Este critério garante a estabilidade termodinâmica da mistura polimérica miscível para a composição estudada e é expresso pela equação 2 [4,5] :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (2)$$

O tratamento termodinâmico para descrever blendas poliméricas torna-se mais útil quando são usados modelos específicos para os termos entálpicos e entrópicos. O modelo mais simples é dado pela combinação da expressão de entropia combinatorial desenvolvida por Flory e Huggins com a expressão de entalpia de mistura desenvolvida por Hildebrand, Scharchard e Van Laar [2]. A expressão da entropia combinatorial da mistura ΔS_m é dada pela equação 3, onde por simplificação cada componente polimérico é considerado monodisperso.

$$\Delta S_m = -R(V_A + V_B) \left[\frac{\phi_A}{\tilde{V}_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{\tilde{V}_B} \ln \phi_B \right] \quad (3)$$

Onde: R é a constante universal dos gases, \tilde{V}_i é o volume molar do componente e V_A e V_B são os volumes dos componentes que compõem a mistura.

A expressão da entalpia de mistura ΔH_m desenvolvida por Hildebrand, Schachard e Van Laar é mostrada na equação 4. O termo B representa a energia de interação dos segmentos dos dois componentes na mistura.

$$\Delta H_m = (V_A + V_B) B \phi_A + \phi_B \quad (4)$$

Para misturas multicomponentes, o parâmetro B é definido como:

$$\frac{\Delta H_m}{V} = \sum_{A>B} B_{AB} \phi_A \phi_B \quad (5)$$

Onde V é o volume total de mistura e B_{AB} é o parâmetro de energia de interação binária entre os componentes A e B .

O parâmetro de energia de interação B pode ser expresso em função do parâmetro de interação Flory-Huggins (χ) [3]:

$$B = \frac{\chi RT}{V_{ref}} \quad (6)$$

Onde V_{ref} é um volume de referência arbitrário.

Substituindo as equações 3 e 4 na equação 1 temos a expressão final representada, depois de feito os rearranjos necessários, resultando em 7.

$$\Delta G_m = RT (V_A + V_B) \left[\frac{\phi_A}{V_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{V_B} \ln \phi_B + \widetilde{\chi}_{AB} \phi_A \phi_B \right] \quad (7)$$

No caso de misturas de polímeros de elevada massa molar a entropia da mistura tende a zero, fazendo com que a miscibilidade do sistema dependa quase que exclusivamente da entalpia da mistura que, por sua vez, é dependente do parâmetro B. Para misturas exotérmicas, $B < 0$, todas as condições de miscibilidade são satisfeitas, independentes da massa molar e da composição. Já para misturas endotérmicas ($B > 0$), as misturas serão miscíveis quando as massas molares forem muito baixas.

Em uma blenda miscível as propriedades finais da blenda são intermediárias as dos componentes de origem, enquanto que em blendas imiscíveis as propriedades finais são compostas pela contribuição individual de cada um dos componentes. Assim em muitos casos, como no desenvolvimento de blendas poliméricas nanoestruturadas, a obtenção de sistemas imiscíveis é desejável, sendo as propriedades finais muito dependentes da morfologia de fases da mistura.

A miscibilidade de blendas poliméricas pode ser avaliada a partir da determinação de algumas propriedades do sistema e dentre elas, as mais utilizadas são a transparência ótica e a transição vítrea (T_g). Segundo o critério

de transparência ótica, uma mistura miscível é transparente enquanto que uma mistura imiscível é translúcida ou opaca [7]. Assim, à primeira vista, os filmes ou placas transparentes obtidos a partir de uma blenda polimérica deveriam ser classificados como miscíveis. Entretanto, este resultado pode ser interpretado de maneira errônea quando o filme obtido é muito fino ou quando os dois polímeros imiscíveis tiverem o mesmo índice de refração, ou ainda, quando a fase dispersa apresentar dimensões menores que o comprimento de onda da luz visível.

Outro critério muito utilizado para a avaliação da miscibilidade de blendas é a determinação da T_g da mistura, pois quando dois polímeros são misturados, no caso de blendas imiscíveis, observa-se a presença de duas T_g 's, características dos homopolímeros puros. No entanto, quando a blenda resultante é miscível, observa-se a presença de uma única T_g com valor intermediário às T_g 's dos homopolímeros. A principal limitação deste método ocorre quando ambos componentes possuem temperaturas de transição vítrea (T_g) muito próximas.

No caso de blendas miscíveis, a correlação entre a T_g e a composição da blenda por ser determinada através da equação de Fox, vide equação (8):

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (8)$$

onde: w_1 e w_2 são as frações em massa dos componentes e T_g , T_{g1} e T_{g2} são as temperaturas de transição vítrea da blenda, do componente 1 e do componente 2, respectivamente.

Um caso especial de blendas poliméricas é a mistura de um polímero cristalizável com um polímero amorfo não cristalizável, como a blenda PC/PBT. Neste sistema, se ambos os polímeros são miscíveis, a mistura deverá formar somente uma fase no estado fundido e possivelmente duas fases quando resfriado até a temperatura ambiente. O critério mais comum para verificar a miscibilidade destes sistemas é através da depressão do ponto de fusão. Se o sistema é considerado miscível, a temperatura de fusão da blenda será mais baixa do que a do componente cristalizável puro.

2.3 - Morfologias de Fases

A morfologia de fases de uma blenda polimérica representa o tamanho, a forma e a distribuição espacial de um componente em relação a outro na mistura [8]. Em blends imiscíveis, a morfologia pode ser caracterizada por uma fase dispersa em uma matriz contínua que, geralmente, é composta pelo componente em maior quantidade na blenda. Quando as quantidades dos componentes da blenda são próximas é possível ocorrer um estado morfológico conhecido como co-contínuo onde não é possível observar uma única fase dispersa isolada, pois ambos componentes encontram-se mutuamente dispersos.

A morfologia de fases final obtida para uma blenda polimérica depende das características intrínsecas dos componentes (i.e., composição da blenda, razão de viscosidade, razão de elasticidade, tensão interfacial) e das condições de processo empregadas (i.e., temperatura, tempo, velocidade da rotação de rosca e natureza do fluxo). A Figura 2.1 apresenta um esquema representativo dos tipos de morfologia de fases mais comuns em blends poliméricas.

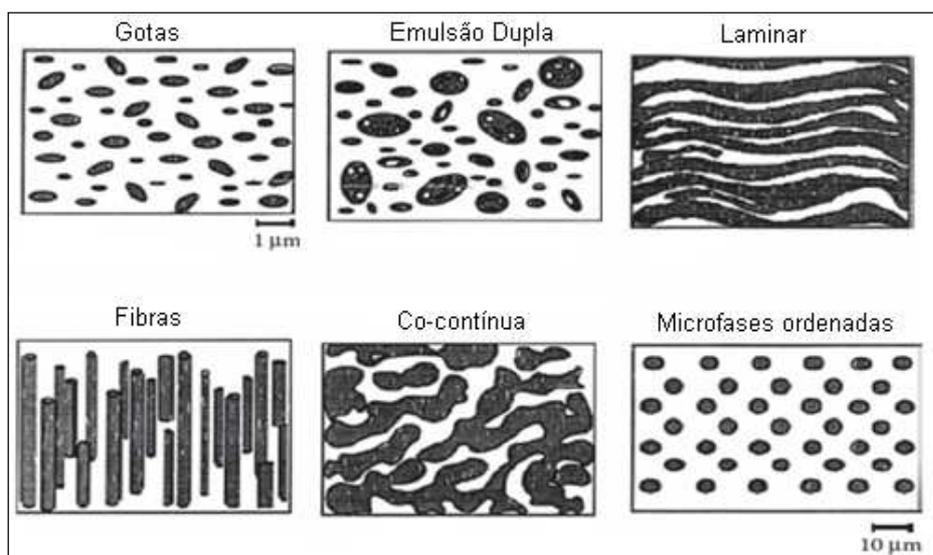


Figura 2.1. Esquema representativo das morfologias de fases mais comuns de serem observadas em blends poliméricas [8].

O desenvolvimento da morfologia em blends imiscíveis durante o processamento no estado fundido depende do balanço entre dois processos competitivos: a cominuição e a coalescência das partículas. A cominuição

representa a quebra das partículas para formar gotas menores e resulta na redução do tamanho das partículas da fase dispersa enquanto que a coalescência, que engloba os processos de colisão e recombinação das partículas, aumenta o tamanho final obtido para estas partículas [9].

Assim, para a obtenção de blendas poliméricas com características adequadas a uma dada aplicação, os aspectos termodinâmicos e microrreológicos da blenda devem ser bem compreendidos uma vez que a morfologia resultante relaciona-se diretamente às propriedades finais da blenda. No caso de blendas imiscíveis, a separação de fases favorece o aparecimento de regiões interfaciais de fraca interação e de baixa adesão interfacial, exigindo, em muitos casos, o emprego de agentes compatibilizantes para melhorar esta interação e tornar a blenda compatível em seu estado de mistura.

2.4 – Microrreologia de Blendas Poliméricas

A microrreologia é uma área da reologia que tem como objetivo correlacionar as propriedades reológicas macroscópicas, de componentes individuais e de um sistema disperso, como viscosidade e elasticidade, com uma descrição detalhada de mudanças em elementos de volume durante o fluxo. Dessa forma, é possível correlacionar as características reológicas da mistura com a morfologia final da blenda [1,2,10].

Blendas poliméricas miscíveis apresentam comportamento reológico similar aos polímeros puros, pois são compostas por uma única fase e eliminam a morfologia de fases como um parâmetro a ser considerado. O mesmo não ocorre para as blendas imiscíveis, pois a presença de diferentes fases aumenta a complexidade reológica do sistema [3].

O desenvolvimento da morfologia em uma blenda consiste na dispersão de uma fase em presença de outra fase, e para tal é necessário que a fase a ser dispersa se deforme sob o campo de fluxo aplicado.

Taylor *apud* Utracki [11], estendendo pesquisas de Einstein, foi o primeiro pesquisador a investigar teórica e experimentalmente a deformação e quebra da gota, de um líquido Newtoniano em outro líquido Newtoniano. Em

seu estudo, ele observou que quando o raio da gota é grande o suficiente ou quando o campo deformacional aplicado é alto, a gota sofre um processo de ruptura. Taylor demonstrou que durante a deformabilidade no equilíbrio, a gota inicialmente esférica transforma-se em um elipsóide, como apresentado na Figura 2.2.

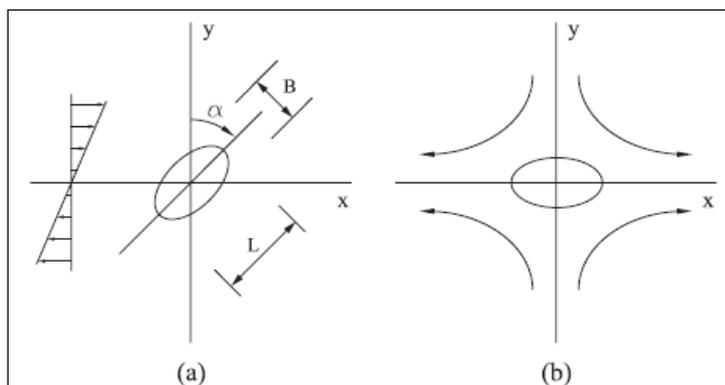


Figura 2.2 - Esquema da deformação de gotas: (a) em fluxo cisalhante uniforme; (b) em campos de fluxo hiperbólicos planos [11].

A morfologia final obtida para uma blenda depende do balanço entre deformação, cominuição e coalescência da fase dispersa, durante o processamento. O alcance de um balanço favorável é um dos principais desafios para a obtenção de blendas poliméricas nanoestruturadas.

A razão de viscosidade (p), definida como a razão entre a viscosidade da fase dispersa, η_d , e a viscosidade da matriz, η_m , (Equação 9), é uma das variáveis mais críticas no controle da morfologia de uma blenda polimérica.

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (9)$$

Em geral, para um sistema binário, se o componente em menor quantidade na blenda apresentar menor viscosidade ($p < 1$), ele estará disperso na matriz de maneira uniforme e orientado na direção do fluxo. Por outro lado, se a viscosidade do componente disperso for superior a da matriz ($p > 1$), o componente em menor quantidade estará grosseiramente disperso e terá uma forma mais esférica, indicando uma maior dificuldade de deformação das partículas. Em geral, uma dispersão mais adequada é obtida quando o valor de

p se aproxima da unidade. Esta diferença de orientação dos domínios em função da viscosidade se dá pelo fato de que a razão de viscosidades determina a extensão da deformação das fases. Quando não há compatibilidade química entre os componentes da blenda imiscível, o tamanho da partícula da fase dispersa torna-se maior com o aumento de p [12].

A diminuição da fase dispersa em partículas menores é função do balanço entre as forças de fluxo aplicadas e a resistência imposta pela tensão interfacial. A correlação de balanço entre as tensões de cisalhamento e a tensão interfacial pode ser quantificada através do número de capilaridade Ca , que pode ser calculado através da equação (10),

$$Ca = \frac{\tau}{\sigma/R} = \frac{\eta_m \dot{\gamma} R}{\sigma} \quad (10)$$

Onde R representa o raio da partícula a ser deformada, η_m é a viscosidade da fase matriz e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento envolvida no processo de deformação da partícula a ser dispersa.

A partir da análise da equação 10 é possível verificar que para baixos valores de Ca , predominam as forças interfaciais e as gotas atingem formatos estáveis. Contudo, no momento em que o número de capilaridade excede um valor crítico $Ca_{critico}$, as gotas tornam-se instáveis e ocorre a ruptura das mesmas.

Em condições de baixo cisalhamento, o parâmetro de deformabilidade (D) de uma gota é definido pela equação (11):

$$D = \frac{L - B}{L + B} \quad (11)$$

Onde L e B são o comprimento (eixo longo) e a largura (eixo curto) da gota deformada, conforme apresentado na Figura 2.2.

Para o caso em que os efeitos da tensão interfacial dominam os efeitos viscosos (i.e., $p = 0$, $Ca \ll 1$), tem-se [13]:

$$D = Ca \frac{19p + 16}{19p - 16} \quad (12)$$

Para o caso contrário, em que os efeitos da tensão interfacial são pequenos quando comparados aos efeitos viscosos (i.e., $Ca = 0, p \gg 1$):

$$D = \frac{5}{4p} \quad (13)$$

Taylor prediz também que a quebra da gota ocorre quando D atinge 0,5. Assim, a cominuição ocorrerá para $D \geq D_{\text{crítico}} = 0,5$, ou seja:

$$Ca_{\text{crítico}} = \frac{1}{2} \frac{16p + 16}{19p + 16} \quad (14)$$

Entretanto, é importante ressaltar que a Equação (14) não é aplicada para sistemas com $p > 1$.

Diversos trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de correlacionar a razão de viscosidade com o fenômeno de quebra de gotas dispersas. Tomotika [11] investigou um mecanismo para dispersar um líquido em outro através da teoria de crescimento de instabilidade capilar de Rayleigh (equação 15) em uma fibrila de um material Newtoniano, em um segundo fluido Newtoniano.

$$R_z = \bar{R} + A \sin \frac{2\pi z}{\Lambda} \quad (15)$$

A Figura 2.3 apresenta a instabilidade senoidal da fibrila, onde são definidos o raio inicial (R_0), o raio médio da fibrila (\bar{R}), a amplitude de distorção (A) e o comprimento de onda da instabilidade senoidal (Λ).

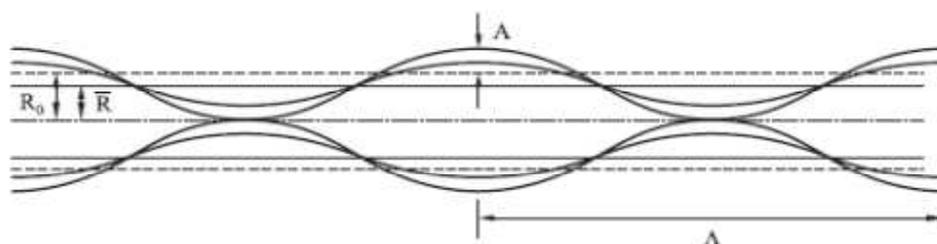


Figura 2.3 – Instabilidade senoidal da fibrila [11].

O raio médio da fibrila (\bar{R}) é definido como:

$$\bar{R} = \left[\frac{(R_0^2 - A^2)}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

A Figura 2.3 mostra que, quando o comprimento de onda da instabilidade senoidal (Λ) for maior que o perímetro da seção transversal da fibrila ($2\pi R_0$), as fibrilas tornam-se instáveis e a tensão interfacial diminui com o aumento da amplitude de distorção. Ocorre neste momento o rompimento da fibrila, dando origem a uma série de partículas pequenas em linha. A amplitude de distorção (A), nesse caso, deve crescer exponencialmente com o tempo, sendo que o rompimento das fibrilas ocorrerá se o tempo de mistura for maior que o tempo de ruptura e/ou a amplitude da distorção for maior que o raio médio da fibrila.

Todas as considerações anteriormente colocadas sobre a ruptura de gotas newtonianas levam em conta sistemas newtonianos diluídos, onde o efeito de gotas adjacentes sobre a coalescência é negligenciado. Em condições reais, a fração volumétrica da fase dispersa de uma blenda polimérica não é desprezível, e desta forma o efeito das gotas adjacentes sobre a quebra deve ser considerado.

2.5 – Coalescência

A redução de tamanho de partícula através do processo da coalescência das gotas é simultaneamente acompanhada do mecanismo de coalescência que provoca o aumento do tamanho das partículas. A coalescência é um fenômeno provocado pelo encontro das partículas durante o processo de dispersão, como apresentado na Figura 2.4.

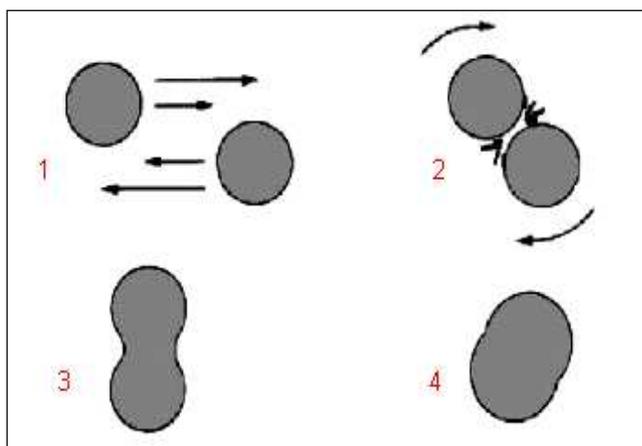


Figura 2.4 – Mecanismo do processo de coalescência das partículas da fase dispersa [14].

As partículas da fase dispersa se aproximam devido ao campo de fluxo que atua sobre elas (1). À medida que a aproximação ocorre, há uma diminuição localizada da fase contínua que as separa. Quando as partículas estão muito próximas, existe apenas um filme da fase contínua separando-as (2). Caso esta aproximação prossiga, há a ruptura do filme, e a formação de um “pescoço” ligando as mesmas (3). Após esta etapa, ocorre a fusão total das partículas, dando origem a uma nova partícula maior que as partículas de origem (4) [14].

A presença de compatibilizantes do tipo copolímero em bloco na blenda reduz a sua tensão interfacial e dificulta a ocorrência da coalescência. O uso de compatibilizantes reativos produzidos *in situ* proporciona maior eficiência que os copolímeros em bloco previamente sintetizados, pois eles são formados durante a etapa de cominuição e simultaneamente previnem a ocorrência da coalescência. A eficiência no impedimento da coalescência destes copolímeros é tão elevada que pode simplesmente suprimir o processo de coalescência por completo. A Figura 2.5 apresenta a ação do agente compatibilizante durante o estabelecimento da morfologia em blendas poliméricas.

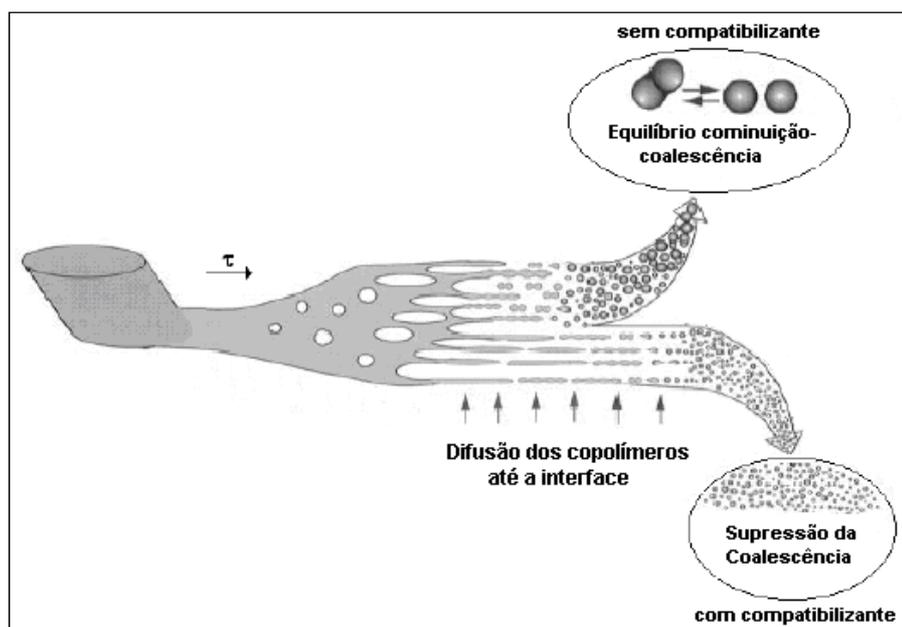


Figura 2.5 - Representação esquemática da ação do compatibilizante durante o desenvolvimento da morfologia em blendas poliméricas [16].

A principal diferença entre os mecanismos de impedimento de coalescência através da adição de copolímeros em bloco previamente sintetizados e de copolímeros enxertados obtidos *in situ* é que o primeiro abaixa o valor da tensão interfacial enquanto o segundo, além de abaixar a tensão interfacial, previne a coalescência através de efeitos estéricos entre as superfícies das partículas, como mostrado na Figura 2.6 [15].

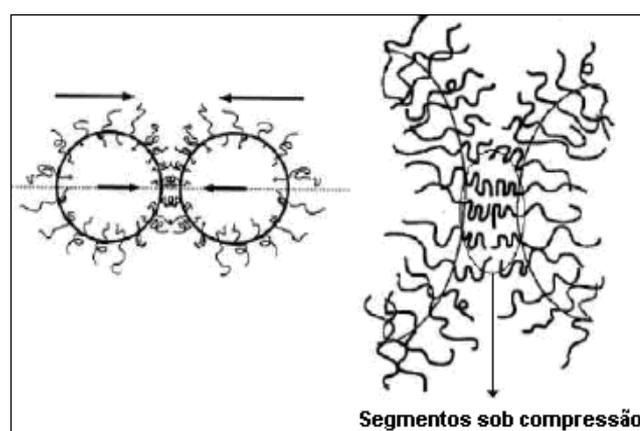


Figura 2.6 – Mecanismo de impedimento estérico da coalescência [16].

Portanto, a cominuição de partículas da fase dispersa pode reduzir significativamente seu tamanho médio se a coalescência for suprimida. A partir da equação (4) pode-se observar que à medida que ocorrem sucessivas

reduções de tamanho de partículas, diminuindo seu raio R , a razão σ/R torna-se suficientemente elevada para impedir posteriores cominuição pelas condições de cisalhamento impostas à mistura. Assim, a cominuição sucessiva ocorre durante o processo de dispersão até que a máxima condição de cisalhamento imposta pelo equipamento de dispersão é atingida, proporcionando um tamanho de partícula final de equilíbrio. Caso contrário a cominuição poderia conduzir a uma condição final de dispersão onde a blenda atingisse seu estado de miscibilidade total, ou seja, um estado de perfeita dispersão molecular.

O limite de cominuição é atingido quando um equilíbrio dinâmico é alcançado entre as forças termomecânicas e as forças termodinâmicas. Por outro lado, se a tensão interfacial σ for reduzida é possível reduzir o valor de R para as mesmas condições impostas pelo equipamento. Desta forma o uso de compatibilizantes, como emulsificantes, favorece a redução de tamanho de partículas no estágio de equilíbrio de dispersão.

Wu [17] propôs uma relação que estabelece o diâmetro final de partícula D_f . Esta relação é expressa pela Equação 17:

$$D_f = \frac{4\sigma\eta_r^{\pm 0,84}}{\dot{\gamma}\eta_m} \quad (17)$$

Onde $\eta_r = (\eta_d/\eta_c) = p$. O expoente de η_r torna-se $-0,84$ para $\eta_r < 1$, e $0,84$ para $\eta_r > 1$. Através desta expressão também é possível prever que uma redução na razão de viscosidade η_r , quando seus valores são superiores a 1, proporcionará uma redução no valor de D , mantendo a tensão interfacial σ e o nível de cisalhamento, constantes.

O alcance de um balanço adequado entre η_r , σ e intensidade de dispersão pode proporcionar a redução de D dentro de uma escala nanométrica, desde que a coalescência seja completamente suprimida. Para atingir o estado nanoestruturado também é necessário controlar a estrutura molecular do compatibilizante, quando utilizado um copolímero em bloco ou quando for formado *in situ* durante compatibilização reativa.

2.6 - Compatibilização de Blendas Poliméricas

Uma grande parte das misturas de polímeros é termodinamicamente imiscível, apresentando uma microestrutura multifásica e instável, principalmente durante o processamento. Como as propriedades mecânicas dependem fortemente da morfologia de fases da blenda, sistemas imiscíveis são freqüentemente compatibilizados para obter uma morfologia adequada, com dispersão e distribuição da fase dispersa otimizadas. A presença de agentes compatibilizantes melhora o grau de interação entre as fases, tornando a blenda compatível em seu estado de mistura.

a) Adição de Agente Compatibilizante

Neste método, copolímeros em blocos ou enxertados, com blocos ou enxertos compatíveis com ambos componentes da blenda, são incorporados à mistura. Cada bloco ou enxerto interage com a sua fase semelhante, localizando-se idealmente na região interfacial e melhorando a interação entre as fases [18]. Um esquema deste método de compatibilização está descrito na Figura 2.7. No entanto, a incorporação de copolímeros em blocos ou enxertados apresenta algumas restrições, pois além de ser um processo de custo elevado, só é viável quando é possível sintetizar copolímeros com características adequadas de massa molar, composição, disposição e o comprimento dos blocos.

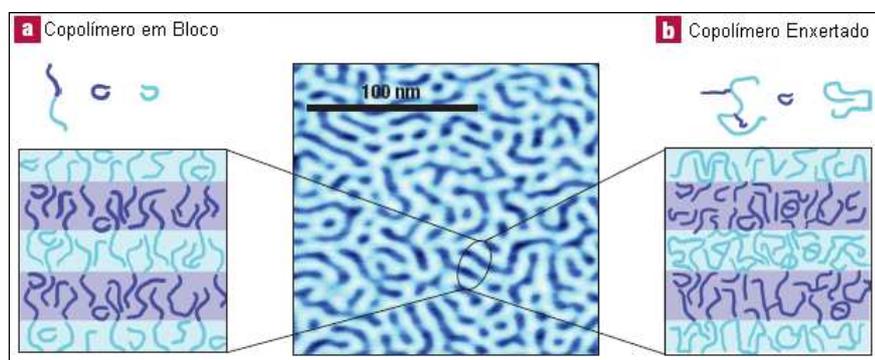


Figura 2.7 – Representação esquemática do método de compatibilização baseado na adição de copolímeros em blocos ou enxertados [19].

Uma rota alternativa e promissora para este método de compatibilização é a adição de um copolímero randômico com meros compatíveis com os componentes da blenda, cujo processo de síntese é mais simples e mais barato que a obtenção de copolímeros em blocos ou enxertados.

b) Compatibilização Reativa

Neste método, o compatibilizante é gerado “*in situ*” durante o processamento, a partir de reações químicas entre os sítios reativos adicionados previamente a um, ou ambos componentes da blenda [1]. O copolímero em bloco ou enxertado formado, localiza-se na interface diminuindo a tensão interfacial e levando a estabilização dimensional da fase dispersa. Um esquema representativo deste método de compatibilização é apresentado na Figura 2.8.

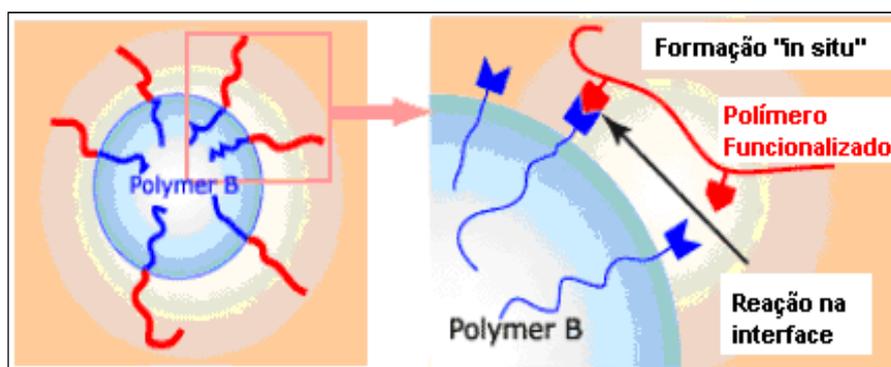


Figura 2.8 - Representação esquemática do processo de compatibilização reativa [20].

Campos [21] utilizou a blenda PET/PC (50/50%wt) e confirmou, por meio de análises de FTIR e NMR (^1H e ^{13}C), a formação de um copolímero randômico após 5 minutos de mistura em reômetro Haake na presença de 1000 ppm de catalisador, sob rotação de 100 rpm e temperatura de 280°C.

2.7 – Transreações em Blendas com Poliésteres

Transreações são importantes reações químicas específicas que podem ocorrer durante o processamento no estado fundido, de blendas compostas por polímeros obtidos por policondensação, tais como poliamidas, poliésteres, etc. Nas blendas poliméricas, essas reações modificam as características químicas e estruturais dos componentes poliméricos melhorando sua miscibilidade

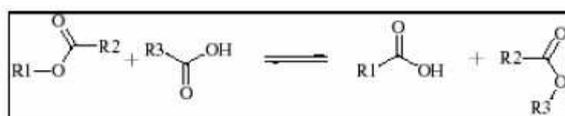
devido à formação de copolímeros em blocos ou randômicos durante o processamento [6].

Kotliar e colaboradores [22] realizaram estudos sobre transreações envolvendo polímeros de policondensação e concluíram que estatisticamente podem ocorrer três diferentes tipos de reações de troca em poliésteres cujas cadeias apresentem grupos hidroxila ou carboxila terminal. As possíveis reações intermoleculares são:

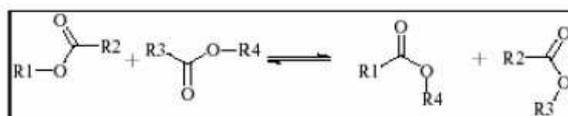
Alcólise: Reação de troca intermolecular entre grupos hidroxila e ésteres:



Acidólise: Reação de troca intermolecular entre grupos carboxila e ésteres:



Transesterificação: Reação de troca intermolecular entre grupos ésteres:



No entanto, o termo transesterificação é comumente empregado para designar qualquer uma das transreações que podem ocorrer entre substâncias que possuem grupos éster reativos em sua estrutura, inclusive o policarbonato.

A importância prática destas reações consiste, primeiramente, na possibilidade de melhorar a compatibilidade da blenda diretamente durante o processamento, e, também, na possibilidade de preparar copolímeros com diferentes composições e randomicidade que podem ser empregados como agentes compatibilizantes [23].

Os métodos analíticos mais empregados para estudar estas transreações são a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a ressonância magnética nuclear (NMR).

3. Revisão Bibliográfica

3.1 – Blendas PC/PBT

O PBT é um poliéster termoplástico semicristalino de cadeia linear e flexível, que apresenta alta regularidade estrutural e elevada tendência à cristalização. Este polímero apresenta boa resistência mecânica, térmica e química, além de boa estabilidade dimensional [24]. A Figura 3.1 apresenta a unidade de repetição presente nas cadeias do PBT.

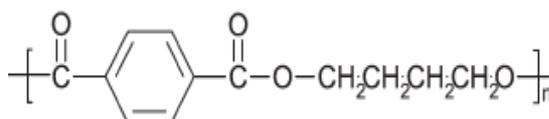


Figura 3.1 - Unidade repetitiva do PBT [24]

O PC é um poliéster termoplástico essencialmente amorfo, de cadeia linear e que apresenta alto valor de temperatura de transição vítrea (T_g entre 140°- 150° C). Suas propriedades principais são: alta resistência ao impacto, rigidez e transparência ótica. Devido à combinação destas propriedades, o PC é um dos termoplásticos mais empregados com o objetivo de aumentar a resistência ao impacto de muitas blendas poliméricas [8]. A Figura 3.2 apresenta a unidade de repetição presente nas cadeias do PC.

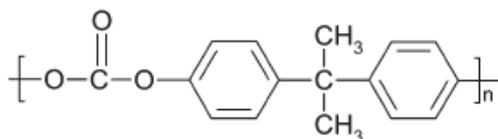


Figura 3.2 – Unidade repetitiva do PC a base de bisfenol-A [24]

A blenda PC/PBT comum, ou seja, com domínios da fase dispersa em escala micrométrica, é uma blenda comercial bem conhecida e muito utilizada, principalmente pela indústria automobilística. No mercado é comercializada por diversas empresas, dentre elas a Sabic Innovative Plastics (antiga GE plastics) sob o nome de Xenoy® e a BASF sob o nome de Ultrabend®. A blenda PC/PBT é um exemplo de blenda imiscível cujas propriedades são compostas pela contribuição individual de cada componente. Nesta blenda, o PBT contribui para o aumento da resistência química e da estabilidade térmica, enquanto que o PC contribui para o aumento da resistência ao impacto, tenacidade e

estabilidade dimensional [25]. A Figura 3.3 apresenta as principais propriedades presentes na blenda Xenoy®.

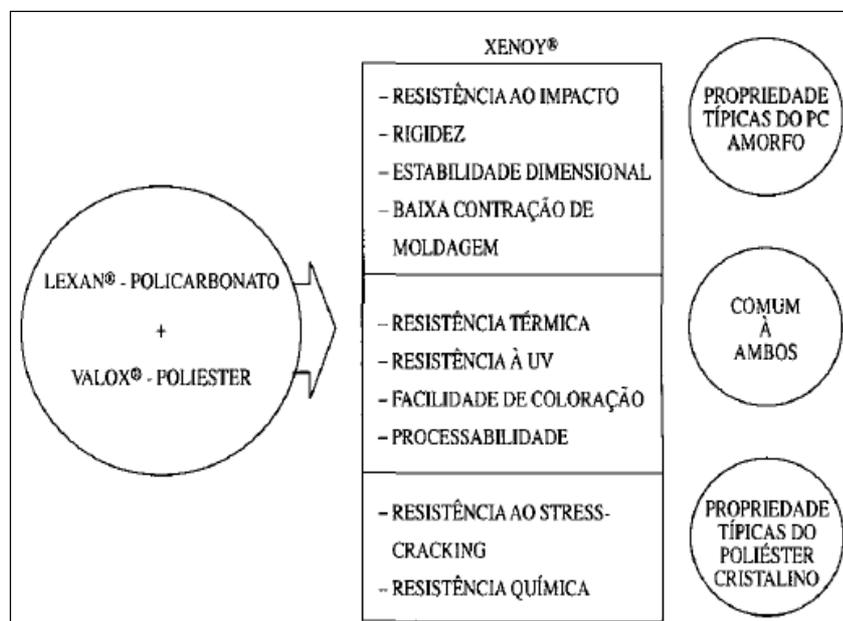


Figura 3.3 – Propriedades Gerais da Blenda PC/PBT (Xenoy®), comercializada pela Sabic Innovative Plastics [26].

A blenda PC/PBT comercial é opaca e, geralmente, composta por 50/50% em massa de cada polímero. Além disso, um elastômero pode ser adicionado à blenda binária para aumentar a resistência ao impacto e a tenacidade da blenda. Nas formulações também são adicionados pigmentos inorgânicos (0.1-2.0% em massa), estabilizantes térmicos e *organofosfitos* que atuam como inibidores de reações de transesterificação, pois, como discutido anteriormente, a ocorrência destas reações altera as propriedades finais da blenda devido à formação de um copolímero randômico que, dependendo da concentração pode promover miscibilidade à blenda.

A Figura 3.4 (a) apresenta uma micrografia obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) de uma blenda PC/PBT comercial que contém em sua formulação a borracha termoplástica metacrilato de metila-butadieno-estireno (MBS) como agente modificador de impacto. A Figura 3.4 (b) apresenta um esquema representativo da morfologia característica desta blenda, observada na micrografia de MET.

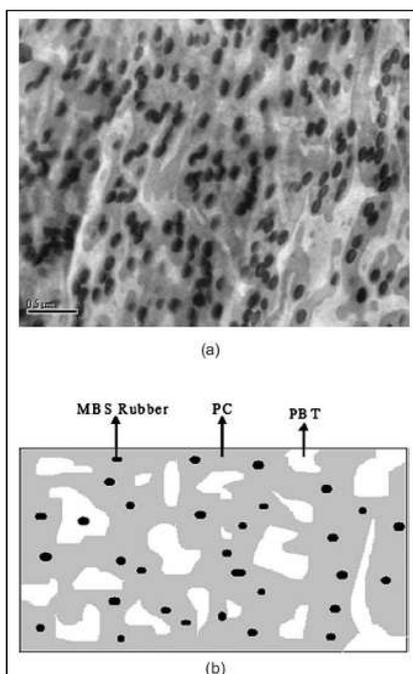


Figura 3.4 – (a) Micrografia de uma blenda comercial PC/PBT/MBS obtida por MET; (b) Esquema representativo da morfologia obtida [25].

Analisando a Figura 3.4, observa-se que a blenda comercial PC/PBT/MBS apresenta morfologia próxima a tipo co-contínua onde a fase rica em PBT é representada pela região mais clara enquanto que a fase rica em PC pela região mais escura. As partículas do modificador de impacto MBS, representadas como esferas pretas, ficam dispersas na fase rica em PC.

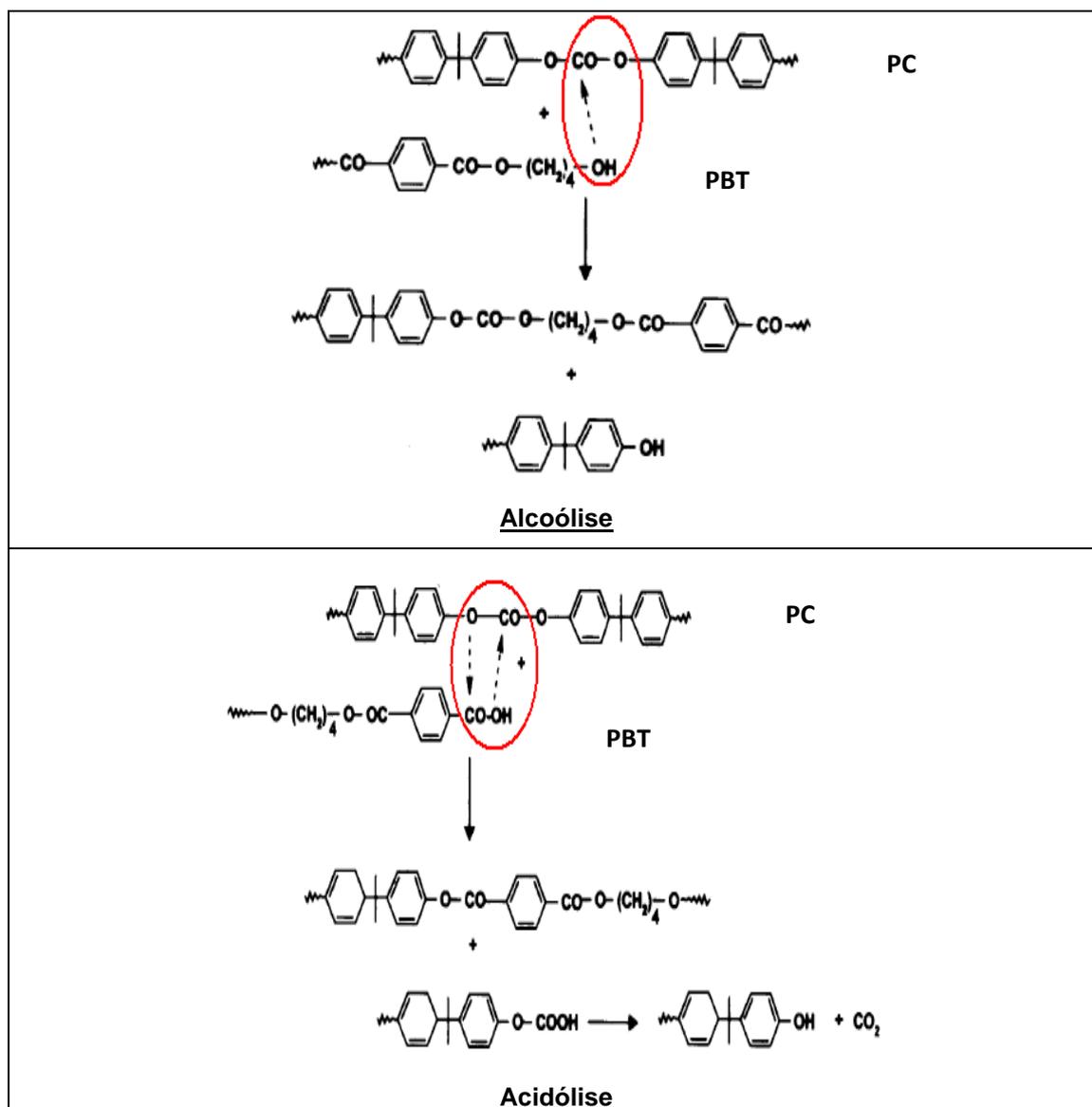
Como discutido anteriormente, transreações podem ocorrer durante o processamento de blenda compostas por poliésteres, como a blenda de PC/PBT. Na blenda comercial, essas reações, além de certo limite, são indesejáveis, pois alteram as propriedades finais da blenda, mas, de acordo com a aplicação, a ocorrência de tais reações pode ser desejável, como no caso da obtenção de copolímeros randômicos para serem adicionados como agentes compatibilizantes.

3.2 – Transreações em Blendas PC/PBT

Devaux e colaboradores [27-30] confirmaram a ocorrência de reações de troca entre os grupos ésteres presentes na blenda PC/PBT. Os métodos de ressonância magnética nuclear (NMR) e espectroscopia de infravermelho (FTIR) foram utilizados para o estudo destas reações. Após submeter amostras

da blenda PC/PBT ao ensaio de reometria capilar, sob diferentes tempos de permanência e elevadas temperaturas, foram detectados novas bandas de absorção nos espectros de FTIR em 1070 e 1740 cm^{-1} , e, também, observou-se o surgimento de novos picos nos espectros de $^1\text{H NMR}$, na região de ressonância dos prótons da unidade tereftálica do PBT. Estes novos picos foram atribuídos ao copolímero formado como produto das reações de troca.

Montaudo [31] determinou os possíveis mecanismos de reação que podem ocorrer durante o processamento da blenda PC/PBT e concluiu que o principal é o que envolve reações de troca entre grupos ésteres, ou seja, a transesterificação. A Figura 3.5 apresenta os mecanismos de reações propostos por Montaudo.



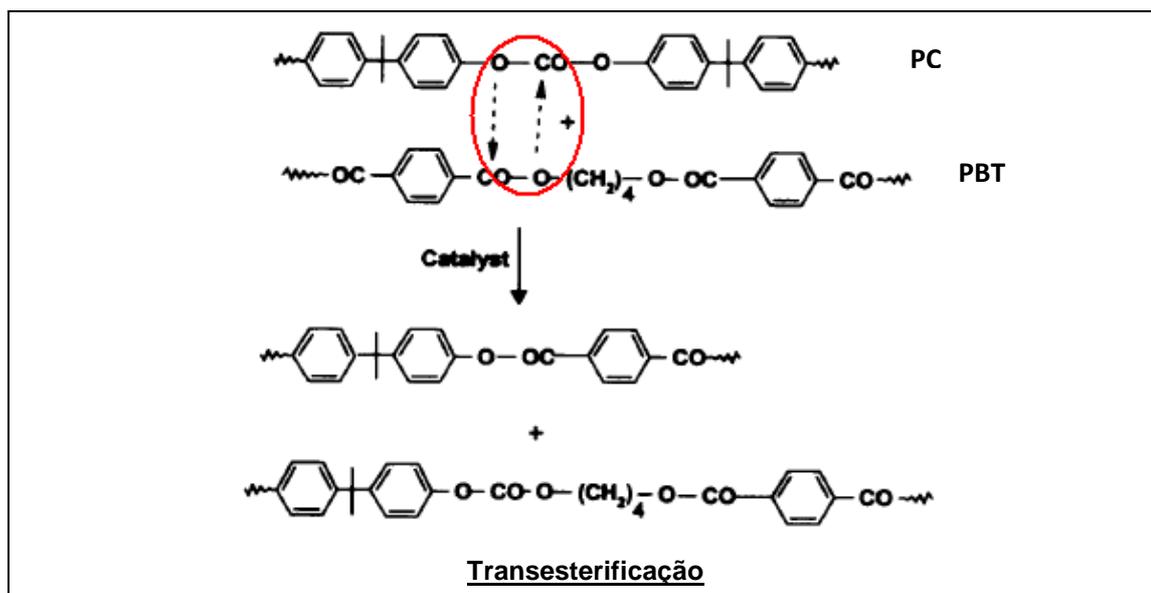


Figura 3.5 – Mecanismos para as transreações que podem ocorrer durante o processamento de Blendas PC/PBT [31].

3.3 – Comportamento de Fases em Blendas PC/PBT

A miscibilidade da blenda PC/PBT tem sido discutida de forma controversa na literatura consultada, e, até o momento, ainda não existe um consenso final sobre o comportamento de fases da mistura.

Marchese e colaboradores [32] estudaram blendas PC/PBT produzidas através de mistura reativa em rêometro de torque, na presença de catalisadores a base de titânio (Ti) e o resultado foi a obtenção de blendas miscíveis, devido a ocorrência de reações de transesterificação entre os componentes da blenda.

Sanchez e colaboradores [33] mostraram que blendas PC/PBT, apesar de transparentes no estado fundido, são consideradas como blendas parcialmente miscíveis, compostas por uma fase rica em PC, uma fase amorfa rica em PBT e uma fase PBT cristalina. O mesmo comportamento foi proposto por Mishra e colaboradores [34] que avaliaram o comportamento térmico de blendas PC/PBT, com teor de PBT restrito a 10% em massa. Neste trabalho, os termogramas de DSC obtidos evidenciaram a presença de uma única temperatura de transição vítrea (T_g), com valor inferior ao exibido pela matriz de PC quando pura.

Delimoy e colaboradores [35] avaliaram o comportamento térmico e a morfologia de blendas PC/PBT, submetidas a diferentes cinéticas de cristalização. Os autores concluíram que blendas compostas por teores de PBT menores que 8% ou maiores que 90% em massa, apresentam comportamento característico de sistemas miscíveis, enquanto que blendas com teor de PBT variando entre 8 e 90% em massa são caracterizadas como misturas parcialmente miscíveis, com morfologia de fases variando de acordo com o teor de PBT adicionado na mistura.

Para misturas com teor de PBT variando entre 8 e 35% em massa, observou-se a formação de uma morfologia dispersa de PBT na matriz de PC. A inversão desta morfologia foi observada para misturas com teor de PBT variando entre 50 e 90% em massa. Para os sistemas com teor de PBT variando entre 35 e 50% em massa, observou-se a formação de uma morfologia co-contínua.

3.4 – Obtenção de Nanoblendas Poliméricas

O termo nanoblenda é empregado para designar blendas poliméricas imiscíveis, cujo tamanho médio dos domínios da fase dispersa é menor que 100 nm [9].

Nos últimos anos, tem-se observado um interesse crescente por parte da comunidade científica pela busca de metodologias que permitam o desenvolvimento de blendas poliméricas nanoestruturadas, pois estes materiais apresentam o potencial de ter algumas propriedades superiores às apresentadas pelas blendas convencionais, em escala micrométrica [36]. Até o momento, a maior parte dos estudos realizados tem enfatizado a produção de nanoblendas poliméricas via polimerização *in situ* de um monômero na presença de outro polímero ou por mistura reativa. A seguir, serão apresentados alguns trabalhos que adotaram estas estratégias para obtenção de blendas poliméricas nanoestruturadas.

Hu e colaboradores [9] empregaram a polimerização *in situ* para a obtenção de nanoblendas de polipropileno, PP, e poliamida 6, PA6. Este processo consistiu na polimerização do monômero da PA6, (ϵ -caprolactama)

na matriz de PP, em uma extrusora dupla rosca. Neste método, a polimerização ocorre simultaneamente com a reação de enxerto entre o PP e a PA6, levando a formação de um copolímero enxertado (PP-g-PA6) que atua como compatibilizante para a nanoblenda. A dimensão da fase dispersa obtida atingiu uma faixa entre 10 e 100 nm, como mostrado na Figura 3.6.

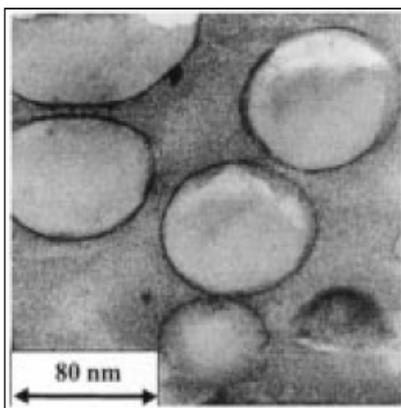


Figura 3.6 – Micrografia de MET obtida para a nanoblenda PP/PA6, produzida via polimerização *in situ* [9].

Ji e colaboradores [37] empregaram a técnica de polimerização *in situ* em conjunto com a técnica de compatibilização reativa para preparar nanoblendas poliméricas de poli(óxido de fenileno), PPO, com PA6. A polimerização aniônica por abertura de anel do monômero ϵ -caprolactama foi realizada na presença de PPO e poliestireno, PS, funcionalizado com metacrilato de metila (MMA), em um frasco de vidro de 3 entradas. O PS-g-MMA reage com as cadeias de PA6 gerando o copolímero PS-g-MMA-g-PA6 que atuará como compatibilizante para a blenda. O resultado foi a obtenção de uma fase dispersa nanoestruturada de PA6 na matriz de PPO (Figura 3.7).

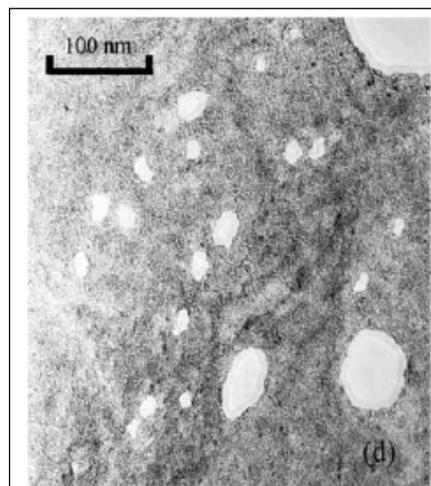


Figura 3.7 – Micrografia de MET obtida para a nanoblenda de PPO/PA6 [37].

Pernot e colaboradores [38], utilizaram a compatibilização reativa para a preparação de blendas de polietileno (PE) com PA6 (80/20% em massa). O polietileno empregado neste estudo foi funcionalizado com anidrido maleíco (MA). Durante a mistura dos componentes, no interior de uma extrusora, houve a formação *in situ* de copolímeros enxertados (PE-g-PA) que levaram a formação de uma blenda com morfologia co-contínua nanoestruturada (Figura 3.8).

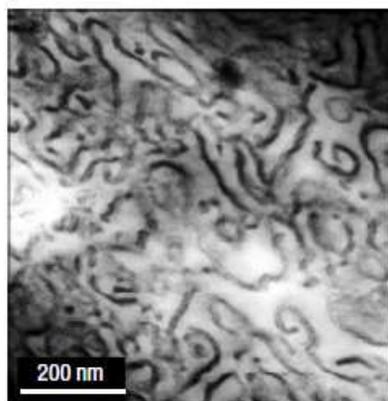


Figura 3.8 – Micrografia de MET obtida para a blenda PE/PA6 (a fase rica em PA6 é representada pela região escura) [38].

Leibler e colaboradores [39] obtiveram nanoblendas poliméricas de poli(metacrilato de metila), PMMA com PA6 por extrusão reativa. Copolímeros enxertados foram produzidos *in situ* pela reação de cadeias moleculares de PMMA modificadas pela adição aleatória de anidrido glutárico, com cadeias de

PA6 de baixa massa molar, terminadas apenas com grupos funcionais NH_2 . Para algumas blendas, a fase dispersa de PA6 atingiu 15 nm de dimensão, conforme mostrado na Figura 3.9. A transparência destas blendas foi equivalente a transparência da matriz pura (PMMA), podendo-se concluir que a dimensão nanométrica da fase dispersa permite a modificação da matriz de PMMA sem o comprometimento da transparência da mesma.

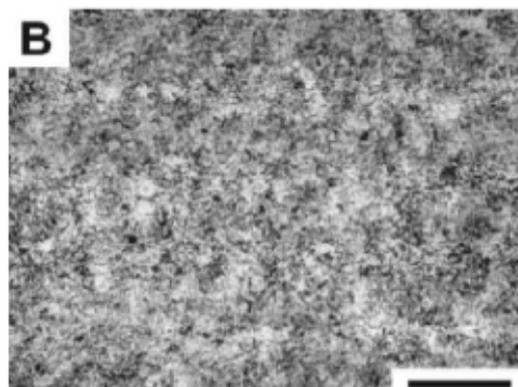


Figura 3.9 – Micrografia da blenda PMMA/PA6 (80/20) compatibilizada. A fase dispersa, escura, é composta pela PA6. A barra representa a escala de 500 nm [39].

Foram encontrados poucos trabalhos na literatura, cujo objetivo principal foi a obtenção de nanoblendas a partir, apenas, do processo de mistura no estado fundido, ou seja, por extrusão. Dentre eles destaca-se o trabalho de Shimizu e colaboradores [40] que obtiveram nanoblendas de poli(fluoreto de vinilideno), PVDF com poliamida 11, PA11, através de mistura mecânica no estado fundido, sem a adição de agentes compatibilizantes. Eles empregaram uma extrusora modificada com capacidade de prover altas taxas de cisalhamento, da ordem de 1000 s^{-1} . A condição de mistura adotada foi submeter à blenda a uma rotação de 1200 rpm por 4 minutos. Amostras da blenda PVDF/PA11 nas composições de 20/80 % em massa e 65/35 % em massa foram obtidas na forma de filmes com espessura de 200 μm . Para comparação, foram preparadas amostras da blenda utilizando rotação de 150 rpm. Os autores observaram a formação de domínios nanoestruturados na blenda PVDF/PA 11 (65/35), submetida a altas taxas de cisalhamento. Na blenda, o PA 11 formou a matriz enquanto que o PVDF a fase dispersa, apresentando domínios com tamanhos na ordem de 1-2 μm . No entanto,

elevando o aumento empregado nas análises de microscopia eletrônica de transmissão, eles observaram a presença de domínios em escala nanométrica de PA 11 na fase de PVDF, formando o que eles atribuíram ser uma morfologia especial composta por um domínio no interior de outro (“domain-in-domain”). Os domínios de PA 11 apresentaram tamanho entre 20 e 100 nm e foram encontrados apenas na fase rica em PVDF. As micrografias que apresentam estes resultados estão descritas na Figura 3.10. Não foram alcançados domínios em escala nanométrica para as blendas processadas a 150 rpm.

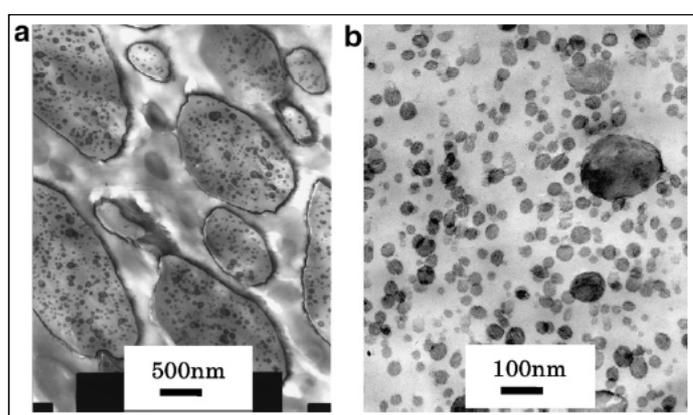


Figura 3.10 – (a) Micrografia obtida por MET para as blendas PVDF/PA 11 (65/35% em massa) submetida a altas taxas de cisalhamento. (b) Aumento dos domínios de PVDF [40].

Além deste trabalho, Ito [41] demonstrou ser possível obter nanoblendas para o sistema imiscível PBT com copolímero estireno-acrilonitrila, SAN, utilizando como compatibilizante reativo o terpolímero metacrilato de metilmetacrilato de glicidila-acrilato de etila, MMA-GMA-EA. A adição de 5% em massa deste compatibilizante modificou essencialmente as morfologias das blendas PBT/SAN, bem como os valores dos diâmetros médios obtidos por análise de imagens. Foi possível obter blendas nanoestruturadas para as composições PBT/SAN/MMA-GMA-EA 94,05/0,95/5 e 92,63/2,38/5. Contudo, para a blenda SAN/PBT/MMA-GMA-EA não se alcançou a escala nanométrica para a fase dispersa de PBT.

4. Materiais e Métodos

4.1– Materiais

Policarbonato (PC), resina de especificação Lexan 141R[®], com elevada transparência (88% de transmissão da luz), da Sabic Innovative Plastics, foi utilizada como matriz das blendas e o poli (tereftalato de butileno) (PBT) foi empregado como fase dispersa.

A Tabela 4.1 apresenta os valores de índice de fluidez e de massa molar viscosimétrica média dos homopolímeros utilizados neste trabalho. A resina PBT a ser empregada como fase dispersa para as blendas estudadas foi definida a partir de um estudo preliminar realizado com o objetivo de avaliar o efeito da massa molar da fase dispersa na obtenção de nanoblendas poliméricas. Para este estudo foram empregadas como fase dispersa para as blendas PC/PBT as resinas Valox 195, 325 e 315 da Sabic Innovative Plastics e a formação de domínios nanoestruturados de PBT foi observada apenas para o sistema produzido empregando a resina Valox 325 como fase dispersa.

Tabela 4.1 – Índices de fluidez e massa molar média dos homopolímeros PC e PBT.

Polímeros	Índice de Fluidez (MFI) (g/10 min)	Massa Molar Viscosimétrica Média (g/mol)
PBT (Valox 325)	50,0 ⁽¹⁾	≈ 33.000 ⁽³⁾
PC (Lexan 141R)	10,5 ⁽²⁾	≈ 30.000 ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ 250°C/2,16 Kg, ⁽²⁾ 300°C/1,2 Kg, [ASTM D1238-00] ⁽³⁾ Fenol/Tetracloroetano (60/40), ⁽⁴⁾

Diclorometano

O copolímero empregado como agente compatibilizante para as misturas foi preparado previamente por mistura mecânica, em reômetro de torque, dos componentes da blenda PC/PBT (50/50% em massa), na presença do catalisador de reações de transesterificação Tyzor[®] TnBT, fabricado pela empresa Dorf Ketal. Este catalisador é um titanato orgânico de nome Butóxido de Titânio (IV) ou Tetra-n-Butil Titanato, com massa molar de 340 g/mol e concentração de Ti igual a 14% em massa. A estrutura química deste catalisador está demonstrada na Figura 4.1.

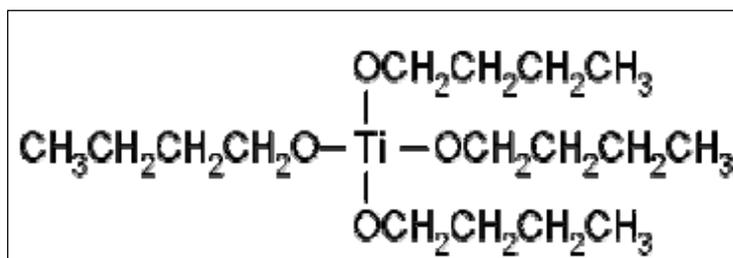


Figura 4.1 – Estrutura Molecular do Catalisador Tyzor®, da Dorf Ketal [41].

4.2 – Metodologia

O procedimento experimental adotado neste trabalho foi executado de acordo com as seguintes etapas:

- i. Obtenção do copolímero-compatibilizante por reometria de torque;
- ii. Caracterização do copolímero por DSC, FTIR e ^1H NMR;
- iii. Caracterização reológica dos componentes PC e PBT puros;
- iv. Processamento das blendas por extrusão mecânica;
- v. Moldagem por injeção dos corpos de prova;
- vi. Avaliação morfológica por microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- vii. Determinação das propriedades mecânicas, térmicas e óticas das blendas;

4.2.1. Obtenção do Copolímero-Compatibilizante

O reômetro de torque é um equipamento que reproduz em menor escala as geometrias dos equipamentos convencionais utilizados industrialmente, como misturadores e extrusoras. Como misturador registra o torque e a temperatura da mistura em função do tempo.

Com o objetivo de estudar a ocorrência de reações de transesterificação entre os componentes da blenda PC/PBT (50/50% em massa) durante o processamento no estado fundido, foram realizados ensaios empregando diferentes teores do catalisador TnBT (1000 e 2000 ppm) e diferentes tempos de mistura (10 e 30 min). As condições de processamento empregadas para a obtenção do copolímero foram: $T = 240^\circ\text{C}$ e rotação de 100 rpm.

As condições adotadas para a obtenção do copolímero foram baseadas no trabalho desenvolvido por Patrícia B. de Campos, em sua Tese de Doutorado intitulada “Análise de Transreações Ocorridas Durante a Obtenção

de *Blendas Poliméricas Constituídas de Poliésteres Termoplásticos*”, defendida em 2008 pelo Programa de Ciência e Engenharia de Materiais, PPGCEM/UFSCar [21].

Antes de serem submetidos ao processo de mistura, os componentes foram secos em estufa a vácuo, a 75°C, por um período mínimo de 16 horas.

4.2.2 – Caracterização do Copolímero-Compatibilizante

a) Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Os termogramas de DSC foram utilizados para confirmar a ocorrência de reações de transesterificação entre os componentes da blenda, pois estudos já realizados [25,31] mostraram que a formação do copolímero, como produto destas reações, é caracterizada pela substituição das 2 Tg's características dos componentes PC e PBT puros, por uma única Tg com valor intermediário às observadas para os componentes puros. Além disso, a análise dos termogramas de DSC permitiu o estudo do comportamento de miscibilidade e a cristalinidade da mistura em função da extensão destas transreações.

As medidas de DSC foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo DSC 2920. Amostras das blendas, com massa variando entre 5-10 mg, foram submetidas a dois ciclos de aquecimentos e um de resfriamento à taxa de 10°C / min e temperatura variando de 30 a 260 °C. Para o cálculo da porcentagem de cristalina das blendas adotou-se o valor de 142 J/g como 100% de cristalinidade do PBT [42].

A técnica de DSC também foi utilizada para caracterização das propriedades térmicas das blendas PC/PBT e PC/PBT/Cop estudadas. Para tal, utilizou-se os mesmos parâmetros já descritos para caracterização do copolímero-compatibilizante.

b) Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Segundo a literatura [27-30], quando reações de transesterificação ocorrem durante o processamento no estado fundido de blendas PC/PBT, observa-se o surgimento de novas bandas de absorção, em 1070 e 1740 cm⁻¹,

nos espectros de FTIR obtidos para as misturas. Estas bandas são atribuídas a ligação éster aromático presente no copolímero formado, vide figura 4.2

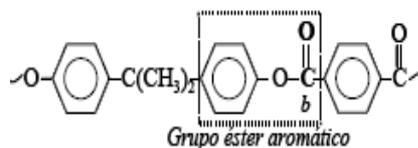


Figura 4.2- Estrutura química do copolímero-compatibilizante empregado como compatibilizante para as blendas [27].

Os espectros de FTIR utilizados neste trabalho foram obtidos em um Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier de marca Perkim & Elmer, modelo 1000. As amostras utilizadas foram filmes depositados sobre janelas de KBR, utilizando como solvente uma mistura (3:1) de clorofórmio e hexafluorisopropanol (HFIP).

c) Ressonância Magnética Nuclear de Próton (^1H NMR)

Os núcleos de certos elementos e isótopos comportam-se como se fossem magnetos rodando ao redor de um eixo. Os núcleos de hidrogênio simples (^1H) e do isótopo carbono-13 (^{13}C) apresentam esta propriedade. Quando se submete um composto contendo átomos de ^1H ou de ^{13}C a um campo magnético muito forte e, simultaneamente, se irradia com energia eletromagnética, o núcleo destes compostos pode absorver energia através de um processo denominado ressonância magnética. Essa absorção de energia é quantizada e produz um espectro característico para cada composto [43].

Os espectros de ^1H NMR proporcionam importantes informações sobre a estrutura molecular de blendas PC/PBT, particularmente na região entre $\sigma=8,0$ e $\sigma=8,4$ onde se localizam os sinais atribuídos aos prótons das unidades tereftálicas e que são essenciais para a avaliação da ocorrência de reações de transesterificação durante o processamento de misturas de PBT e PC [26-29].

Os espectros de NMR foram obtidos em um equipamento de marca BRUKER, modelo ARX 400 (400 MHz para frequência do hidrogênio) e foram utilizados para confirmar a formação do copolímero como produto das reações de transesterificação entre os componentes da blenda.

Para obtenção dos espectros, as amostras foram dissolvidas em um mistura de ácido trifluoracético/clorofórmio $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$ (1:3), empregando como padrão interno para a atribuição dos sinais, o Tetrametil Silano (TMS).

4.2.3. Caracterização Reológica dos Homopolímeros PC e PBT

a) Avaliação das Viscosidades

O comportamento reológico dos componentes puros, sob baixas taxas de cisalhamento, foi determinado em ambiente inerte de nitrogênio e $T=240^\circ\text{C}$, utilizando-se um reômetro de deformação controlada ARES, da Rheometric Scientific. A geometria de ensaio utilizada foi a de placas paralelas, com diâmetro de placa de 25 mm e distância entre as placas de 1 mm.

Para avaliar a viscosidade dos componentes, sob altas taxas de cisalhamento, foi empregado um reômetro capilar Instron 4467, com temperatura do barril de 240°C e capilar longo ($L/D = 33$ e $D = 0,765$ mm).

Antes da realização de cada ensaio reológico, os materiais foram secos em estufa a vácuo, a 75°C , por um período mínimo de 16 horas.

b) Avaliação das Características de Torque

A avaliação das características de torque dos componentes puros foi realizada utilizando um reômetro de Torque Haake, com volume da câmara igual a 69 cm^3 e menor distância entre os rotores sendo de 1,4mm. As condições de processamento adotadas foram: temperatura de 240°C , rotação de 170 rpm, e tempo de mistura igual a 10 minutos.

4.2.4. Processamento das Blendas e Moldagem dos Corpos de Prova

As blendas PC/PBT, com e sem adição de agente compatibilizante, foram obtidas a partir da mistura mecânica dos componentes em uma extrusora dupla rosca co-rotacional, de bancada, com $L/D=25$ da B&P Process Equipment and Systems, modelo MP19-TC, com perfil de rosca único. A rosca utilizada apresenta elementos de condução e mistura responsáveis por provocar cisalhamento suficiente para boa dispersão das partículas da fase dispersa. O perfil de rosca utilizado está descrito na Figura 4.3 a seguir:

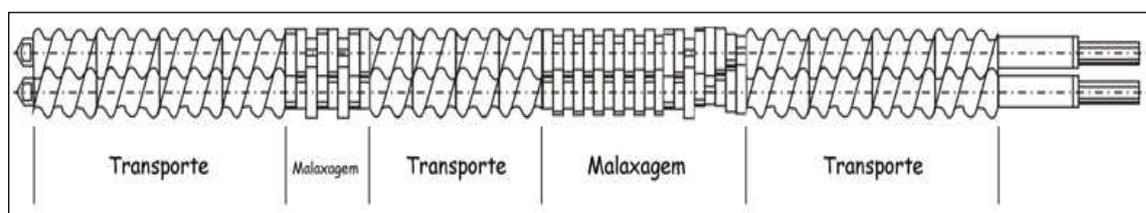


Figura 4.3 – Ilustração esquemática do perfil de rosca utilizado na extrusão das blendas.

O perfil de temperatura adotado para a extrusão mecânica das blendas foi 200°C – 215°C – 225°C – 230°C – 240°C, seqüencialmente desde a zona de alimentação até a matriz, rotação de 170 rpm e vazão de 0,7 Kg/h.

A moldagem dos corpos de prova foi feita em máquina injetora modelo Arburg Allrounder 270V, com força de fechamento de 30 toneladas. Os corpos de prova foram moldados por injeção conforme as normas ASTM D638 para ensaios de tração e ASTM D256 para o ensaio de resistência ao impacto Izod. O perfil de temperatura utilizado foi de 245°C – 255°C – 270°C – 275°C – 275°C. A pressão média de injeção foi de 1300 bar e a temperatura do molde foi estabilizada em 50°C, com tempo de resfriamento de 30s.

As condições de processamento adotadas para a extrusão e posterior injeção dos corpos de prova foram mantidas constantes para todas as misturas estudadas neste trabalho e para evitar a degradação hidrolítica durante o processamento, os materiais foram previamente secos em estufa a vácuo à 80°C por 16 horas.

Neste trabalho foram produzidas blendas PC/PBT (95/5% em massa), com a adição 0, 1, 3 e 5% em massa do copolímero-compatibilizante. O copolímero, previamente moído em moinho criogênico, foi adicionado mecanicamente às misturas antes do processamento por extrusão mecânica.

O teor da fase dispersa foi mantido constante em 5% em massa, com o objetivo de proporcionar um balanço favorável entre os processos competitivos de cominuição e coalescência das partículas da fase dispersa, uma vez que o aumento do teor / volume de partículas de fase dispersa no meio favorece os processos de colisão e recombinação das partículas em tamanho maiores.

4.2.5 – Caracterização das Propriedades Óticas

As propriedades óticas dos materiais representam as respostas que estes apresentam quando submetidos a uma radiação eletromagnética, em particular à luz visível. Quando a luz passa de um meio para outro como, por exemplo, do ar para o interior de um sólido, vários fenômenos ocorrem simultaneamente. Uma parte desta radiação é transmitida, uma parte é absorvida e outra é refletida na interface ar-sólido. Ao final, a intensidade de luz incidente sobre o material deve ser igual à soma das intensidades transmitidas, absorvidas e refletidas.

Os materiais que são capazes de transmitir a luz incidente são ditos transparentes, pois é possível ver através deles. Translúcidos são os materiais nos quais a luz é transmitida de forma difusa, ou seja, a radiação é espalhada no interior do material de forma que os objetos vistos através deles apresentem baixa definição. Por último, os materiais que não transmitem a luz incidente são chamados de opacos.

De maneira geral, o resultado da interação da luz visível com os materiais é dependente da microestrutura e da superfície, pois a presença de imperfeições na superfície pode ser uma fonte de turbidez nos casos em que as dimensões desses defeitos são significantes em comparação com o comprimento de onda da luz. No que diz respeito à microestrutura, matérias multifásicos que apresentam domínios de fase com dimensões próximas ou superiores ao comprimento de onda da luz, podem difratar e espalhar a radiação incidente, de forma a se tornarem translúcidos ou opacos. Nos materiais transparentes onde as imperfeições óticas (i.e., defeitos de superfície e domínios da fase dispersa) apresentam dimensões inferiores ao comprimento de onda da luz, como em blendas poliméricas nanoestruturadas, a luz é transmitida e o material continua a ser transparente [44,45].

Neste trabalho, o ensaio de transmitância da luz visível foi realizado para avaliar o grau de transparência das blendas obtidas quando comparadas a matriz de PC pura. Para isso, fez-se uso de corpos de prova de tração injetados conforme a norma ASTM D638, com 3,2 mm de espessura na região central do corpo de prova. Os ensaios foram realizados empregando um

espectrofotômetro de luz visível Haze-Gard Plus modelo AT-4725, de acordo com a norma ASTM D-1003.

4.2.6 - Avaliação Morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Diferentemente do microscópio óptico (MO) que emprega a luz para a formação da imagem, os microscópios eletrônicos utilizam a interação elétron-matéria. A principal vantagem deste tipo de microscópio é a resolução, definida como a menor distância entre dois pontos da amostra que podem ser visualizados como dois pontos distintos na imagem [46]. Nos microscópios óticos a resolução é da ordem de 200 nm enquanto que nos microscópios eletrônicos esta resolução pode chegar a 0.2 nm, para os microscópios eletrônicos de transmissão (MET).

Devido à alta resolução (0.2 nm), a microscopia eletrônica de transmissão é a técnica mais indicada para avaliar o tamanho final das partículas da fase dispersa em blendas poliméricas nanoestruturadas. Uma das etapas críticas da utilização desta técnica é o preparo de amostras, uma vez que estas devem ser bem finas, na ordem de 100 nm, para permitir a penetração do feixe de elétrons e a obtenção da imagem. Para tal, é empregada a técnica de crio-ultramicrotomia que utiliza facas de diamante para o corte das amostras [6].

Outra etapa crítica da análise de MET consiste em se estabelecer o contraste adequado entre as fases de interesse. Em alguns casos este contraste ocorre naturalmente devido a diferenças no índice de refração, composição química ou características do corte da amostra, mas na maioria é imprescindível a realização de tratamento químico ou tingimento das amostras. Os agentes de tingimento mais utilizados para contrastamento de blendas poliméricas são o tetróxido de ósmio e o tetróxido de rutênio [45].

Amostras das blendas PC/PBT, com e sem adição do compatibilizante, foram fatiadas com o auxílio de um ultramicrotomo (modelo Reichert Ultracut FC4, da Leica), sob temperatura de -50°C e espessura de corte de 30 nm. Para melhorar o contraste entre as partículas da fase dispersa e da matriz, as amostras foram tingidas por exposição a vapor de tetróxido de rutênio (RuO_4)

por 4 horas. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM120, com tensão de 120 kV.

4.2.7 – Caracterização das Propriedades Térmicas

a) Análise Térmica Dinâmico- Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica tem sido amplamente usada como uma técnica de caracterização de polímeros, através da detecção dos processos de relaxação, tanto macroscópico quanto molecular, por apresentar sensibilidade muito superior (por volta de três ordens de grandeza) quando comparada às técnicas convencionais de análise térmica (DSC, TMA etc.) [46].

Essa técnica fornece informações a respeito do módulo elástico ou de armazenamento (E'), do módulo de dissipação viscosa ou de perda (E'') e do amortecimento mecânico ou atrito interno ($\tan \delta = E''/E'$) de um material quando sujeito a uma solicitação mecânica.

A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) estuda a resposta de um corpo viscoelástico quando submetido a uma força oscilatória, do tipo senoidal, permitindo a determinação de propriedades viscoelásticas de homopolímeros e blendas poliméricas.

Neste trabalho, a técnica de DMTA foi utilizada para determinar as temperaturas de transição vítreas das blendas estudadas, uma vez que amortecimento mecânico ou $\tan \delta$ permite a determinação direta da temperatura de transição vítrea (T_g) dos componentes estudados.

As amostras utilizadas foram corpos de prova injetados segundo a norma ASTM 256, para o ensaio de tração e as medidas foram realizadas em um Analisador Dinâmico Térmico Mecânico da Rheometric Scientific. As amostras, foram solicitadas sob tração em frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 3°C/min, de 0 a 180°C.

4.2.8 – Caracterização das Propriedades Mecânicas

a) Resistência a Tração

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron, modelo 5569, com célula de carga de

50 kN e velocidade de ensaio de 50 mm/min. Os ensaios foram realizados utilizando 10 corpos de prova injetados, segundo a norma ASTM D638-90.

Para obtenção dos valores do módulo sob baixas taxas de deformação (0,05 – 0,25%), foi utilizado um extensômetro com abertura de 50 mm.

b) Resistência ao Impacto

A *resistência ao impacto* ou *tenacidade sob impacto*, representa a capacidade de um material de absorver energia mecânica, sob deformação, sem romper, ou seja, representa a habilidade de um material de se deformar durante a solicitação mecânica, sendo, portanto, uma das propriedades mais importantes para a especificação do comportamento mecânico de um dado polímero/ blenda polimérica. Dentro deste contexto, materiais com elevado valor de tenacidade são classificados como *dúcteis* e são capazes de sofrerem grandes deformações permanentes sem que ocorra a fratura, enquanto que materiais que possuem baixa tenacidade são classificados como *frágeis*, não suportando deformação plástica (permanente) antes do processo de fratura.

A determinação da resistência ao impacto das blendas estudadas neste trabalho foi realizada empregando o ensaio de impacto IZOD entalhado, sob temperatura ambiente. Os corpos de prova utilizados foram moldados por injeção segundo a norma ASTM D256 e os ensaios foram realizados em um equipamento CEAST modelo Resil 25R. Os corpos de prova foram entalhados em um entalhador de marca CEAST modelo Notchvis.

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos durante a execução deste trabalho.

5.1. Obtenção e Caracterização do Copolímero-Compatibilizante

O emprego de copolímeros em blocos ou enxertados como agentes compatibilizantes para blendas poliméricas é uma prática comum e muito utilizada, apesar do elevado custo atribuído a este método de compatibilização. Uma rota alternativa e promissora para a compatibilização de blendas baseia-se na incorporação de copolímeros randômicos com meros compatíveis com ambos os componentes da blenda, cujo processo de síntese é mais simples e mais barato que a obtenção de copolímeros em blocos ou enxertados.

Neste trabalho, utilizou-se um copolímero randômico, obtido como produto de reações de transesterificação entre os componentes da blenda PC/PBT ocorridas durante o processamento no estado fundido, como próprio compatibilizante para a blenda. O copolímero foi previamente produzido por mistura reativa em reômetro de torque e, posteriormente, foi adicionado mecanicamente as misturas antes do processamento por extrusão mecânica.

5.1.1. Análise sob Reometria de Torque

A possibilidade do acompanhamento em tempo real das variações de torque e, conseqüentemente, da viscosidade de polímeros e blendas poliméricas, torna o reômetro de torque um dos principais equipamentos utilizados para reproduzir em menor escala as geometrias dos equipamentos utilizados industrialmente para a mistura e processamento de materiais poliméricos, como misturadores e extrusoras.

Além disso, o reômetro de torque tem sido muito utilizado no estudo de diferentes fenômenos químicos e físicos que podem ocorrer durante o processamento no estado fundido de blendas poliméricas, pois a ocorrência de tais fenômenos, em geral, ocasiona alterações significativas nos valores de torque obtidos.

No caso de blendas compostas por polímeros de condensação, como o PC e o PBT, a ocorrência de reações de transesterificação durante o processamento no estado fundido é evidenciada por uma região da curva com aumento de torque. Este aumento pode ser atribuído à presença de um material de maior viscosidade, indicando a formação de um copolímero como produto destas reações.

Neste trabalho, um reômetro de torque do tipo Haake foi utilizado para a produção do copolímero a ser utilizado como agente compatibilizante para as blendas estudadas. Para tal, os componentes da blenda PC/PBT (50/50%wt), previamente secos em estufa a vácuo por 16 horas a 70°C, foram misturados na presença de diferentes teores do catalisador de reações de transesterificação TnBT (1000 e 2000 ppm) e, sob diferentes tempos de mistura (10 e 30 minutos). Foram estudadas diferentes condições de processamento, com o objetivo de determinar a condição ótima para a produção do copolímero.

A Figura 5.1 apresenta as curvas de reometria de torque obtidas para os componentes puros com e sem a adição do catalisador, após 10 minutos de mistura. Estes ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar o efeito individual da adição do catalisador sobre os homopolímeros PC e PBT.

Analisando os resultados obtidos para o PC, não se observam alterações significativas nas características de torque obtidas para o homopolímero com a adição de 1000 ppm de catalisador, quando comparado ao PC puro. No entanto, com o aumento do teor de catalisador para 2000 ppm, observa-se uma queda acentuada no valor final de torque obtido após 10 minutos de mistura, de 6,7 N.m para o homopolímero PC puro para 1,2 N.m para amostra com adição de 2000 ppm de TnBT, indicando que o catalisador, nesta concentração, favorece as reações de degradação e a diminuição da viscosidade do PC.

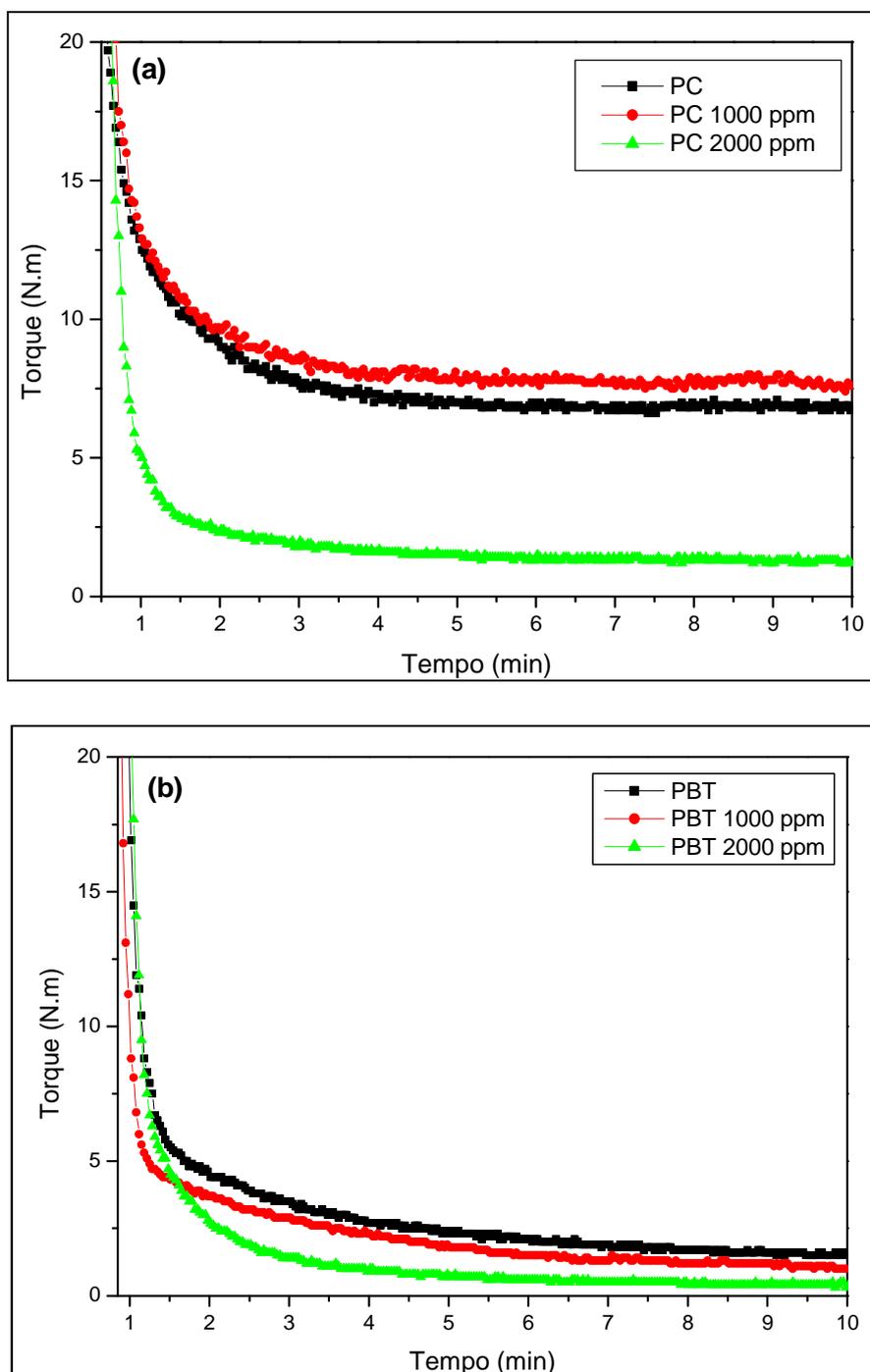


Figura 5.1 – Curvas de Reometria de Torque obtidas para: (a) PC e (b) PBT com e sem adição de catalisador, após 10 minutos de mistura, a 240 °C e 100 rpm.

Analisando os resultados obtidos para o homopolímero PBT, observa-se para todas as amostras uma queda lenta nos valores de torque durante todo o tempo de ensaio. Esta queda tornou-se mais acentuada com a adição do catalisador, indicando que a adição do TnBT favorece a degradação do

homopolímero. A queda nos valores de torque mostrou-se ainda mais acentuada com o aumento do teor de catalisador de 1000 para 2000 ppm.

Tabela 5.1 - Valores de torque finais obtidos para os homopolímeros PC e PBT, com e sem a adição de catalisador, após 10 minutos de mistura, a 240 °C e 100 rpm

Amostra	Torque (N.m) Após 10 minutos de mistura
PC	6,7 ± 0,5
PC 1000 ppm	7,6 ± 0,6
PC 2000 ppm	1,2 ± 0,3
PBT	1,6 ± 0,3
PBT 1000 ppm	1,2 ± 0,4
PBT 2000 ppm	0,6 ± 0,2

A Figura 5.2 apresenta as curvas de torque obtidas para as blendas PC/PBT (50/50%wt), com e sem adição de catalisador, após 10 e 30 minutos de mistura. Analisando as curvas de torque x tempo obtidas, observa-se a presença de uma região com aumento de torque (pico) para as blendas estudadas, nos diferentes tempos de mistura, evidenciando que reações de transesterificação podem estar ocorrendo durante o processamento no estado fundido, sendo catalisadas pela presença de Ti residual da síntese do PBT, no caso da blenda pura, ou adicionado na forma do catalisador TnBT. A presença deste pico de torque sugere que um material de maior massa molar pode estar sendo formado como produto destas reações, evidenciando assim a formação do copolímero. No entanto, observa-se queda nos valores de torque após a formação dos produtos de transesterificação, indicando que o material formado pode estar sendo degradado. Na literatura pesquisada, não foram encontrados estudos semelhantes com reometria de torque utilizando essa concentração de catalisador.

Para a blenda com adição de 2000 ppm, observa-se que o tempo necessário para o surgimento deste pico de torque é muito inferior quando comparado as demais misturas, sugerindo que a cinética das reações de

transesterificação entre os componentes da blenda é favorecida com o aumento do teor de Ti no meio reacional.

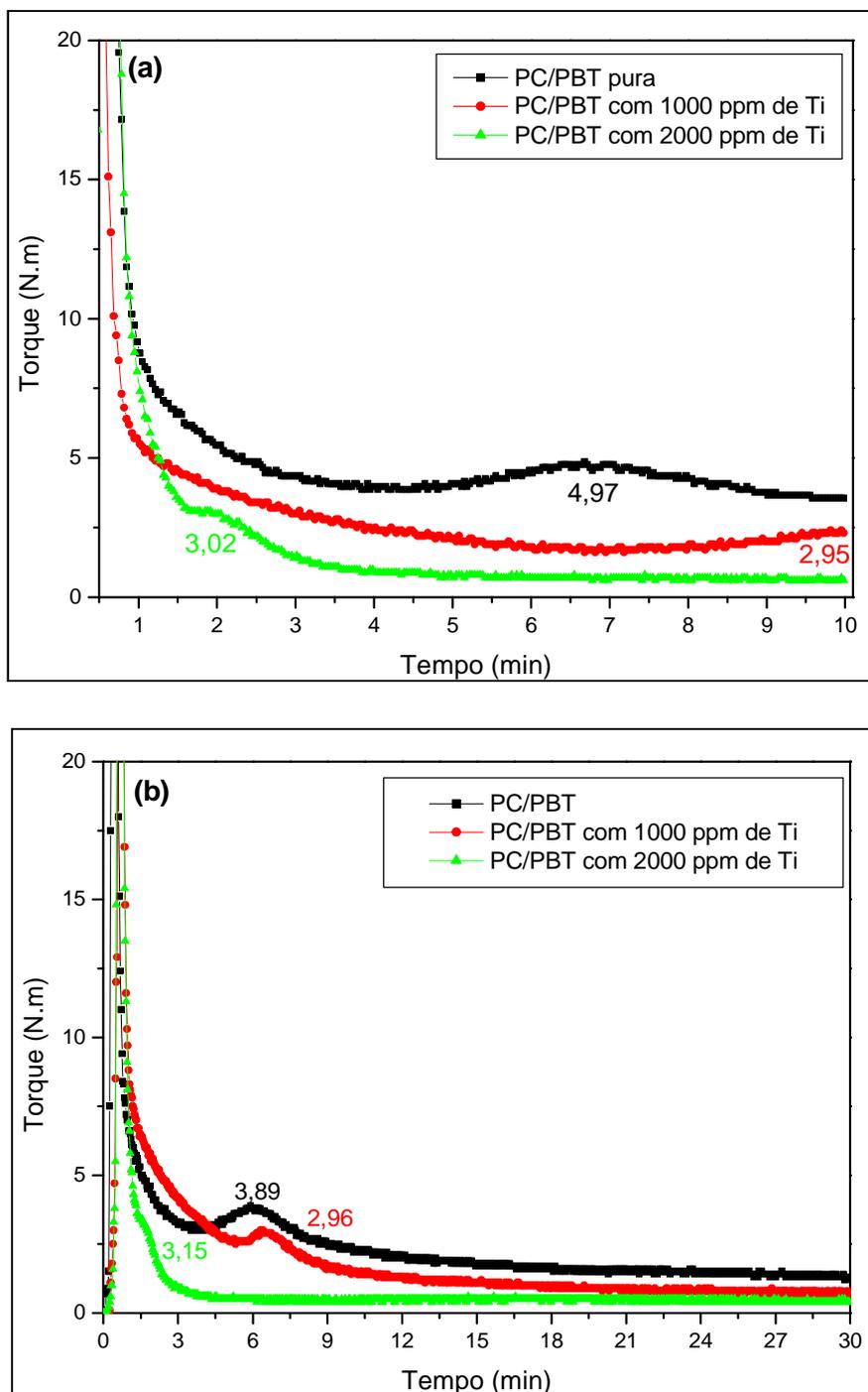
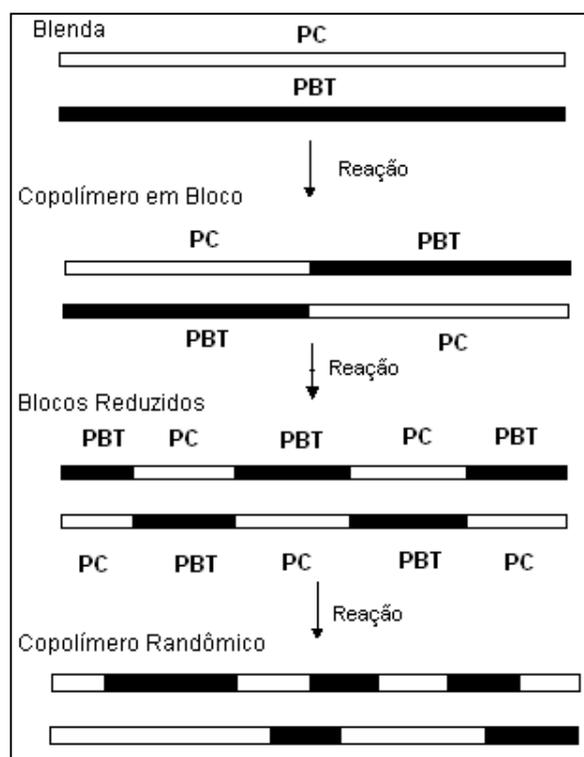


Figura 5.2 – Curvas de Reometria obtidas para as blendas PC/PBT (50/50%wt), após (a) 10 e (b) 30 minutos de mistura, a 240°C e 100 rpm.

Assim, a partir da análise dos resultados de reometria de torque obtidos para o PC e o PBT concluiu-se que a adição do catalisador ocasionou um

aumento na velocidade de degradação dos homopolímeros. No entanto, no caso da blenda PC/PBT, foi verificado que a adição de catalisador ocasionou o surgimento de um pico de torque nas curvas de torque x tempo, evidenciando a ocorrência de reações de transesterificação entre os componentes da blenda e a formação de um material de maior viscosidade.

Segundo a literatura [6,23], à medida que a extensão das reações de transesterificação aumenta, a composição da blenda torna-se cada vez mais complexa, pois inicialmente há a formação de copolímeros em bloco que com o aumento da extensão destas reações tornam-se randômicos (Esquema 5.3). Além disso, à medida que estes copolímeros são formados é esperado um aumento no grau de interação e na miscibilidade dos componentes da blenda.



Esquema 5.3 - Sequência de evolução das reações de transesterificação (adaptado de [6]).

Para confirmar a formação do copolímero, as amostras obtidas após os ensaios de reometria foram caracterizadas por DSC, FTIR e ^1H NMR.

5.1.2. Análise dos homopolímeros e blendas PC/PBT por DSC

A calorimetria diferencial exploratória é a técnica de análise térmica mais difundida na análise de polímeros, pois fornece informações qualitativas e

quantitativas a respeito de processos de transformação ou de reações, exotérmicos e endotérmicos, bem como de eventos que envolvem mudanças na capacidade calorífica dos materiais. Além disso, a técnica de DSC é muito usada para analisar a miscibilidade de blendas poliméricas [1,2].

No caso da blenda PC/PBT, a miscibilidade está intimamente relacionada com a extensão das transreações que podem ocorrer durante o processamento no estado fundido, pois estudos já realizados [27,31] mostraram que quanto maior o tempo de mistura ou teor de catalisador adicionado, maior é a taxa de transesterificação entre os componentes da blenda e mais homogênea é a fase amorfa originada a partir da mistura dos homopolímeros.

O comportamento de miscibilidade da blenda PC/PBT há muito tempo é discutido na literatura, mas até o momento não existe um consenso final sobre a miscibilidade desta mistura, uma vez trabalhos já publicados [33,34] mostram que esta blenda é imiscível, enquanto outros defendem uma miscibilidade parcial, restrita a fase amorfa. Estas divergências a respeito do comportamento de miscibilidade da blenda PC/PBT podem ser atribuídas à competição entre diferentes eventos que podem ocorrer quando a mesma encontra-se no estado fundido, como a ocorrência de reações de transesterificação e a cinética de cristalização do PBT, que é alterada pela presença do PC.

Neste trabalho, a técnica de DSC foi empregada para avaliar as mudanças nas transições térmicas dos homopolímeros e das blendas PC/PBT estudadas e, também, para confirmar a formação do copolímero a ser utilizado posteriormente como compatibilizante para a própria blenda.

A Figura 5.4 apresenta os termogramas de DSC, relativos ao segundo aquecimento, obtidos para os componentes puros com e sem a adição do catalisador, após 10 minutos de mistura.

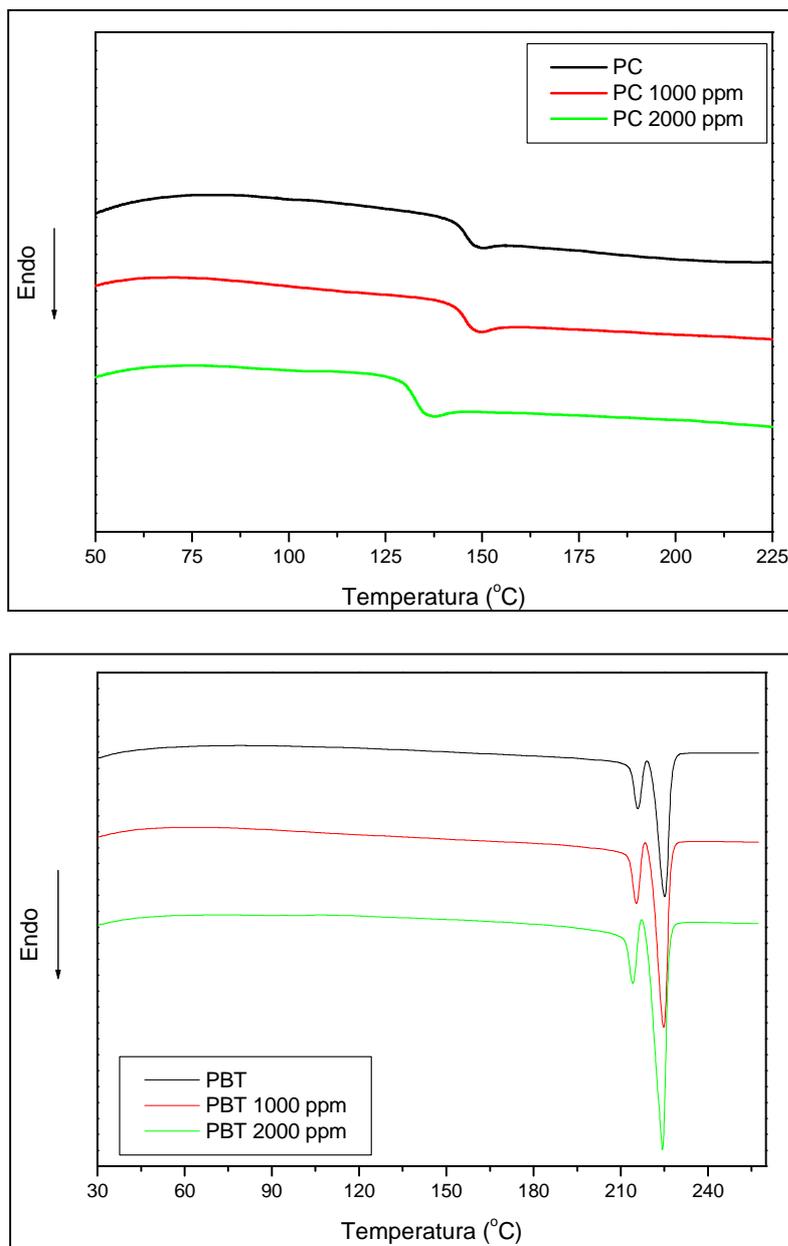


Figura 5.4 – Termogramas de DSC obtidos para: (a) PC e (b) PBT puros, com e sem adição de catalisador, após 10 minutos de mistura

Analisando os resultados obtidos, observa-se que os termogramas obtidos para homopolímero PC, um polímero amorfo, apresentam apenas a temperatura de transição vítrea em torno de 150°C. Além disso, é possível verificar que a adição de 1000 ppm de catalisador não ocasionou alterações significativas no valor da Tg quando comparada a Tg do homopolímero puro (vide Tabela 5.2). Entretanto, o aumento do teor de catalisador para 2000 ppm ocasionou uma queda acentuada no valor da Tg obtida. Os resultados de DSC

corroboram com as curvas de reometria de torque obtidas para o PC, confirmando que o catalisador na concentração de 2000 ppm favorece a ocorrência de reações de degradação que ocasionam a redução da viscosidade e da massa molar média do polímero, deslocando o valor de sua Tg para menores valores.

Tabela 5.2 – Transições térmicas obtidas por DSC para os homopolímeros PC e PBT, com e sem a adição de catalisador, após 10 minutos de mistura.

Amostra	Tg (°C)	Tm (°C)	Cristalinidade (%)
PC	145	-	-
PC 1000 ppm	147	-	-
PC 2000 ppm	133	-	-
PBT	-	215, 224	24
PBT 1000 ppm	-	216, 225	27
PBT 2000 ppm	-	214, 223	32

Analisando os resultados obtidos para o PBT, observa-se para todos os termogramas a presença de dois picos de fusão (Tm), na região entre 200-225°C, que podem ser atribuídos a presença de dois tipos distintos de esferulitos [42]. No entanto, observa-se que o aumento do teor de catalisador ocasionou um ligeiro aumento na cristalinidade do PBT (Vide Tabela 5.2), sugerindo que o catalisador TnBT, favorece a degradação das cadeias do polímero através do mecanismo de cisão de cadeias, facilitando a cinética de cristalização do polímero. Este resultado corrobora com as curvas de torque x tempo previamente obtidas para o homopolímero PBT, que evidenciaram uma tendência maior de degradação das cadeias do polímero com o aumento do teor de catalisador.

Vale ressaltar que pela técnica de DSC não foi possível detectar a Tg característica do PBT que, segundo a literatura, ocorre em torno de 50°C.

A Figura 5.5 apresenta os termogramas de DSC, relativos ao segundo aquecimento, obtidos para as blendas PC/PBT (50/50%wt), com e sem adição de catalisador, após 10 minutos de mistura. Para cada amostra foram realizados dois ciclos de aquecimento e um de resfriamento, sendo o primeiro

aquecimento realizado com o objetivo de eliminar a história térmica do material. Os valores das transições térmicas obtidas para as blends estudadas podem ser visualizadas na Tabela 5.3.

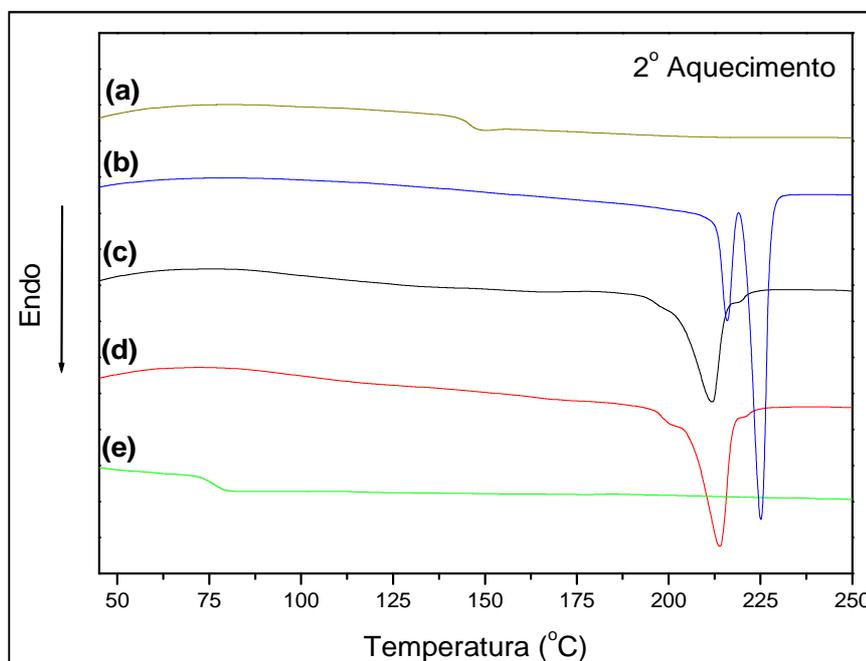


Figura 5.5 - Termogramas de DSC obtidos para: (a) PC; (b) PBT; (c) PC/PBT (50/50) pura; (d) PC/PBT com 1000 ppm; (e) PC/PBT com 2000 ppm de Ti, submetidos a 10 min de mistura;

Analisando os termogramas obtidos para as blends submetidas a 10 minutos de mistura, observa-se que a adição de PC ao PBT alterou consideravelmente seu comportamento de fusão e cristalização, ocasionando uma redução de sua cristalinidade de 24% para o homopolímero puro para 16% na blenda PC/PBT (50/50% em massa).

Tabela 5.3 – Transições térmicas obtidas para as blends estudadas, após 10 min de mistura

Amostra	Tg (°C)	Tm (°C)	Cristalinidade (%)
PC	145	-	-
PBT	-	215, 224	24
PC/PBT	-	197, 212	16
PC/PBT 1000 ppm	-	201, 214	20
PC/PBT 2000 ppm	76	-	0

Além disso, analisando o efeito da adição do catalisador no comportamento térmico das blendas, não se observam alterações significativas nas transições térmicas da blenda com a adição de 1000 ppm de catalisador. No entanto, para a mistura com adição de 2000 ppm de catalisador, observa-se que o pico relativo a fusão cristalina do PBT desapareceu e apenas uma temperatura de transição vítrea é observada, com valor intermediário entre as Tg's dos dois componentes, em aproximadamente 76°C (Tabela 5.3). Este comportamento sugere que reações de troca ocorreram entre os componentes da blenda, ocasionando uma modificação estrutural nas cadeias de PBT e PC e conduzindo a formação de um copolímero amorfo e miscível.

Segundo a equação de Fox (equação 8), desenvolvida para determinação da Tg teórica de blendas compostas por polímeros amorfos, a Tg do copolímero aleatório PC-co-PBT para a blenda PC/PBT (50/50) deveria ocorrer em torno de 88°C, estando, portanto, de acordo com o resultado obtido experimentalmente, considerando que o sistema estudado é composto por um polímero amorfo e um cristalizável, com evidências concretas da ocorrência de uma miscibilidade parcial restrita as fases amorfas de PC e PBT.

Assim, os termogramas obtidos para as misturas estudadas após 10 minutos de mistura sugerem a ocorrência de reações de transesterificação em extensões satisfatórias para alterar completamente o comportamento térmico e de miscibilidade da mistura apenas para a blenda PC/PBT com adição de 2000 ppm. Este resultado mostra-se contrário aos resultados obtidos com a reometria de torque, pois as curvas de torque em função do tempo indicaram a presença de um material de maior viscosidade, a partir dos primeiros minutos de mistura, para todas as blendas estudadas. A diferença entre os resultados pode ser atribuída ao fato de que nas blendas pura e com adição de 1000 ppm de catalisador, o teor de copolímero presente não foi suficiente para alterar a miscibilidade e promover a homogeneização da mistura.

A Figura 5.6, apresenta os termogramas de DSC obtidos para as blendas PC/PBT (50/50%wt), com e sem adição de catalisador, após 30 minutos de mistura. Os valores obtidos para as transições térmicas podem ser visualizados na Tabela 5.4.

Analisando os termogramas obtidos para as blendas submetidas a 30 min de mistura, verificam-se alterações significativas no comportamento de todas as blendas estudadas. No caso da blenda pura, observa-se que o aumento do tempo de mistura favorece o processo de homogeneização da blenda, caracterizado pela diminuição da cristalinidade da mistura e pelo deslocamento das temperaturas de fusão e cristalização da blenda para menores valores. Esta homogeneização pode ser atribuída a um aumento da miscibilidade parcial dos componentes em função do aumento da extensão das reações de transesterificação com o aumento do tempo de mistura, catalisadas pela presença de Ti residual da síntese do PBT.

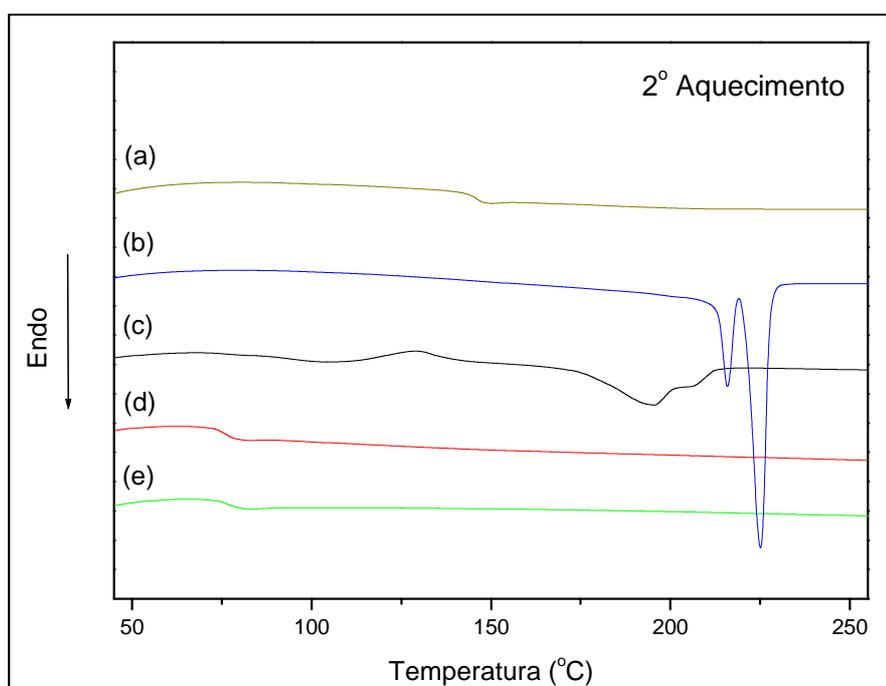


Figura 5.6 - Termogramas de DSC obtidos para (a) PC; (b) PBT; (c) PC/PBT; (d) PC/PBT com 1000 ppm; (e) PC/PBT com 2000 ppm de Ti, submetidos a 30 min de mistura;

Avaliando o efeito do teor de catalisador na ocorrência de reações de transesterificação para elevados tempos de mistura, observa-se para ambas as concentrações do catalisador (1000 e 2000 ppm) a ocorrência de extensão satisfatória de transreações entre os componentes para promover a homogeneização da blenda e a formação de uma única fase amorfa, caracterizada pela Tg em torno de 76°C.

A análise dos termogramas obtidos para as blendas estudadas após 30 minutos de mistura evidencia que a adição do catalisador, sob elevados tempos de mistura, favorece a ocorrência de reações de transesterificação em extensões satisfatórias para alterar completamente o comportamento térmico e de fases da mistura.

Assim, baseado nos resultados obtidos com as curvas de reometria de torque e nos termogramas de DSC, observa-se que a ocorrência de reações de transesterificação durante o processamento no estado fundido de blendas PC/PBT, para as condições de temperatura e rotação utilizadas, é função do teor de Ti no meio reacional e, também, do tempo de mistura/processamento no qual a blenda é submetida, uma vez que foi necessário um menor tempo de mistura para a obtenção do copolímero para a blenda com adição de 2000 ppm do catalisador TnBT.

Tabela 5.4 – Transições térmicas obtidas para as blendas estudadas, após 30 min de mistura

Amostra	Tg (°C)	Tcc (°C)	Tm (°C)	X (%)
PC	145	-	-	-
PBT	-	-	215, 224	24
PC/PBT	-	129	182, 192	7
PC/PBT 1000ppm	71	-	-	0
PC/PBT 2000ppm	72	-	-	0

5.1.3 – Caracterização química dos homopolímeros e blendas por FTIR

A espectroscopia de infravermelho reflete as vibrações moleculares que causam variações no momento de dipolo e polarizabilidade das cadeias moleculares. Sendo únicas para cada molécula, estas vibrações servem para a caracterização da estrutura das cadeias, especialmente a concentração dos grupos constituintes e das forças intramoleculares que atuam entre eles.

Neste trabalho os espectros de FTIR foram utilizados para auxiliar o estudo das variações na estrutura química que ocorrem durante o processamento no estado fundido de blendas PC/PBT. Através das atribuições

das bandas características de absorção dos compostos, a extensão das reações de transesterificação pode ser estimada.

Segundo a literatura [27-31], quando reações de transesterificação ocorrem durante o processamento no estado fundido de blendas PC/PBT, são observadas novas bandas de absorção, em 1070 cm^{-1} e 1740 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à ligação éster aromática, presente no copolímero formado.

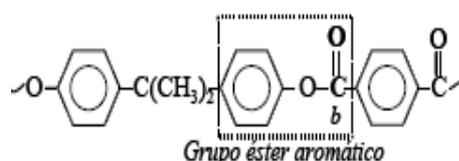


Figura 5.7 - Ligação éster aromática presente no copolímero formado como produto das transreações entre os componentes da blenda PC/PBT [27].

A Tabela 5.5 apresenta os valores de absorção das principais bandas observadas nos espectros de FTIR dos homopolímeros PC e PBT, apresentados na Figura 5.8 São apresentados os espectros obtidos para PC e PBT com e sem a adição do catalisador, na região entre 2000 e 500 cm^{-1} .

Tabela 5.5 – Principais bandas de absorção dos espectros de FTIR do PBT e PC [43].

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Homopolímero
727	Vibração das unidades tereftálicas - $(\text{CH}_2)_4$ -	PBT
1725-1720	Estiramento do grupo carbonila do éster alifático C=O	PBT
1775	Estiramento carbonila do carbonato aromático C=O	PC
1290 – 1100	Estiramento da ligação éster alifática -COO	PC

Analisando os espectros de FTIR obtidos, não se observam alterações significativas nas bandas de absorção do PC e PBT, evidenciando que a técnica de FTIR não é sensível o suficiente para mostrar alterações significativas nas estruturas químicas dos homopolímeros devido à presença do catalisador, após o processamento no estado fundido.

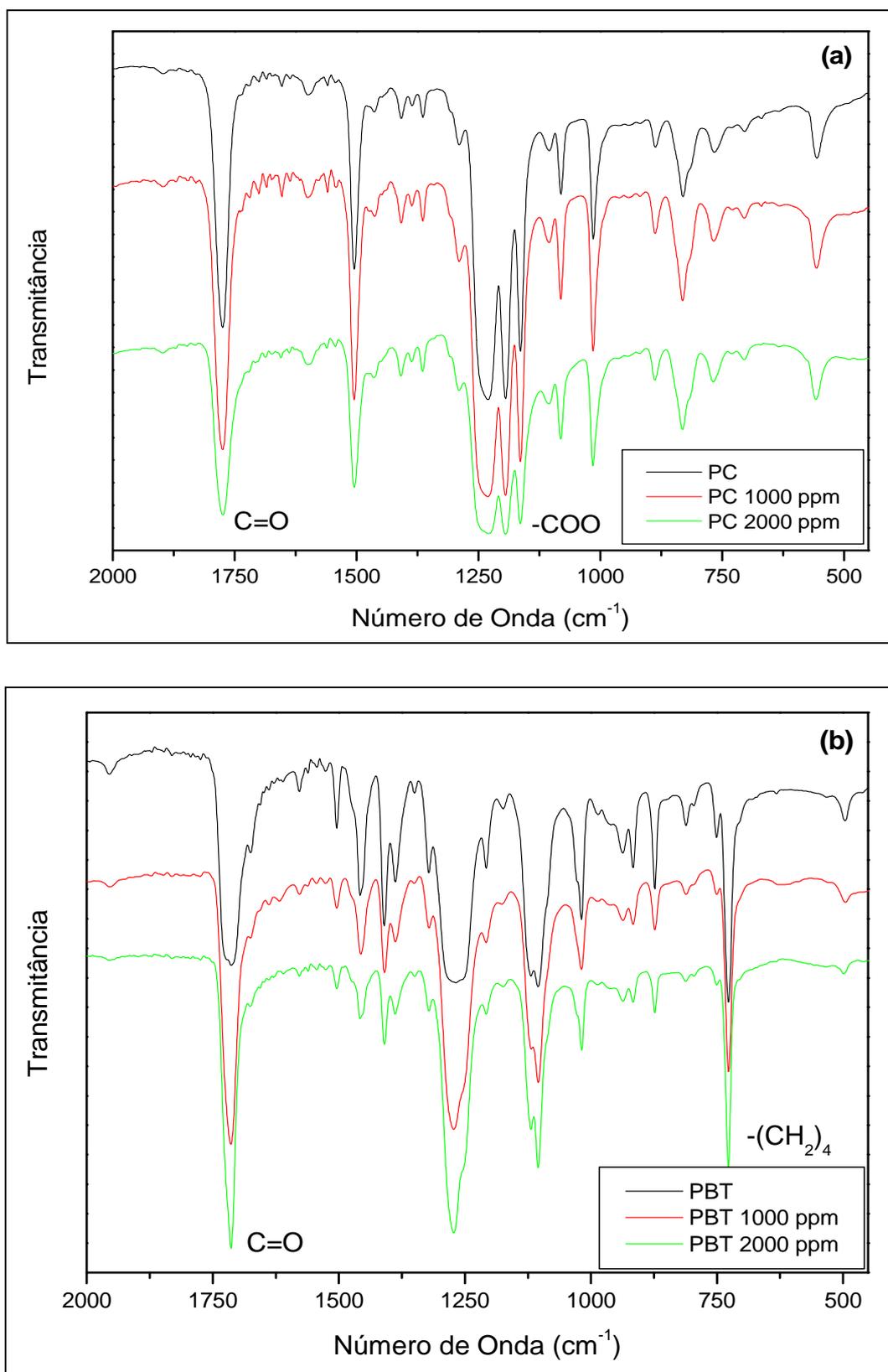


Figura 5.8 – Espectros de FTIR obtidos para: (a) PC e (b) PBT, com e sem adição de catalisador, após 10 minutos de mistura.

A Figura 5.9, apresenta os espectros de infravermelho obtidos para as blends PC/PBT, com e sem adição de catalisador, após 10 minutos de mistura.

Analisando o espectro obtido para a blend PC/PBT pura, observa-se somente a presença das bandas de absorção características dos homopolímeros PC e PBT quando puros, indicando que a extensão de reações de transesterificação entre os componentes da blend não foi suficiente para promover alterações significativas na estrutura química da blend.

Este resultado corrobora com o estudo da sequência de evolução das reações de transesterificação entre os componentes da blend PC/PBT discutida na literatura (Esquema 5.1.3), que indica que inicialmente há a formação de copolímeros em blocos que tornam-se randômicos com o aumento da extensão das transreações. Assim, o surgimento de novas bandas de absorção nos espectros de FTIR obtidos para blends PC/PBT, será passível de detecção pela técnica de infravermelho somente após a formação do copolímero randômico.

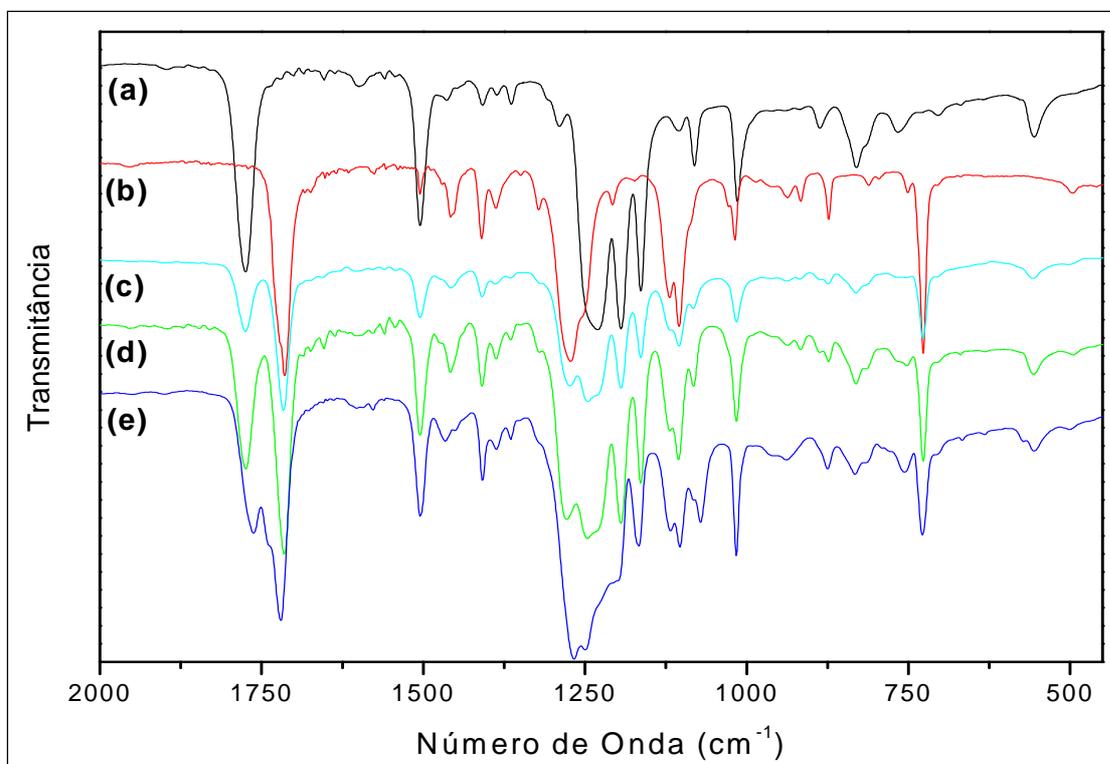


Figura 5.9 – Espectros de FTIR obtidos para (a) PC; (b) PBT; (c) PC/PBT; (d) PC/PBT com 1000 ppm; (e) PC/PBT com 2000 ppm de Ti, submetidos a 10 min de mistura;

Alterações significativas nas bandas de absorção e, conseqüentemente, a formação do copolímero, foram observadas para a blenda com adição de 2000ppm do catalisador. Tais alterações podem ser melhor visualizadas nas Figura 5.10 que apresenta os espectros expandidos, em absorbância, para as blends estudadas.

Analisando o espectro expandido da região entre 2000 e 1600 cm^{-1} , observa-se que as bandas correspondentes aos grupos carbonila (C=O) presentes nos homopolímeros PC e PBT tendem a se aproximar com o aumento do teor de catalisador, dando origem a uma nova banda de absorção em 1740 cm^{-1} , característica do grupo carbonila presente no éster aromático formado.

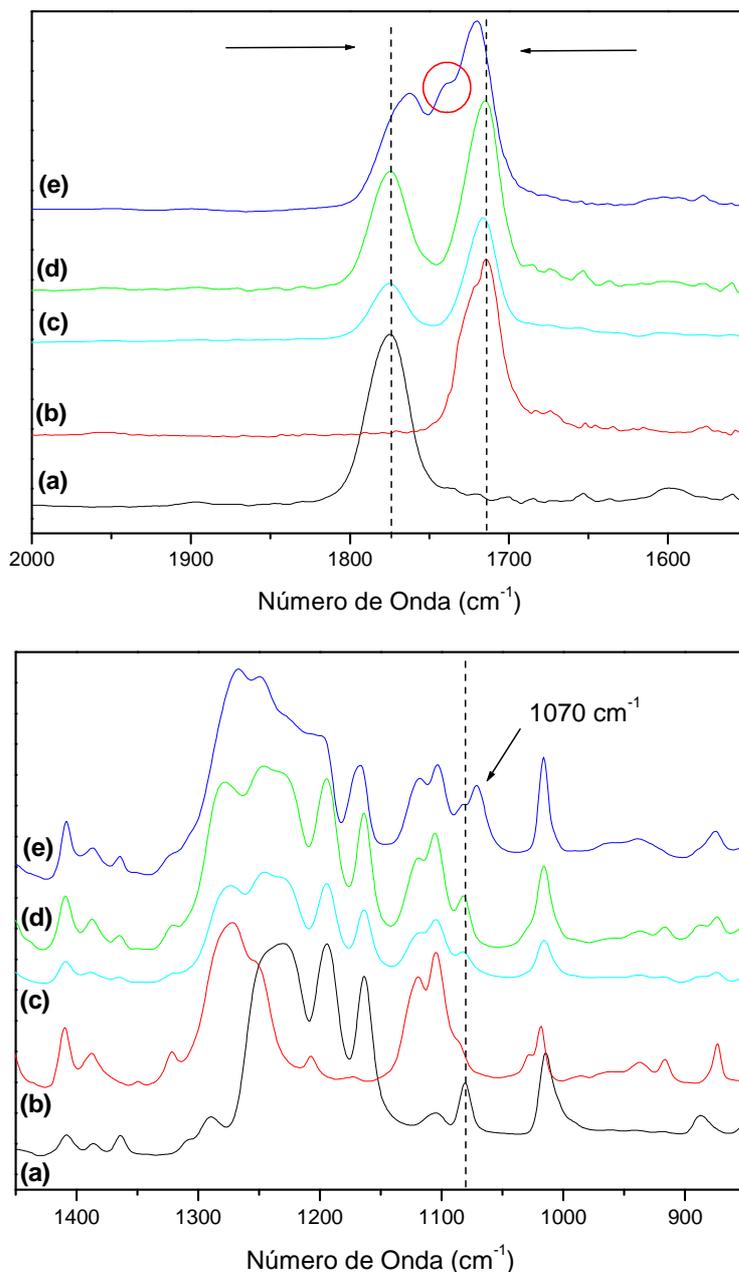


Figura 5.10 – Espectros de FTIR, em absorvância, expandidos obtidos para (a) PC; (b) PBT; (c) PC/PBT; (d) PC/PBT 1000 ppm; (e) PC/PBT 2000 ppm de Ti, após 10 min de mistura;

Além disso, analisando o espectro expandido da região entre 1400 e 900 cm^{-1} uma nova banda em absorção em 1070 cm^{-1} , pode ser observada para o espectro obtido para a blenda com adição de 2000 ppm do catalisador. Esta banda pode ser atribuída a ligação éster aromática, (ph-COO-ph) presente no copolímero formado.

A Figura 5.11 apresenta os espectros de FTIR obtidos para as blendas PC/PBT, após 30 minutos de mistura.

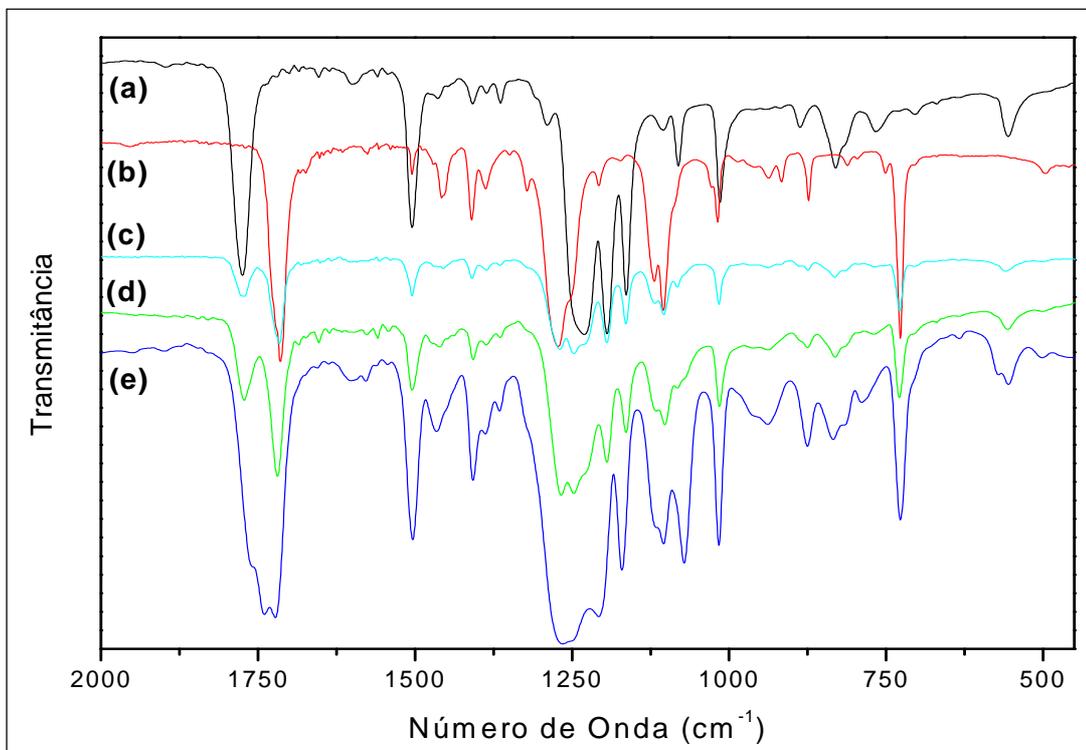


Figura 5.11 – Espectros de FTIR obtidos para (a) PC; (b) PBT; (c) PC/PBT; (d) PC/PBT com 1000 ppm; (e) PC/PBT com 2000 ppm de Ti, submetidos a 30 min de mistura;

Analisando os espectros obtidos, observa-se alterações significativas nas bandas de absorção e, conseqüentemente, a formação do polímero apenas para o espectro de FTIR obtido para a blenda com adição de 2000 ppm de catalisador. Entretanto, avaliando os espectros expandidos, em absorbância, (Fig. 5.12) da região entre 1500 e 900 cm^{-1} , observa-se a presença de um ombro em 1070 cm^{-1} , indicando a ocorrência de reações e a formação do copolímero para a blenda com adição de 1000 ppm de catalisador.

Este resultado corrobora com os termogramas de DSC obtidos para as blendas estudadas, submetidas a 30 minutos de mistura, onde observou-se a homogeneização da blenda e a formação de uma única fase amorfa para as blendas com adição de 1000 e 2000 ppm de catalisador.

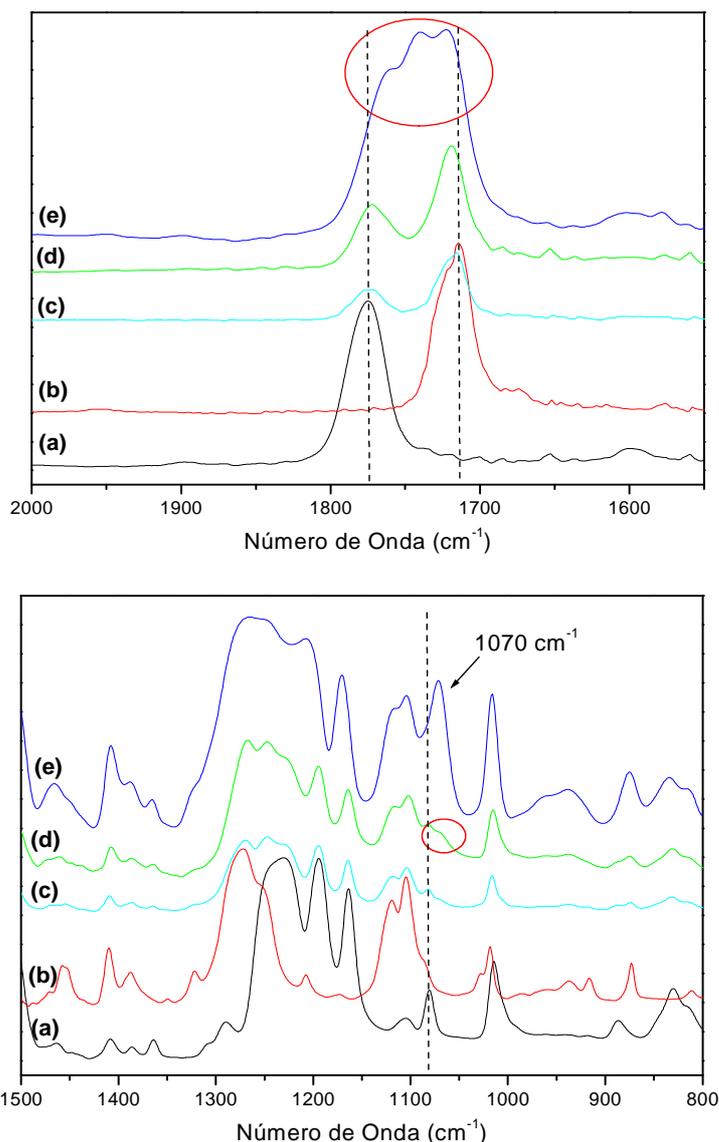


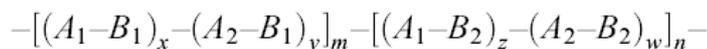
Figura 5.12 – Espectros de FTIR, em absorvância, expandidos para (a) PC; (b) PBT; (c) PC/PBT; (d) PC/PBT 1000 ppm; (e) PC/PBT 2000 ppm de Ti, submetidos a 30 min de mistura;

5.1.4 – Análise dos homopolímeros e blenda PC/PBT ^1H NMR

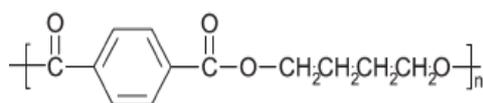
Neste trabalho a ressonância magnética nuclear do próton $^1\text{HNMR}$, por apresentar limite de sensibilidade muito superior que a de FTIR, foi empregada para confirmar a ocorrência de reações de transesterificação entre os componentes da blenda e, também, prover uma idéia da estrutura química do copolímero formado.

Dentro deste contexto, para uma análise mais profunda das transreações e de seus produtos, negligenciando os efeitos dos finais de

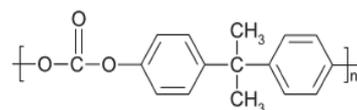
cadeia, deve-se considerar que as transreações em blendas compostas por polímeros de condensação, como o PC e PBT, conduzem a formação de quatro componentes, sendo tais estruturas representadas a seguir [27-30]:



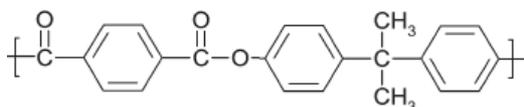
No caso da blenda PC/PBT, A_1 , A_2 , B_1 e B_2 correspondem respectivamente aos grupos butileno, bisfenol A, tereftalato e unidades carbonato; x , y , z e w representam o comprimento médio das seqüências, e m e n são os comprimentos médios dos blocos com a mesma unidade B_1 ou B_2 . Além disso, as seqüências (A_1-B_1) e (A_2-B_2) correspondem as “díades” presentes nos homopolímeros, enquanto que, as seqüências (A_2-B_1) e (A_1-B_2) são resultantes das reações de transesterificação.



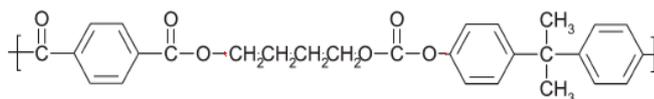
Díade (A_1-B_1) – PBT



Díade (A_2-B_2) – PC



Díade (A_2-B_1) – Produto da Transesterificação

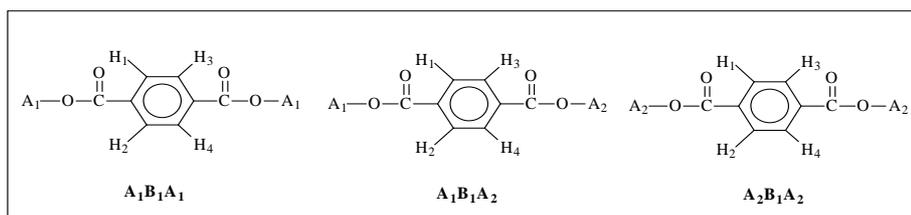


Díade (A_1-B_2) – Produto da Transesterificação

Em termos de tríades, considerando as unidades tereftalato B_1 como unidade central, três diferentes seqüências, $A_iB_1A_k$, podem estar presentes nos copolímero final, assim como apresentado na figura 5.13 abaixo.

A seqüência $A_1B_1A_1$ corresponde ao homopolímero PBT, a seqüência $A_1B_1A_2$ indica que a transesterificação ocorreu somente em um dos lados da unidade tereftalato, enquanto que a seqüência $A_2B_1A_2$ é formada quando as reações de transesterificação ocorrem em ambos os lados da unidade tereftalato.

Figura 5.13 – Sequência de tríades $A_i B_1 A_k$ presentes no copolímero-compatibilizante.



O deslocamento químico dos prótons tereftálicos, B₁, é influenciado pela presença de A₁ e A₂, assim como apresentado na Tabela 5.6. Assim, para a tríade A₁B₁A₁ é esperado somente um sinal em $\sigma = 8,14$ (s, H¹⁻⁴), já para a tríade A₁B₁A₂, espera-se um multiplete variando entre $\sigma=8,18$ e $\sigma=8,33$ (m, H¹⁻² e H³⁻⁴) enquanto que para a tríade A₂B₁A₂ um singlete em $\sigma=8,38$ (s, H¹⁻⁴).

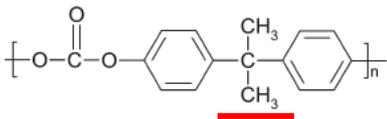
Tabela 5.6 – Deslocamento químico dos prótons da unidade tereftalato [26-29]

Unidades		Prótons	Deslocamento Químico (σ), em ppm
A _i	A _k		
A ₁	A ₁	H ¹⁻⁴	8,06
A ₁	A ₂	H ¹⁻²	8,20
		H ³⁻⁴	8,16
A ₂	A ₂	H ¹⁻⁴	8,28

A Tabela 5.7 apresenta a atribuição dos deslocamentos químicos encontrados nos espectros de ¹H NMR obtidos para os homopolímeros PC e PBT, apresentados na Figura 5.14.

Tabela 5.7 - Deslocamentos químicos característicos dos homopolímeros PC e PBT.

Grupo	Deslocamento Químico	Polímero
 <chem>*C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OCCCCO*</chem>	~ 8,06 ppm Prótons aromáticos da unidade Tereftálica	PBT
 <chem>*C(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OCCCCO*</chem>	~ 2,1 e 4,5 ppm Prótons butilênicos	PBT
 <chem>*OC(=O)c1ccc(cc1)C(C)(C)c2ccc(cc2)O*</chem>	7,5 – 7,0 ppm Prótons aromáticos do grupo bisfenol-A	PC

	<p style="text-align: center;">~ 1,6 PPM Prótons da metila do grupo bisfenol-A</p>	<p style="text-align: center;">PC</p>
---	--	---------------------------------------

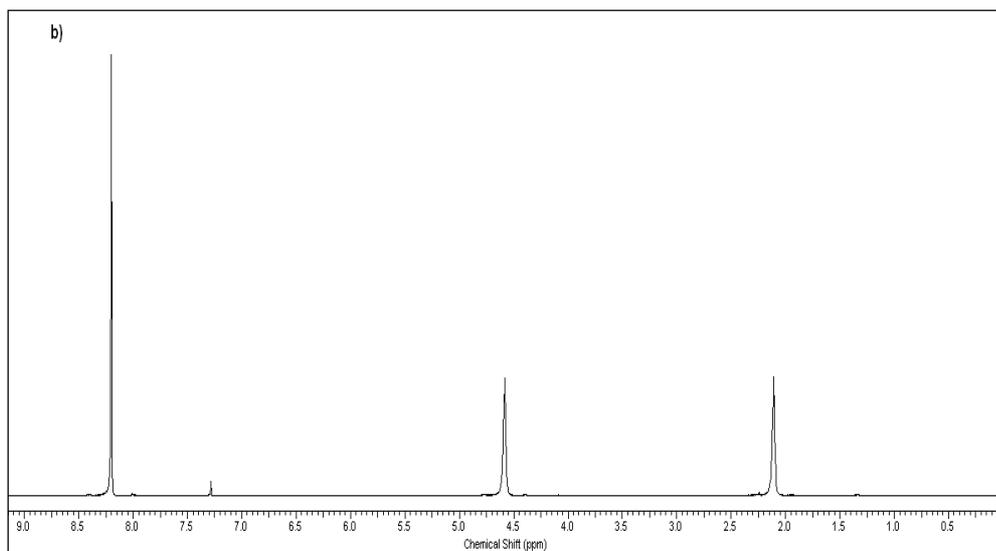
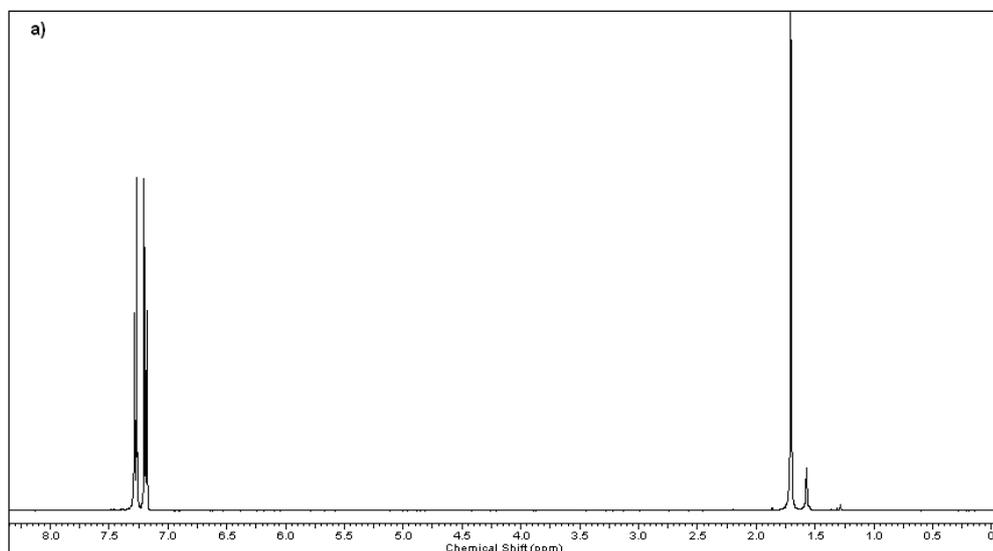


Figura 5.14 – Espectros de ^1H NMR obtidos para: (a) PC e (b) PBT;

A Figura 5.15 (a) e (b) apresenta os espectros de ^1H NMR obtidos para as blendas PC/PBT pura após 10 e 30 minutos de mistura.

Analisando o espectro obtido para a blenda pura, após 10 minutos de mistura, observa-se apenas os deslocamentos químicos correspondentes aos homopolímeros PC e PBT puros, não havendo indícios de que reações de transesterificação ocorreram entre os componentes da blenda. No entanto, analisando o espectro obtido para a blenda pura após 30 minutos de mistura,

observa-se o surgimento de novos picos na região entre 8,0 e 8,5 ppm, sugerindo que reações de transesterificação podem ter ocorrido durante o processamento no estado fundido da blenda, catalisadas pelo Ti residual do processo de síntese do PBT. Além dos novos picos na região da unidade tereftálica, observa-se também o surgimento de novos picos na região dos prótons butilênicos, entre 2,1 e 4,5 ppm, que podem ser atribuídos a formação do copolímero, cuja estrutura química é descrita pela díade (A₁-B₂), comprovando a ocorrência de reações de transesterificação entre os componentes da blenda.

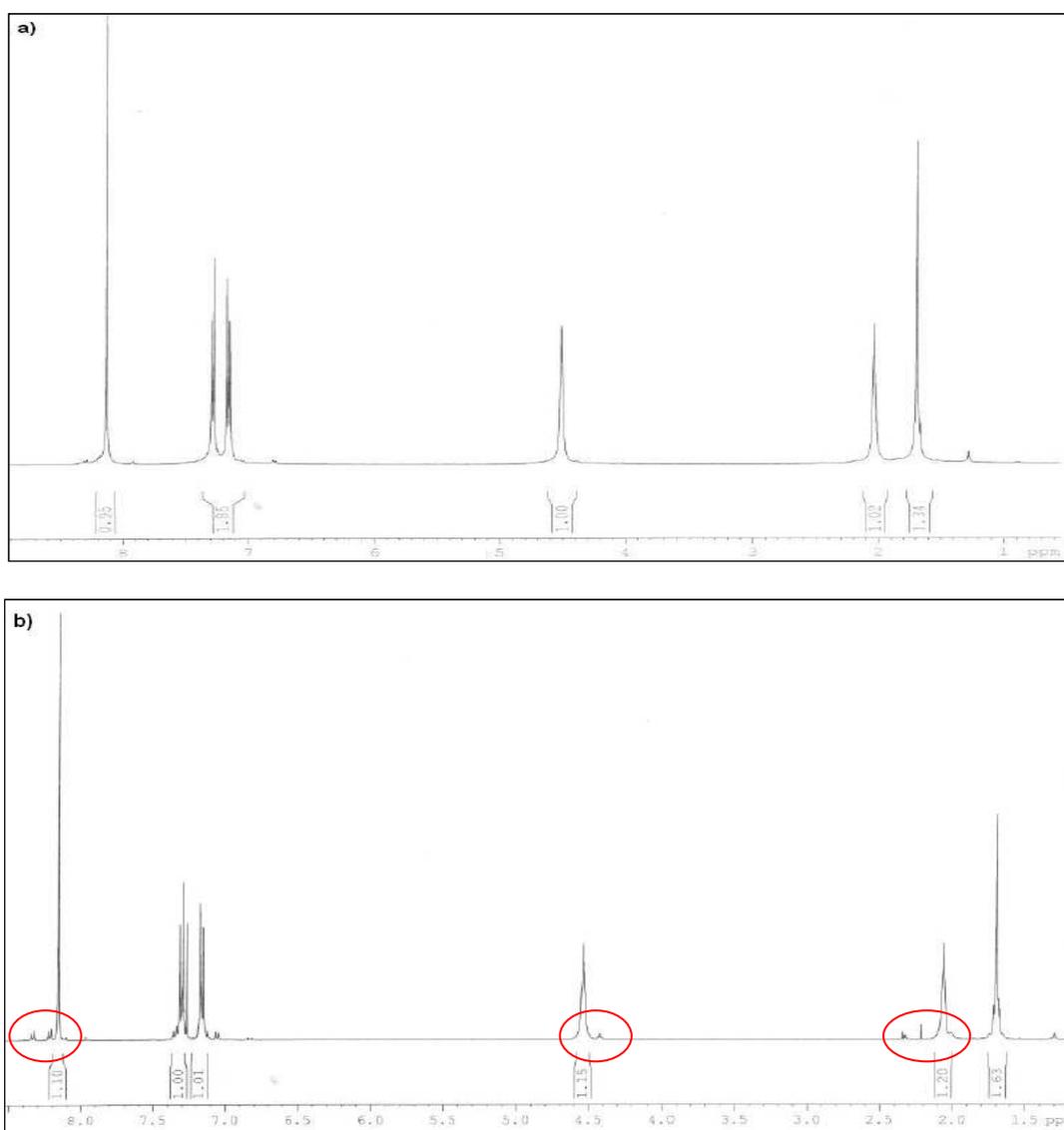


Figura 5.15 – Espectros de ¹H NMR obtidos para a blenda PC/PBT pura submetidas: (a) 10 e (b) 30 minutos de mistura;

A Figura 5.16 (a) e (b) apresenta os espectros de ^1H NMR obtidos para as blendas PC/PBT com adição de 1000 ppm do catalisador TnBT após 10 e 30 minutos de mistura.

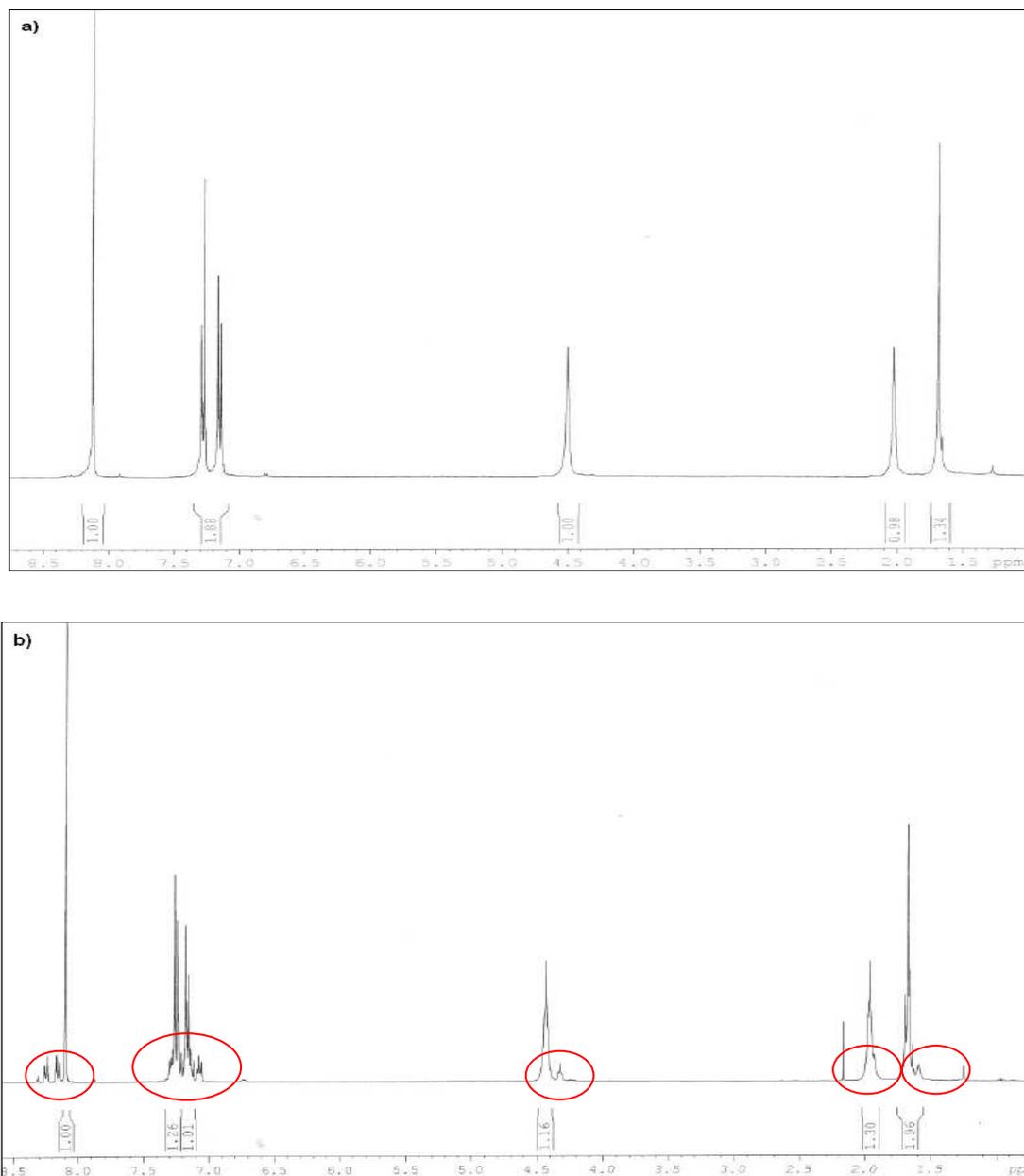


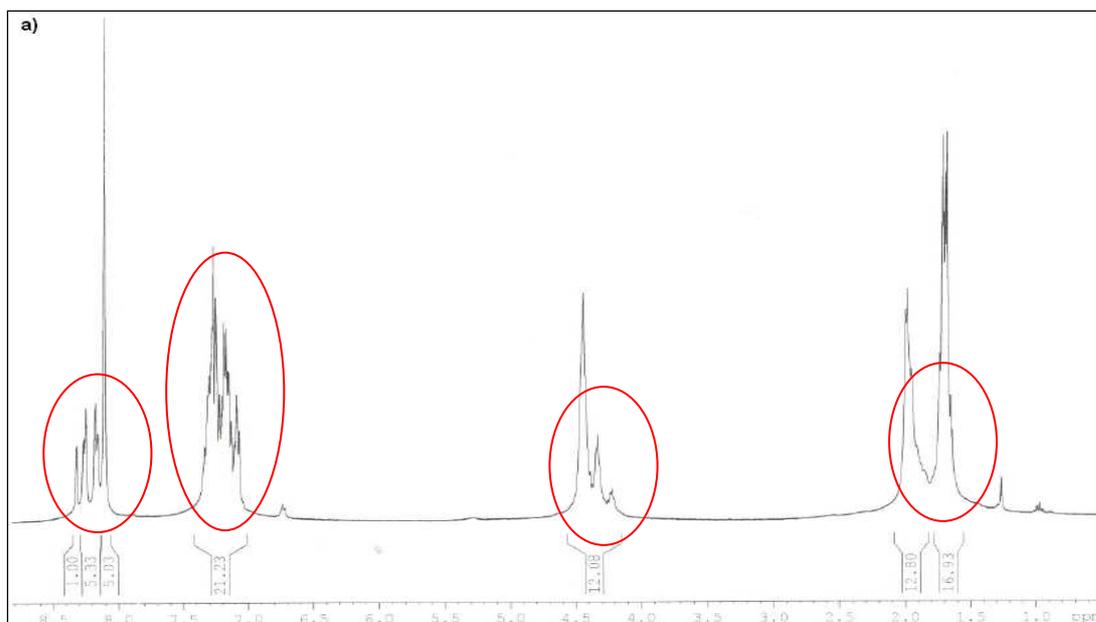
Figura 5.16 – Espectros de ^1H NMR obtidos para a blenda PC/PBT com adição de 1000 ppm de catalisador submetidas: (a) 10 e (b) 30 minutos de mistura;

Analisando os resultados obtidos, não se observa o surgimento de novos picos que evidenciem a ocorrência de transreações para a blenda com adição de 1000 ppm de catalisador, após 10 minutos de mistura. No entanto, analisando o espectro obtido para a blenda após 30 minutos de mistura,

observa-se alterações significativas no espectro obtido, como o surgimento de novos picos nas regiões dos prótons tereftálicos e butilênicos do PBT, confirmando a ocorrência de reações de transesterificação e a formação do copolímero. Além disso, observa-se também o surgimento de novos picos na região dos prótons do grupo bisfenol A do PC, evidenciando a formação do copolímero, cuja estrutura química é descrita pela díade (A₂-B₁) e sugerindo que a ocorrência de transreações entre os componentes da blenda pode levar a formação de copolímeros com diferentes estruturas químicas, em função de a reação ocorrer em um ou nos dois lados da unidade tereftálica do PBT.

Comparando os resultados obtidos para a blenda pura com a blenda com adição de 1000 ppm de catalisador, após 30 minutos de mistura, observa-se que a intensidade dos novos picos é superior para a blenda com adição de catalisador sugerindo que a extensão das reações entre os componentes da blenda aumenta com o aumento do teor de Ti presente no meio reacional.

A Figura 5.17 (a) e (b) apresenta os espectros de ¹H NMR obtidos para as blendas PC/PBT com adição de 2000 ppm do catalisador TnBT, após 10 e 30 minutos de mistura.



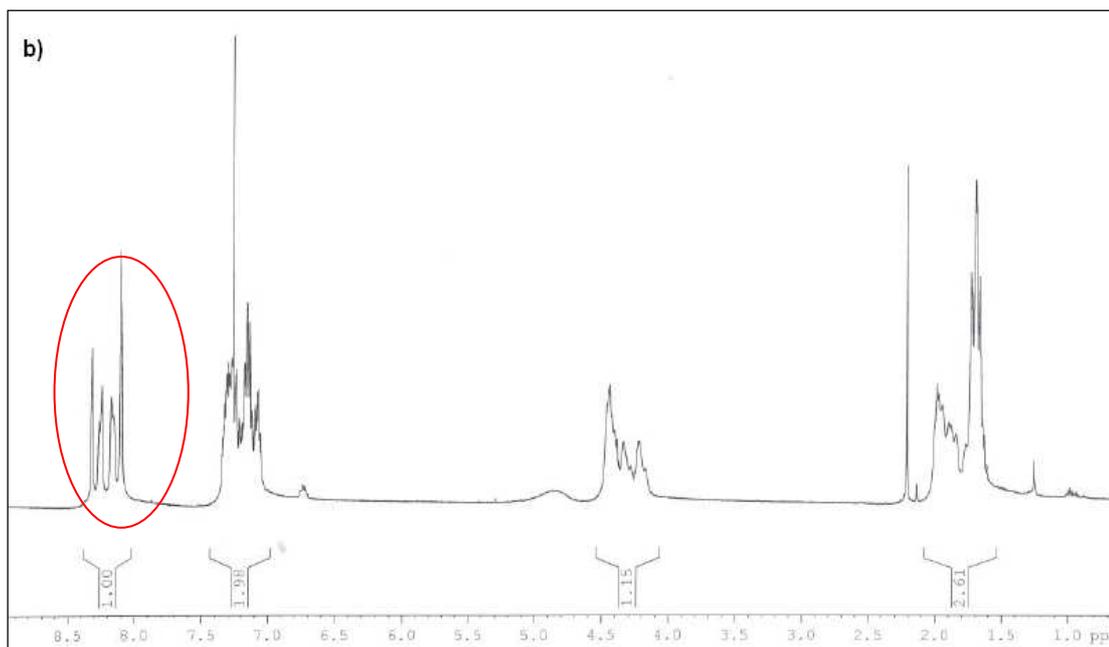


Figura 5.17 – Espectros de ^1H NMR obtidos para a blenda PC/PBT com adição de 2000 ppm de catalisador submetidas: (a) 10 e (b) 30 minutos de mistura;

Analisando os resultados, observa-se no espectro obtido para a blenda após 10 minutos de mistura, o surgimento de novos picos que evidenciam a ocorrência de transreações entre os componentes da blenda e a formação do copolímero. A intensidade dos sinais obtidos indica a ocorrência de elevada extensão de transreações entre os componentes da blenda após 10 minutos de mistura, corroborando com os resultados de DSC e FTIR que já evidenciaram a formação do copolímero para esta mistura.

Além disso, analisando o espectro obtido para a blenda com adição de 2000 ppm de catalisador após 30 minutos de mistura, observa-se alteração significativa em todos os sinais do espectro obtido para a blenda, evidenciando a total randomização da mistura.

A cinética da reação de transesterificação entre os componentes da blenda e a formação do copolímero randômico pode ser melhor compreendida a partir da análise da Figura 5.18 que apresenta a expansão da região dos prótons tereftálicos (8,0 – 8,5 ppm) dos espectros de ^1H NMR obtidos para todas as blendas estudadas.

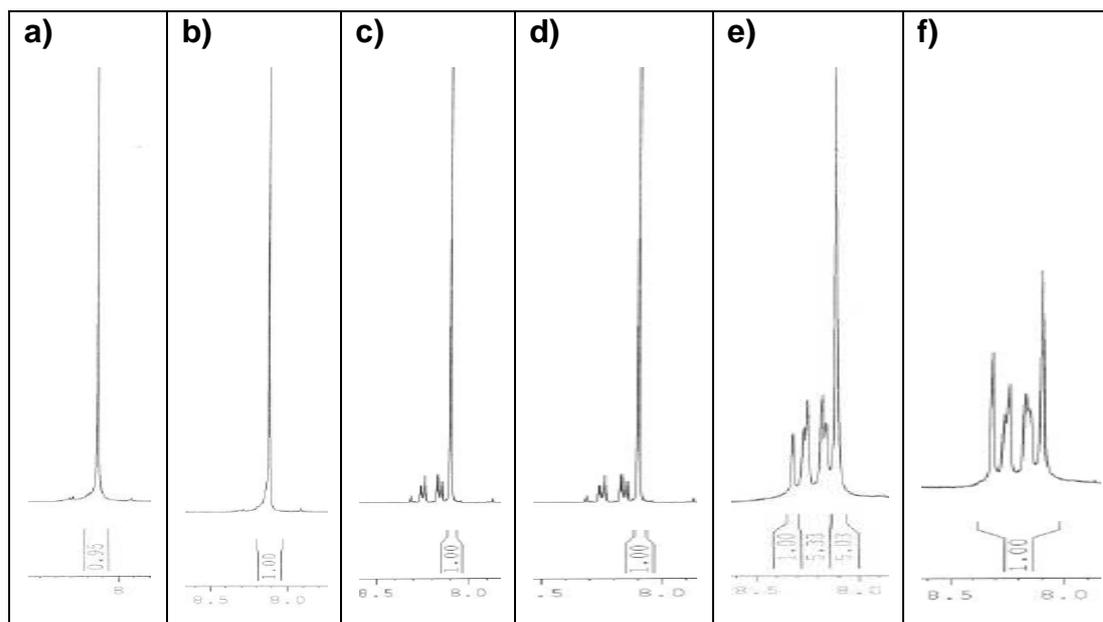


Figura 5.18 – Espectros de ^1H NMR expandidos na região dos prótons tereftálicos obtidos para: a) PC/PBT pura 10 min; (b) PC/PBT 1000 ppm 10 min; (c) PC/PBT pura 30 min; (d) PC/PBT 1000 ppm 30 min; (e) PC/PBT 2000 ppm 10 min e (f) PC/PBT 2000 ppm 30 min;

De acordo com a Tabela 5.6, que apresenta o valor dos deslocamentos químicos esperados em função da tríade presente na amostra, observa-se que a presença dos prótons simétricos da unidade tereftalato do PBT (tríade $A_1B_1A_1$) é caracterizada pela presença de um singlete na região de 8.06 ppm. Este resultado foi observado para os espectros de ^1H NMR obtidos para a blenda PC/PBT pura e com adição de 1000 ppm do catalisador, após 10 minutos de mistura, evidenciando a não ocorrência de reações de transesterificação entre os componentes desta blenda. No caso da reação ocorrer somente em um dos lados da unidade tereftálica (tríade $A_1B_1A_2$), dois novos sinais são esperados nos espectros ^1H NMR, nas regiões de 8.16 e 8.20 ppm. O surgimento destes novos picos foi observado para os espectros obtidos para a blenda PC/PBT pura e com adição de 1000 ppm do catalisador, após 30 minutos de mistura, evidenciando a ocorrência de transesterificação em um dos lados da unidade tereftálica e a formação de copolímeros em blocos.

A formação do copolímero randômico é caracterizada pela ocorrência de reações de transesterificação em ambos os lados da unidade tereftálica (tríade $A_2B_1A_2$) e é acompanhada pelo surgimento de um novo sinal em 8.28 ppm. Este resultado foi observado para a blenda PC/PBT com adição de 2000 ppm

após 10 e 30 minutos de mistura, sugerindo que a randomização da mistura foi alcançada somente para a blenda com adição de maior teor de catalisador.

Portanto, a partir da análise de todos os resultados obtidos através da caracterização térmica por DSC e química, por FTIR e ^1H NMR, das blendas PC/PBT (50/50% em massa), submetidas ao processamento reativo em rêmometro de torque na presença de diferentes teores do catalisador (TnBT), observou-se evidências confiáveis sobre a formação do copolímero randômico apenas para a blenda com adição de 2000 ppm do catalisador.

Dentro deste contexto, para avaliar o efeito da adição do copolímero-compatibilizante na obtenção de morfologia nanoestruturada e nas propriedades mecânicas das blendas estudadas, escolheu-se o copolímero randômico produzido a partir da mistura reativa dos componentes da blenda PC/PBT na presença de 2000 ppm de catalisador, após 10 minutos de mistura, pois para a blenda submetida a 30 minutos de mistura espera-se uma maior taxa de degradação do material, que pode alterar a capacidade deste copolímero em atuar como compatibilizante para as misturas.

5.2. Caracterização Reológica dos Homopolímeros PC e PBT

A Figura 5.19 apresenta as curvas de reometria de torque obtidas para os homopolímeros PC e PBT, processadas nas condições de $T = 240^\circ\text{C}$, rotação dos rotores de 170 rpm e 10 minutos. Analisando os resultados obtidos, observa-se que o torque do homopolímero PC estabilizou após 5 minutos de mistura, permanecendo constante até o final do ensaio. Este comportamento é um indicativo da estabilidade do PC sob as condições de temperatura e cisalhamento aplicadas. No entanto, para o homopolímero PBT observa-se uma queda constante nos valores de torque ao longo do tempo, evidenciando a degradação do material com o aumento do tempo de mistura.

Além disso, observa-se que a viscosidade no estado fundido do PC é consideravelmente superior à viscosidade exibida pelo PBT, que foi escolhido como fase dispersa para as blendas PC/PBT desenvolvidas.

A razão entre os torques da fase dispersa PBT e da matriz de PC foi determinada considerando a viscosidade final após os 10 minutos de mistura. O valor para esta razão de torque é apresentado na Tabela 5.8, abaixo.

Tabela 5.8. Razões de torque para as blendas PBT/ PC após 10 minutos.

	PBT/PC
Razão de Torque (10 min, 240°C e 170 rpm)	0,21

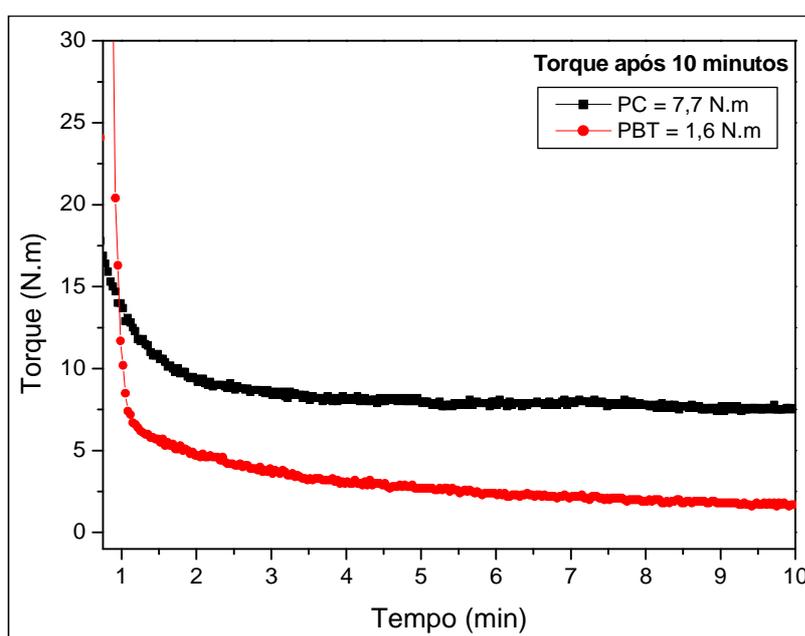


Figura 5.19 Curvas de torque em função do tempo obtidas no reômetro de torque Haake a 240°C, 170 rpm e 10 minutos, para os homopolímeros PC e PBT.

A Figura 5.20 (a) e (b) apresenta o perfil de viscosidade dos homopolímeros utilizados neste trabalho, em função da taxa de cisalhamento. São apresentados os perfis obtidos para os polímeros submetidos tanto a baixas taxas de cisalhamento, através de reometria rotacional de placas paralelas quanto a altas taxas de cisalhamento através de reometria capilar.

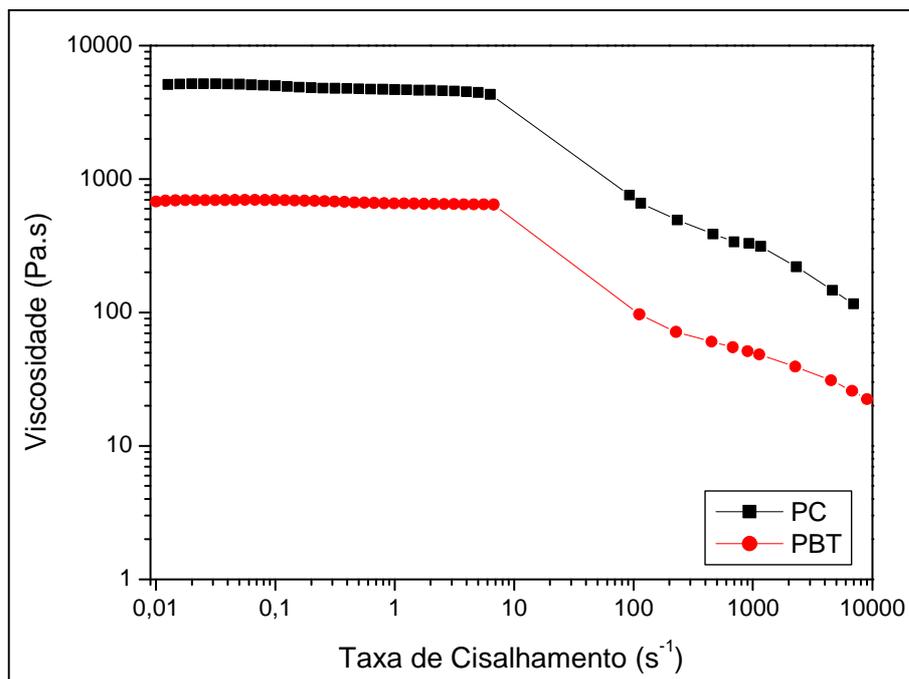


Figura 5.20 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtidas por reometria rotacional e reometria capilar; a 240°C,

Analisando-se as curvas de viscosidades em função da taxa de cisalhamento obtidas, observa-se que ambos os polímeros apresentam comportamento newtoniano a baixas taxas e comportamento essencialmente pseudoplástico sob altas taxas de cisalhamento. Além disso, observa-se novamente a considerável diferença de viscosidade entre o PBT empregado como fase dispersa e o PC, empregado como matriz.

A Tabela 5.9 apresenta as razões de viscosidade (ρ) determinadas para diferentes taxas de cisalhamento. Analisando os resultados, observa-se que com o aumento das taxas de cisalhamento, a diferença entre a viscosidade exibida pelos homopolímeros diminui, gerando razões de viscosidade (ρ) mais próximos da unidade.

Vale ressaltar que durante o processamento em extrusora de dupla rosca podem ser atingidas taxas de cisalhamento em torno de 20 a 100s⁻¹ nos elementos de condução, enquanto que nos blocos de malaxagem a taxa pode chegar a 2.000 s⁻¹.

Tabela 5.9 - Valores de razão de viscosidade em algumas taxas de cisalhamento a 240°C das blendas binárias PC/PBT determinados em reômetro de placas paralelas e capilar.

$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)	Razão de Viscosidade (η_{PBT} / η_{PC})
1	0,01
10	0,02
100	0,08
300	0,11
500	0,12
1000	0,13
2000	0,16
3000	0,17
5000	0,20

Ainda não existe na literatura, um consenso sobre quais valores de razão de viscosidade (ρ) obtidos para uma blenda imiscível, favorecem a obtenção de uma fase dispersa com melhor dispersão e partículas de menores dimensões. Contudo, os resultados para a cominuição são, de maneira geral, favorecidos quando a razão de viscosidade é próxima ou inferior a unidade [12,14].

5.3. Preparação e Caracterização das Blendas PC/PBT Binárias e Ternárias

Neste trabalho, foram preparadas, por mistura em extrusora dupla rosca, blendas PC/PBT 95/5% em massa, com adição de 0, 1, 3 e 5% do copolímero-compatibilizante. O copolímero foi adicionado mecanicamente às misturas antes do processo de extrusão.

A avaliação da morfologia e a caracterização das propriedades óticas, térmicas e mecânicas foram realizadas empregando os corpos de prova moldados por injeção.

5.3.1. Aspecto Visual dos Corpos de Prova e Propriedades Óticas

As propriedades óticas dos polímeros e blendas poliméricas representam as respostas que estes apresentam quando submetidos a uma radiação eletromagnética, em particular à luz visível. A Figura 5.21 apresenta os diferentes fenômenos que ocorrem simultaneamente quando a luz passa através de uma amostra polimérica.

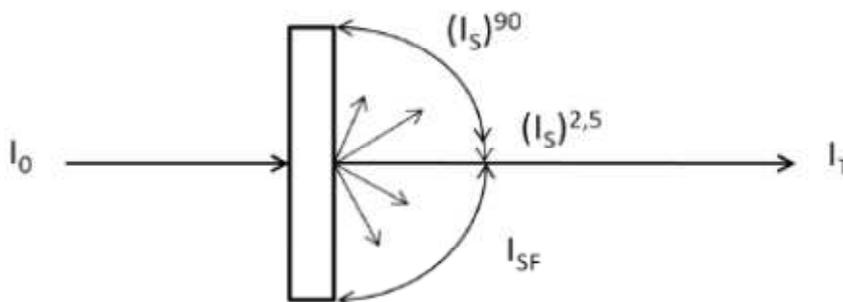


Figura 5.21 – Comportamento de um feixe de luz visível incidente sobre uma amostra polimérica [44].

Onde:

I_0 = Feixe de Luz Incidente

I_T = Feixe de Luz Transmitido

$I_s^{2,5}$ = Feixe de Luz espalhado em até $2,5^\circ$

I_s^{90} = Feixe de Luz espalhado de $2,5^\circ$ a 90°

Os parâmetros adimensionais mais utilizados para descrever as propriedades óticas de polímeros e blendas poliméricas são a *Transmitância* que representa a fração do feixe incidente que é transmitido (I_T/I_0) e o *Haze* ou *Translucidez* que representa a fração do feixe incidente que sofre espalhamento maior que $2,5^\circ$.

A Figura 5.22 apresenta o aspecto visual dos corpos de prova de tração obtido para os homopolímeros PC e PBT puros. Analisando os resultados obtidos, observa-se que o PC, amorfo, apresenta elevada transparência enquanto que o PBT, semicristalino, apresenta-se como um polímero opaco.

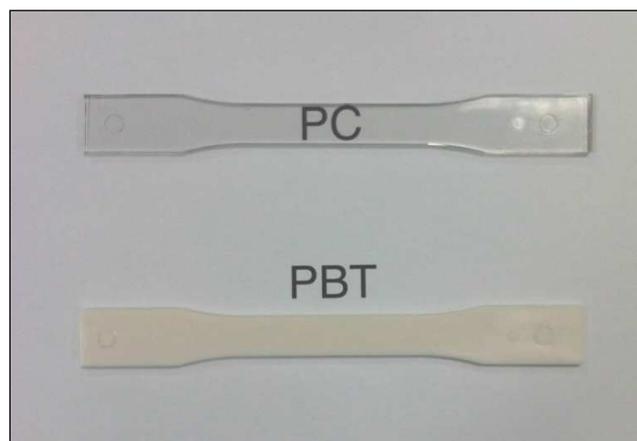


Figura 5.22 – Aspecto visual dos corpos de prova de tração dos homopolímeros PC e PBT

Em polímeros cristalinos, como o PBT, a região cristalina das cadeias poliméricas empacota-se numa estrutura organizada, formando um arranjo tridimensional que interage com a luz e evita sua passagem, proporcionando completa opacidade para espessuras acima de filmes finos.

A Figura 5.23 apresenta o aspecto visual dos corpos de prova de tração obtidos para as blendas estudadas.

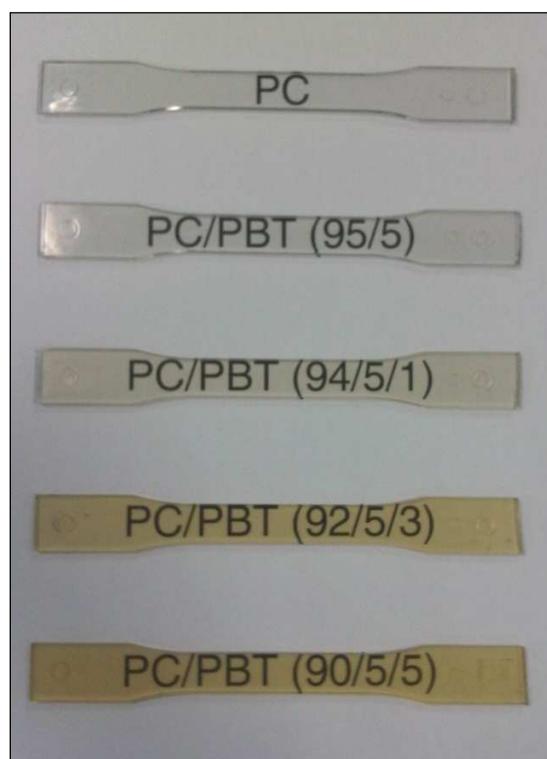


Figura 5.23 – Aspecto visual dos corpos de prova de tração das blendas estudadas

Analisando as imagens obtidas, observa-se que todas as blendas PC/PBT estudadas apresentaram-se relativamente transparentes a luz visível para as espessuras utilizadas. A coloração vermelho-amarelada para as blendas compatibilizadas é atribuída a presença do copolímero adicionado como agente compatibilizante.

A comparação das propriedades óticas, transmitância e *haze*, obtidas para as blendas estudadas e a matriz de PC quando pura pode ser observada na Figura 5.24 e os respectivos valores são mostrados na Tabela 5.10.

Em blendas poliméricas imiscíveis, o grau de espalhamento que um feixe de luz visível sofre ao atravessar uma amostra é essencialmente dependente da quantidade e dimensão da fase dispersa e da razão entre os índices de refração das fases presentes. Quanto maior a diferença entre os índices de refração, maior o espalhamento do feixe de luz [45].

No caso da blenda PC/PBT, composta por um polímero amorfo e um polímero cristalino, o espalhamento do feixe de luz incidente depende da presença e da dimensão dos domínios essencialmente cristalinos de PBT na mistura, estando, portanto, intimamente relacionado ao grau de miscibilidade ou ao tamanho dos domínios da fase dispersa exibido pela blenda.

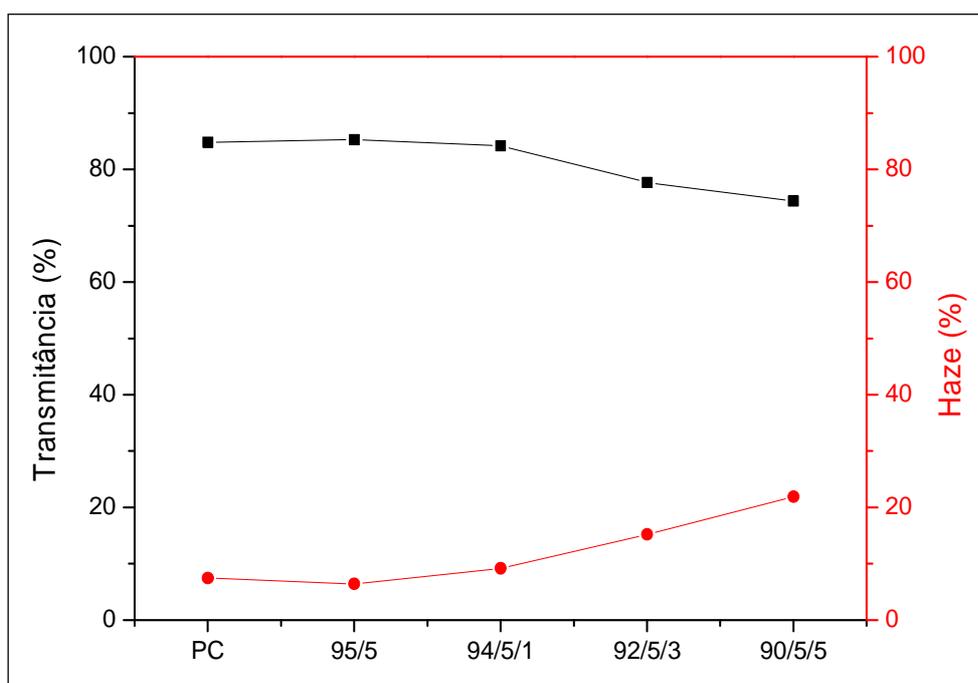


Figura 5.24 – Gráfico de Transmitância x Haze obtidos para a Blenda PC/PBT (95/5);

Analisando o resultado obtido, observa-se que todas as blendas estudadas apresentaram valores de transmitância da luz visível superiores a 70%, confirmando a obtenção de sistemas com elevado grau de transparência. No entanto, observa-se que o *Haze* das misturas aumenta com o aumento do teor de compatibilizante adicionado.

Tabela 5.10 – Valores de Transmitância e *Haze* obtidos para as blendas estudadas

	Transmitância (%)	<i>Haze</i> (%)
PC	85 ± 1,6	7 ± 1,2
PC/PBT325 (95/5)	85 ± 1,2	6 ± 2,3
PC/PBT325 (94/5/1)	84 ± 2,5	9 ± 3,0
PC/PBT325 (92/5/3)	78 ± 2,5	15 ± 3,6
PC/PBT325 (90/5/5)	74 ± 2,8	22 ± 3,4
PBT	5 ± 1,8	97 ± 1,9

Segundo a literatura [31-34], ainda não existe um consenso final sobre o comportamento de miscibilidade da blenda PC/PBT, uma vez que existem autores que defendem a total imiscibilidade do sistema, enquanto que outros sugerem à ocorrência de uma miscibilidade parcial dos componentes, restrita a fase amorfa.

Em geral, a obtenção de misturas transparentes sugere a obtenção de blendas miscíveis. No entanto, no caso da blenda PC/PBT, os índices de refração de ambos componentes são praticamente iguais, PC = 1.586 e PBT=1.587, favorecendo a obtenção de blendas transparentes para misturas ricas em PC ou com domínios cristalinos de tamanho reduzido [33].

5.3.2 – Comportamento Térmico das Blendas Estudadas

5.3.2.1 – Análise de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A Figura 5.25 apresenta o termograma de DSC relativo ao segundo aquecimento dos homopolímeros PC, PBT e do copolímero, empregado como compatibilizante para as blendas estudadas.

As principais transições térmicas observadas para estes materiais podem ser observadas na Tabela 5.11.

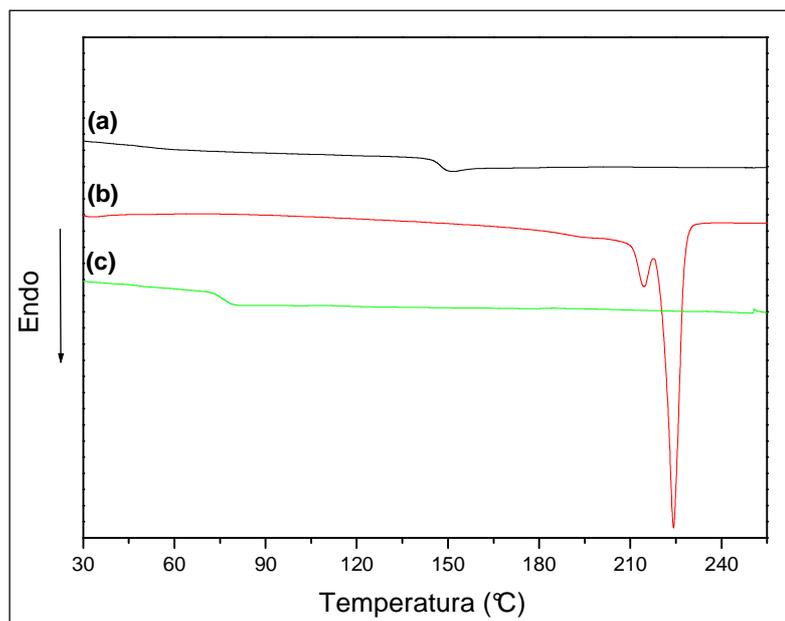


Figura 5.25 – Termogramas de DSC relativo ao 2º aquecimento de (a) PC, (b) PBT e (c) copolímero-compatibilizante

Analisando os termogramas obtidos, observa-se que o PC por ser um polímero amorfo apresenta apenas a temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 147°C, enquanto que o PBT, por ser um polímero semicristalino, apresenta como transições térmicas características à temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 45°C, não detectada pela técnica de DSC, a temperatura de fusão cristalina (T_m) em torno de 220°C e a temperatura de cristalização (T_c) em torno de 195°C.

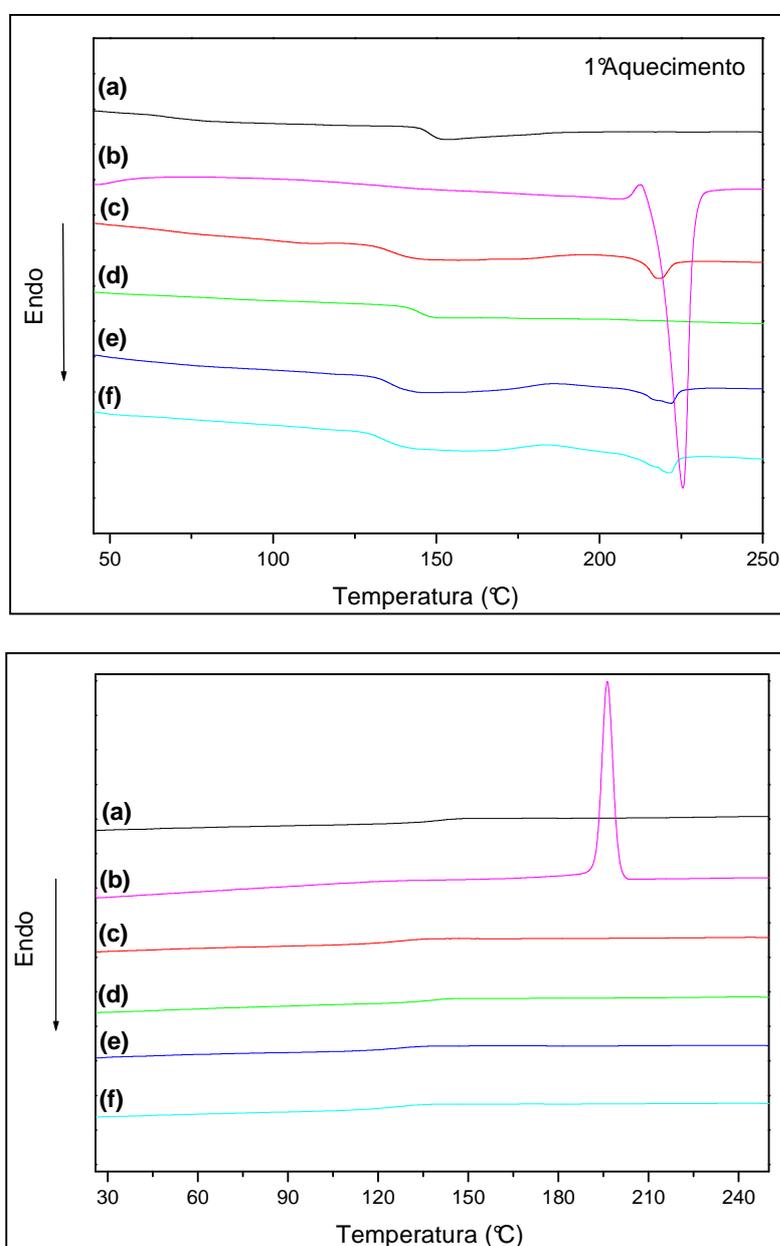
O comportamento térmico do copolímero empregado como compatibilizante para as misturas é característico de uma mistura miscível, representado pela presença de uma única T_g , em torno de 75°C, valor intermediário as T_g 's dos homopolímeros PC e PBT puros.

Tabela 5.11 – Transições térmicas obtidas para PC, PBT e copolímero-compatibilizante

Amostra	T_g^{1aq} (°C)	T_m^{1aq} (°C)	X^{1aq} (%)	T_c^{res1} (°C)	T_g^{2aq} (°C)	T_m^{2aq} (°C)	X^{2aq} (%)
PC	147	-	-	-	147	-	-
PBT	45 ^(*)	225	27	196	-	215 224	24
Copolímero – Compatibilizante	77	-	-	-	76	-	-

(*) T_g obtida por DMTA

A Figura 5.26 apresenta os termogramas de DSC obtidos para as blendas estudadas. Nos termogramas relativos ao primeiro aquecimento das misturas, observa-se a presença de uma única T_g em torno de 140°C , característica da matriz de PC, e o pico endotérmico de fusão cristalina do PBT, em torno de 220°C . No entanto, nos termogramas relativos ao segundo aquecimento, observa-se apenas a T_g em torno de 140°C . Este comportamento pode ser atribuído a alteração da cinética de cristalização do PBT devido à presença do PC e do compatibilizante.



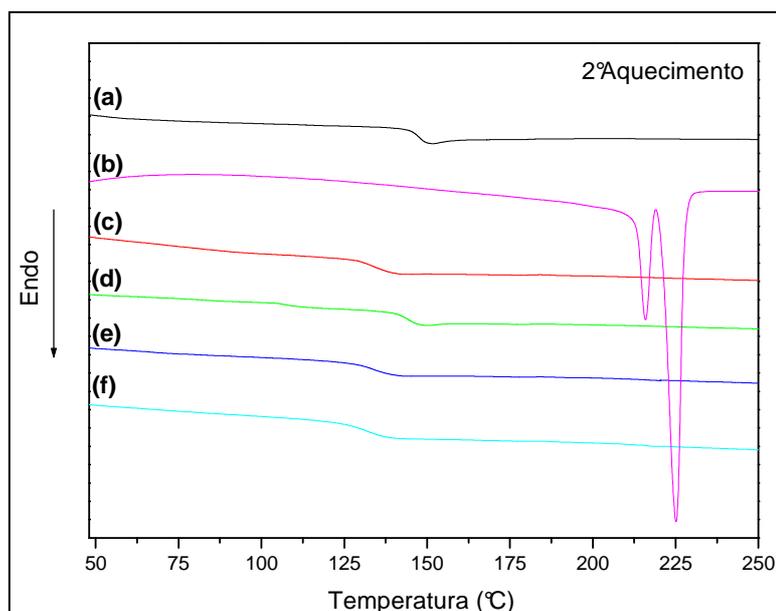


Figura 5.26 – Termogramas de DSC obtidos para: (a) PC, (b) PBT, (c) PC/PBT (94/5), (d) PC/PBT/Cop (94/5/1), (e) PC/PBT/Cop (92/5/3), (f) PC/PBT/Cop (90/5/5).

Além disso, analisando-se a Tabela 5.12 que apresenta os dados obtidos com a análise de DSC, observa-se que a adição do PBT e do compatibilizante ocasionou o deslocamento do valor da T_g do PC para menores valores, evidenciando a obtenção de blends parcialmente miscíveis.

Tabela 5.12 – Transições térmicas das blends estudadas obtidas por DSC

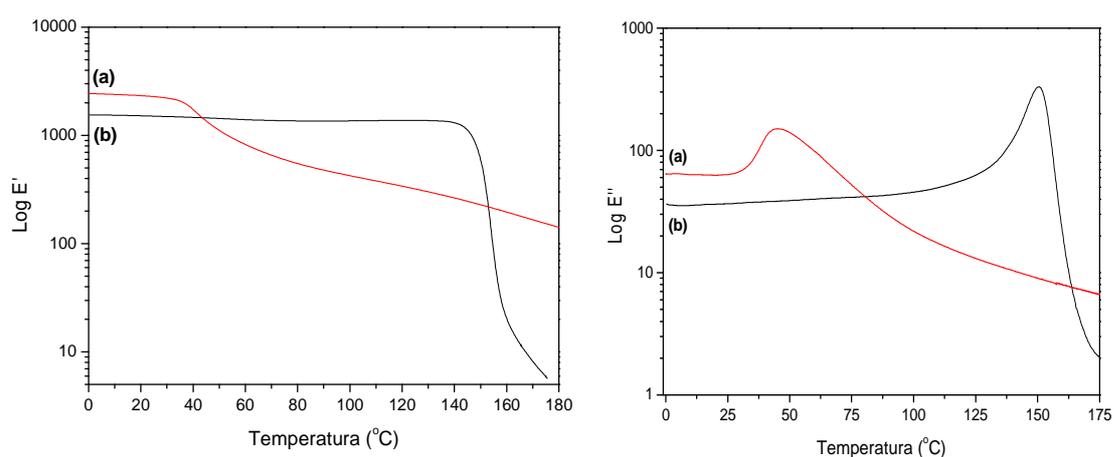
Amostra	T_g^{1aq} (°C)	T_m^{1aq} (°C)	X^{1aq} (%)	T_c^{resf} (°C)	T_g^{2aq} (°C)	T_m^{2aq} (°C)	X^{2aq} (%)
PC	147	-	-	-	147	-	-
PBT	-	225	27	196	-	215, 224	24
PC/PBT (95/5)	137	218	6	-	135	-	-
PC/PBT/Cop (94/5/1)	144	-	-	-	145	-	-
PC/PBT/Cop (92/5/3)	137	220	4	-	135	-	-
PC/PBT/Cop (90/5/5)	135	222	5	-	133	-	-

5.3.2.2 – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A miscibilidade ou a extensão da segregação de fases em blendas poliméricas pode ser avaliada por DMTA, através da análise da temperatura de transição vítrea (T_g). Esta temperatura é caracterizada como pontos de máximos nas curvas do módulo de perda (E'') e de amortecimento mecânico ($\tan \delta$).

Neste trabalho, a análise térmica dinâmico-mecânica foi utilizada para auxiliar o estudo do comportamento de miscibilidade das blendas estudadas, visto que a T_g da fase dispersa PBT não foi detectada em nenhuma das amostras submetidas ao ensaio de DSC.

A Figura 5.27 apresenta as curvas de $\tan \delta$ e dos módulos de armazenamento (E') e de perda (E''), obtidas para os homopolímeros PC e PBT. Analisando os resultados obtidos, observa-se nas curvas obtidas para o homopolímero PBT um pico bem definido em 52°C no gráfico de $\tan \delta$ e em 45°C no gráfico de E'' . Já para o PC estes picos são observados em 156°C no gráfico de $\tan \delta$ e em 150°C no de E'' . Ambos os picos referem-se às temperaturas de transição vítrea (T_g 's) dos homopolímeros estudados. Neste trabalho, serão privilegiados os valores de temperatura no ponto máximo obtido pelo gráfico de E'' como representante da T_g das blendas estudadas.



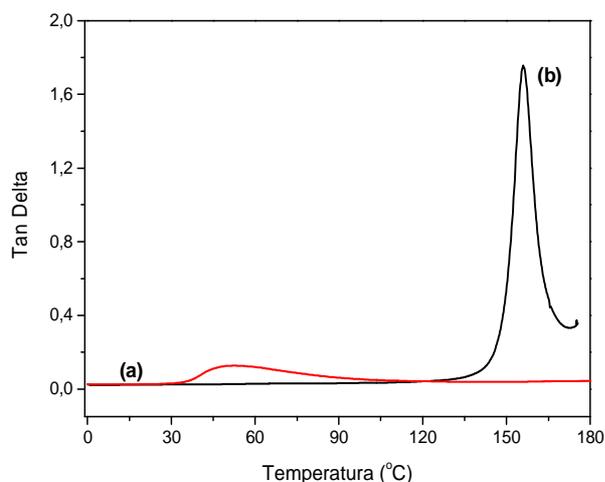


Figura 5.27 – Curvas de E' , E'' e $\text{Tan } \delta$ obtidas para (a) PBT e (b) PC

A Figura 5.28 apresenta as curvas de E'' em função da temperatura, obtidas para as blendas estudadas. Analisando os resultados obtidos, é possível observar para todas as misturas a presença de uma única T_g , em torno de 140°C , característica da matriz de PC. A T_g da fase PBT pode não ter sido identificada devido ao baixo percentual deste material na mistura. O mesmo pode ter acontecido com a T_g do copolímero compatibilizante que segundo os resultados obtidos previamente por DSC, ocorre em torno de 75°C .

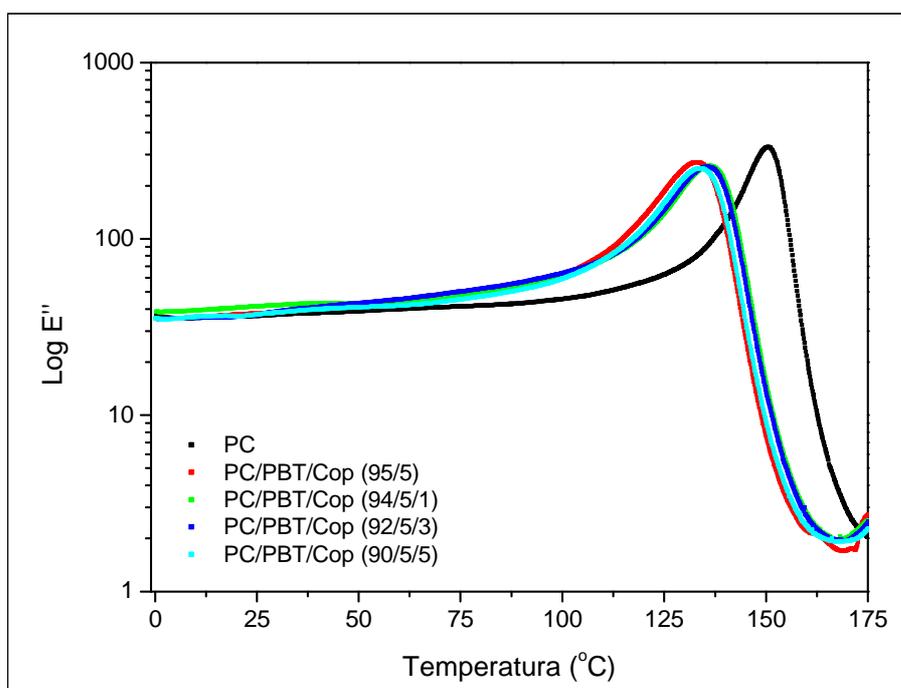


Figura 5.28 – Curvas de E'' em função da temperatura das blendas estudadas

Os valores da Tg obtidos para cada blenda podem ser observados na Tabela 5.13. Analisando os resultados obtidos, observa-se um ligeiro deslocamento da Tg do PC para menores valores em função da adição do PBT. No entanto, não se observam alterações significativas nos valores obtidos com a adição dos diferentes teores de compatibilizante.

Tabela 5.13 – Comparação dos valores de Tg obtidos experimentalmente por DSC e DMTA com os valores teóricos determinados pela Equação de Fox

Material	Tg (°C)		
	DSC	DMTA (pico E'')	Tg Fox (°C)
PC	147	150	150
PBT	-	45	45
Copolímero	77	-	77
PC/PBT (95/5)	135	134	143
PC/PBT/Cop (94/5/1)	145	137	142
PC/PBT/Cop (92/5/3)	134	136	140
PC/PBT/Cop (90/5/5)	133	134	139

Comparando os valores de Tg obtidos com as técnicas de DSC e DMTA (Tabela 5.13), observa-se que os resultados foram semelhantes, comprovando a ocorrência de uma miscibilidade parcial dos componentes, restrita às fases amorfas. Além disso, comparando os valores de Tg obtidos experimentalmente, com os teóricos calculados a partir da equação de Fox, observa-se que os valores obtidos foram inferiores aos esperados para um sistema miscível.

5.3.3 – Caracterização das Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas compreendem a resposta de polímeros e suas blendas às solicitações mecânicas externas e representam a capacidade destes de sofrerem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. O comportamento mecânico dos polímeros é avaliado por meio de ensaios padronizados, sendo o ensaio de tração uniaxial um dos mais utilizados.

A estrutura molecular do polímero e o grau de dispersão e distribuição do segundo componente, no caso de blendas, são responsáveis pelo comportamento mecânico exibido por um polímero ou pela mistura.

5.3.3.1 – Ensaio de Resistência a Tração

A Tabela 5.14 apresenta os resultados obtidos com o ensaio de tração dos homopolímeros PC e PBT empregados neste trabalho.

Tabela 5.14 – Resultados do ensaio de tração para os homopolímeros PC e PBT

Homopolímero	Resistência Máxima (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)
PC	63 ± 3,0	63 ± 2,4	89 ± 2,7	2,4 ± 0,13
PBT	61 ± 1,4	55 ± 2,5	23 ± 3,3	2,1 ± 0,11

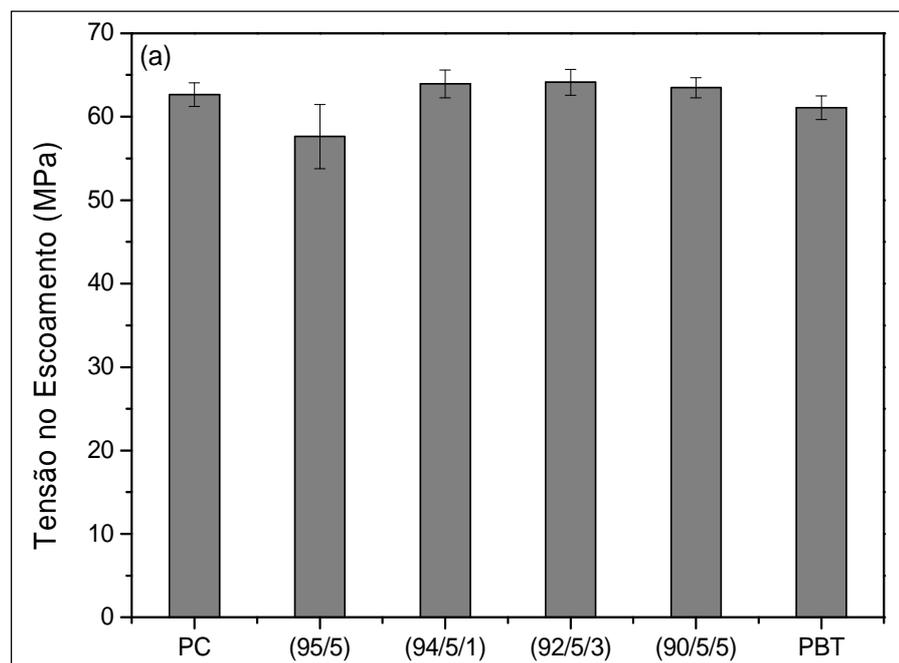
Analisando os resultados obtidos, observa-se que o PC pode ser classificado como um polímero duro e tenaz, por apresentar elevados valores de módulo de elasticidade, tensão no escoamento, alongamento na ruptura e resistência máxima sob tração [45]. Segundo a literatura, o PBT pode ser considerado um polímero de elevada rigidez e tenacidade. No entanto, observa-se que a resina utilizada neste trabalho apresentou um valor de deformação na ruptura bem inferior ao esperado para o homopolímero PBT. Este comportamento pode ser atribuído a presença de um algum aditivo não especificado pelo fornecedor ou a degradação da amostra, devido às severas condições de cisalhamento impostas durante o processamento por extrusão em extrusora dupla rosca (i.e. 170 rpm).

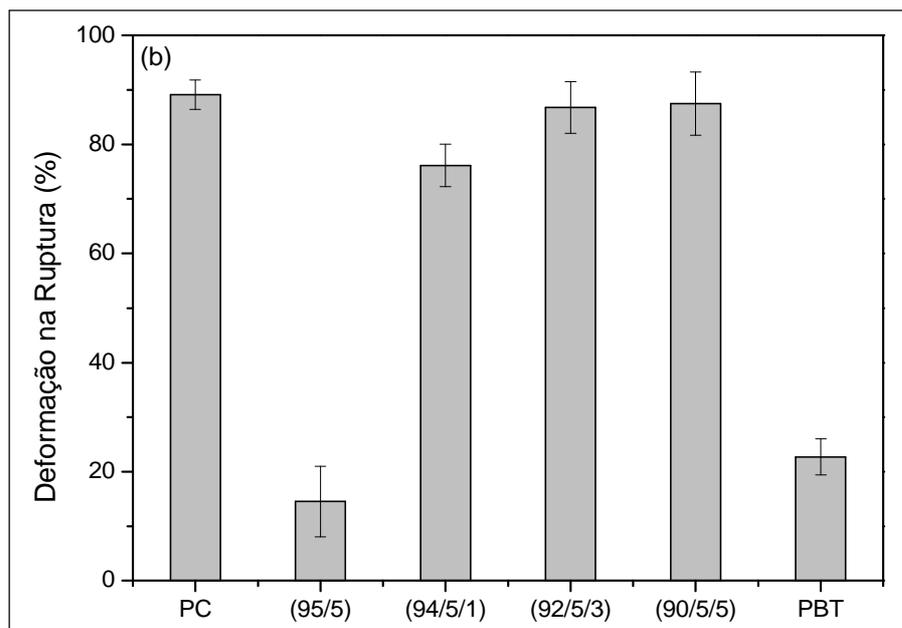
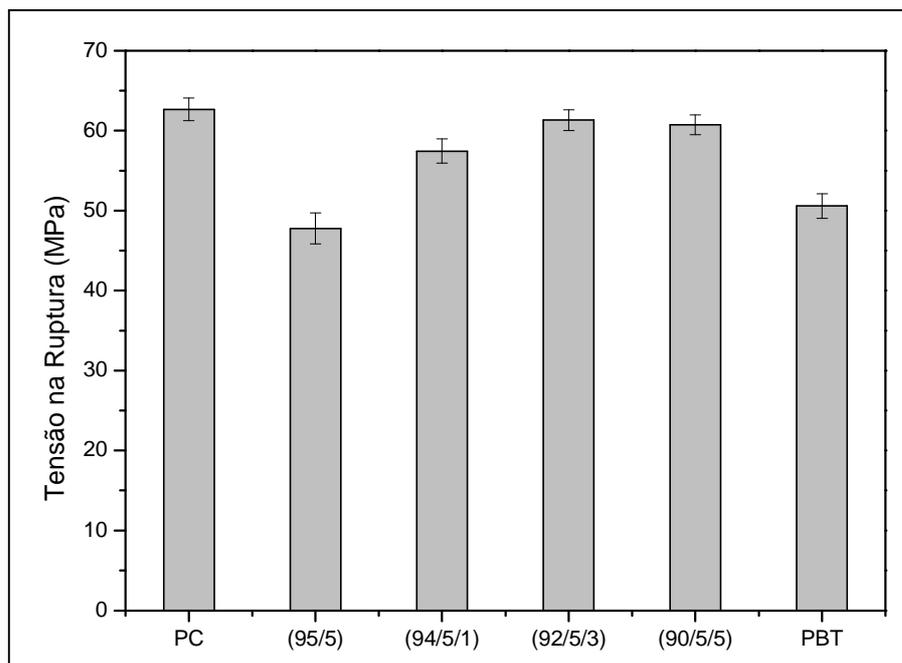
A Tabela 5.15 apresenta os resultados obtidos com o ensaio de tração das blendas estudadas

Tabela 5.15 – Resultados do ensaio de tração para os homopolímeros PC e PBT

Blendas	Resistência Máxima (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)	Deformação na ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)
PC/PBT (95/5)	58 ± 3,9	48 ± 1,9	15 ± 6,5	1,0 ± 0,25
PC/PBT (94/5/1)	64 ± 1,7	57 ± 1,5	76 ± 3,9	2,5 ± 0,08
PC/PBT (92/5/3)	64 ± 1,6	61 ± 1,3	87 ± 4,7	2,5 ± 0,17
PC/PBT (90/5/5)	63 ± 1,2	61 ± 1,2	88 ± 5,8	2,5 ± 0,13

De maneira geral, observa-se que a adição do copolímero-compatibilizante melhorou as propriedades mecânicas sob tração da blenda. Este comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 5.29 que apresenta os gráficos da resistência máxima a tração, tensão na ruptura, deformação na ruptura e módulo de Young, obtidos para as blendas estudadas.





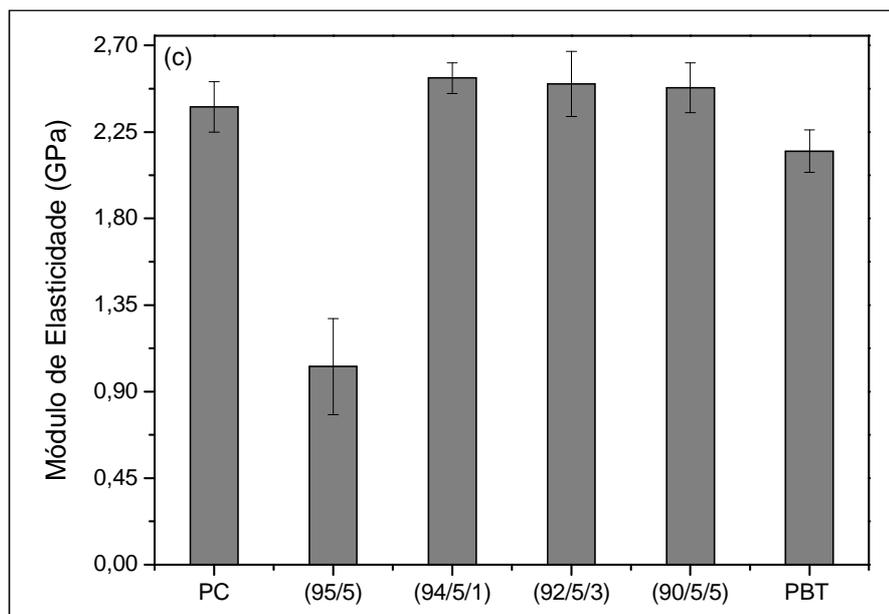


Figura 5.29 – Propriedades mecânicas sob tração para as blendas estudadas

Analisando o efeito do teor de compatibilizante adicionado às misturas, observa-se que o aumento do teor de copolímero-compatibilizante ocasionou um ligeiro aumento nas propriedades mecânicas, sob tração.

5.3.3.2 – Ensaio de Resistência ao Impacto

A Figura 5.30 apresenta o valor da resistência ao impacto obtido para os homopolímeros PC e PBT puros.

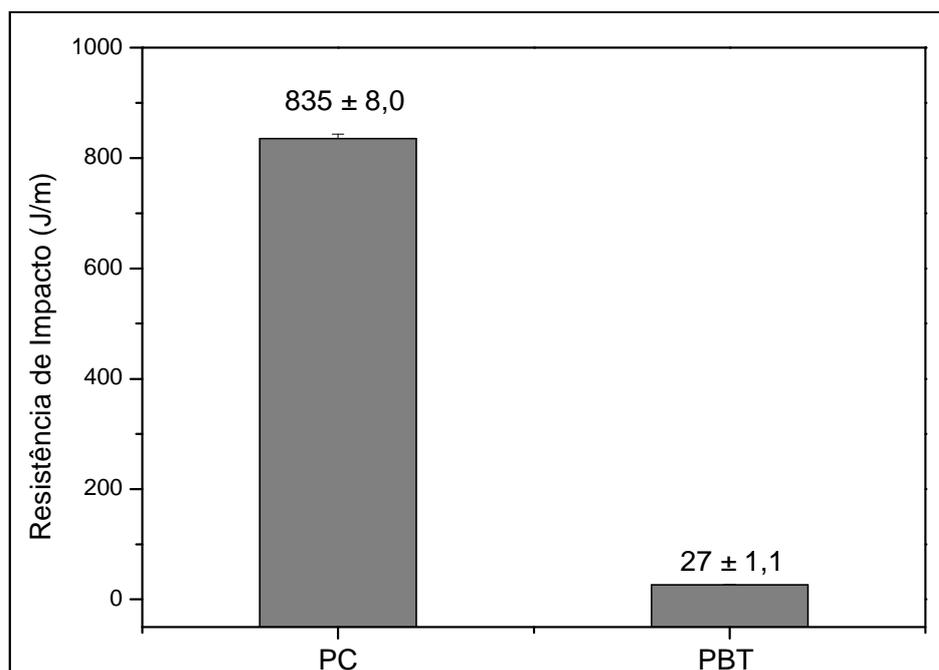


Figura 5.30 – Resistência ao Impacto dos homopolímeros PC e PBT puros

Analisando os resultados obtidos, observa-se que o PC apresenta elevada resistência ao impacto, > 800 J/m, sendo considerado como um polímero tenaz sob impacto, fraturando de forma dúctil. No entanto analisando o resultado obtido para o PBT, observa-se que, apesar de apresentar elevada tenacidade quando submetido a ensaios sob baixas taxas de deformação (i.e tração), o PBT apresenta uma capacidade de deformação muito baixa quando submetido a ensaio de impacto entalhado, sendo, portanto, considerado um polímero de baixa tenacidade sobre impacto. Em geral, a alta sensibilidade ao entalhe exibida pelo PBT é compensada pela tenacificação do polímero através da adição de elastômero e pela dispersão de modificadores do tipo core-shell.

A Figura 5.31 apresenta os resultados de resistência ao impacto, obtidos para a blenda PC/PBT 325 (95/5% em massa) com adição de 0, 1, 3 e 5 % em massa de compatibilizante.

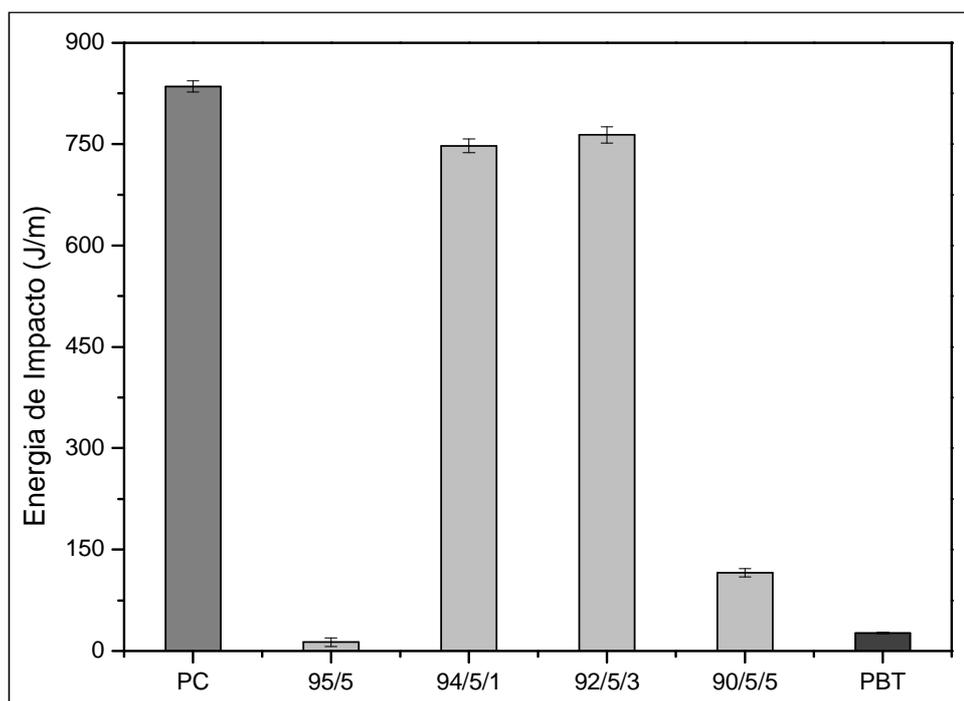


Figura 5.31 – Resistência ao Impacto das blendas PC/PBT com adição de 5% em massa de PBT e diferentes teores do copolímero-compatibilizante.

Analisando os resultados obtidos, observa-se que a adição de 5% de PBT na matriz de PC resultou na produção de uma mistura com energia de impacto inferior aos homopolímeros puros, evidenciando assim que a blenda nessa composição (i.e. 95/5% em massa) mostrou-se incompatível do ponto de vista tecnológico. No entanto, observa-se que a adição do copolímero compatibilizante nos teores de 1 e 3%wt ocasionou um aumento significativo na resistência ao impacto da mistura, confirmando a ação do copolímero randômico, obtido a partir de reações de transesterificação entre os componentes da blenda, como agente compatibilizante para a mistura. O melhor valor de resistência ao impacto foi obtido para a mistura com 3% do compatibilizante que apresentou um valor de energia ao impacto de 765 J/m, apenas 8% inferior ao valor exibido pela matriz de policarbonato pura. No entanto, a adição de 5% do compatibilizante resultou em uma queda acentuada na resistência ao impacto da blenda, indicando que o compatibilizante, nesta concentração, pode estar em excesso, favorecendo a formação de uma terceira fase no sistema.

Os valores de resistência ao impacto obtido para os homopolímeros e para as blendas estudadas podem ser observados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 – Resistência ao Impacto dos homopolímeros e blendas estudadas

Material	Resistência ao Impacto (J/m)
PC	835 ± 8,0
PC/PBT (95/5)	13 ± 6,5
PC/PBT/Cop (94/5/1)	748 ± 10,1
PC/PBT/Cop (92/5/3)	764 ± 12,1
PC/PBT/Cop (90/5/5)	116 ± 6,0
PBT	27 ± 1,1

5.3.4 – Avaliação Morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a avaliação morfológica por MET, foram utilizadas amostras das blendas retiradas da metade da espessura e do comprimento de corpos de prova de tração. Após serem submetidas ao *trimming*, as amostras foram fatiadas com o auxílio de um ultramicrótomo da marca Leica, modelo Reichert Ultracut S, usando uma faca de diamante. A temperatura de corte foi -50°C e espessura de corte de 30 nm.

Para melhorar o contraste entre as partículas da fase dispersa e da matriz, as amostras foram tingidas por exposição a vapor de tetróxido de rutênio (RuO_4) por 4 horas. Trabalhos já realizados mostraram que este agente de tingimento reage mais rapidamente e preferencialmente com os anéis aromáticos presentes no PBT, de forma que as regiões mais escuras observadas nas micrografias são atribuídas à fase dispersa PBT presente nas blendas.

Considerando as dificuldades inerentes ao preparo de amostras poliméricas para a avaliação morfológica por MET, as amostras escolhidas para análise foram definidas de acordo com os resultados obtidos com a caracterização das propriedades mecânicas sob tração e impacto.

Dentro deste contexto, foram submetidas à avaliação morfológica por MET as blendas PC/PBT (95/5) e a blenda PC/PBT (92/5/3), pois no caso da blenda pura, observou-se a obtenção de uma blenda incompatível do ponto de vista tecnológico, enquanto que para a blenda com adição de 3% do compatibilizante, observou-se um ganho significativo na resistência ao impacto da blenda com a adição do compatibilizante.

A Figura 5.32 apresenta a micrografia de MET obtida para a blenda PC/PBT (95/5). Esta micrografia foi obtida empregando um aumento de 40000x.

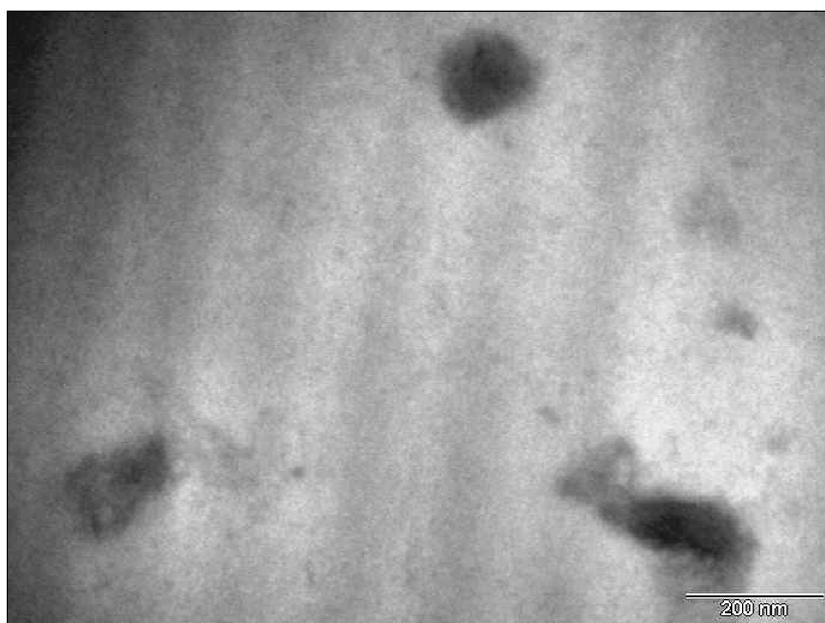


Figura 5.32 – Micrografia de MET obtida para a blenda PC/PBT (95/5)

Analisando a micrografia obtida, observa-se a presença de aglomerados de PBT pequenos mal dispersos ao longo da matriz de PC. A baixa resistência ao impacto exibida por esta blenda pode ser atribuído a presença destes aglomerados que reduzem a capacidade da matriz de PC de propagar trincas, favorecendo o processo de fratura frágil do material.

A morfologia obtida para a blenda PC/PBT com adição de 3% de compatibilizante pode ser observada na Figura 5.33. As micrografias foram obtidas empregando aumentos de 8800x e 53000x, respectivamente.

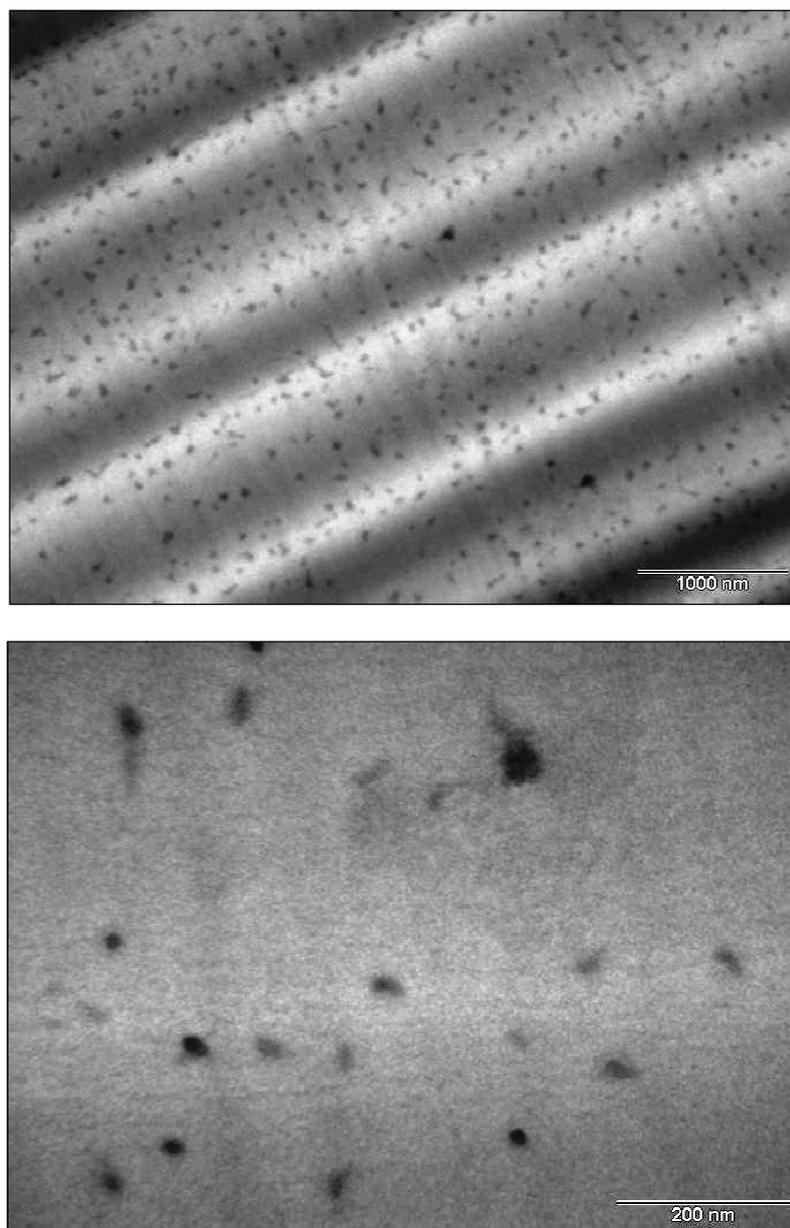


Figura 5.33 – Micrografias de MET obtidas para a blenda PC/PBT (92/5/3)

Analisando as micrografias obtidas é possível verificar que a adição do compatibilizante favoreceu o processo de cominuição das partículas da fase dispersa e a obtenção de domínios nanoestruturados de PBT ($\leq 100\text{nm}$), bem dispersos ao longo da matriz de PC.

Assim, a partir dos resultados obtidos, observa-se o efeito do copolímero randômico como compatibilizante para as blendas, uma vez que favoreceu a obtenção de domínios nanoestruturados de PBT além de ocasionar um

aumento significativo das propriedades mecânicas das blendas, principalmente na resistência ao impacto.

6. Conclusões

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

- Reações de transesterificação ocorreram durante o processamento no estado fundido de blendas PC/PBT, catalisadas pelo Ti residual do processo de síntese do PBT ou adicionados na forma do catalisador TnBT. Além disso, foi comprovado que a extensão destas reações é função do tempo de mistura e/ou do teor de Ti presente no meio;
- A obtenção do copolímero randômico, foi comprovada para as blendas com adição de 2000 ppm do catalisador TnBT, através dos resultados obtidos por DSC, FTIR e ^1H NMR.
- A adição do copolímero, de uma maneira geral, melhorou as propriedades mecânicas das blendas, principalmente a resistência ao impacto.
- O copolímero randômico adicionado no teor de 3% em massa atuou como compatibilizante para as blendas, favorecendo o processo de cominuição das partículas e a obtenção de domínios de PBT nanoestruturados (≤ 100 nm).
- O comportamento de fases exibido pelas blendas PC/PBT estudadas é de uma mistura parcialmente miscível, sendo a miscibilidade restrita a fase amorfa.

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Realizar um estudo mais avançado da morfologia de fases das blendas PC/PBT estudadas, expandido a avaliação morfológica por MET para as demais amostras;
- Ampliar os estudos de NMR das blendas PC/PBT reagidas a fim de se obter uma completa elucidação da estrutura química dos produtos formados;
- Avaliar mais profundamente o papel do copolímero randômico como compatibilizante para blendas PC/PBT e o seu efeito em outras propriedades da blenda;

8. Referências Bibliográficas

- [1] Paul, D. R.; Newman, S.; **Polymer Blends**, New York: Academic Press, V.1 e 2, 1978.
- [2] UTRACKI, L. A. **Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and rheology**. New York: Hanser Publishers; 1990, 356p.
- [3] Robenson, L.M.; **Polymer Blends – A Comprehensive Review**, Munich, Hanser, 2007.
- [4] Hu, G. H.; Feng, L. F.; **Extruder Processing for Nanoblends and Nanocomposites**, Macromolecular Symposia, 195, p. 303, 2003.
- [5] Leibler, L.; **Nanostructured Plastics: Joys of Self-Assembling**, Progress in Polymer Science, 30, p. 898, 2005.
- [6] Groeninckx, G., Sarkissova, M., Thomas, S.; **Chemical Reactions in Blends Based on Condensation Polymers: Transreactions and Molecular and Morphological Characterization** - in Polymer Blends, Paul, D.R, Bucknall, C.B. V. 1 p.417, 2000.
- [7] Paul, D. R.; Barlow, J. W.; Keskkula, H.; **Polymer Blends IN; Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, V.12, 1988.
- [8] Harrats, C.; Thomas, S.; Groeninckx, G.; **Micro and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems**, Boca Raton, CRC Taylor & Francis, 2006.
- [9] Hu, G. H.; Herve, C.; **Reactive Extrusion: Toward Nanoblends**, Macromolecules, 32, p. 4713, 1999.
- [10] Hage E.; Pessan L.A.; **Aperfeiçoamento em Tecnologia de Plásticos. Módulo 7: Blendas Poliméricas**. Apostila de Curso, UFSCar, 2001.

- [11] Utracki, L. A.; Shi, Z. H.; **Development of Polymer Blend Morphology during Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Droplet Dispersion and Coalescence - a Review**, Polymer Engineering and Science, 32, p.1824, 1992.
- [12] Macosko, C. W.; **Morphology Development and Control in Immiscible Polymer Blends**, Macromolecular Symposia, 149, p. 171, 2000.
- [13] FORTELNÝ, I, **Theoretical Aspects of Phase Morphology Development. In: Micro - and Nanostructured Multiphase Polym. Blend Systems**. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006. p. 43-90.
- [14] Sundararaj, U. Macosko, C. W.; **Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization**, Macromolecules, 28, p. 2647, 1995.
- [15] Plochocki, A. P.; Dagli, S. S.; Andrews, R. D.; **The Interface in Binary Mixtures of Polymers Containing a Corresponding Block Copolymer: Effects of Industrial Mixing Processes and of Coalescence**, Polymer Engineering and Science, 30, p. 741, 1990.
- [16] Lyu, S.; Jones, T.D.; Bates, F.S.; Macosko, C.W.; **Role of Block Copolymers on Suppression of Droplet Coalescence**, Macromolecules, 35, p. 7845, 2002
- [17] Wu, S.; **Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects**, Polymer Engineering and Science, 27, p. 335, 1987.
- [18] Hamley, I. W.; **"The Physics of Block Copolymers"**, Oxford, Oxford University Press, 1998.
- [19] Ryan J.A.; **"Designer polymer blend"**, Nature Materials 1, p. 8, 2002.
- [20] Apostila do Curso de Blendas Poliméricas, NRPP - UFSCar, Brasil, 2009.

- [21] Campos, P.B.; **Análise de Transreações Ocorridas Durante a obtenção de Blendas Poliméricas Constituídas de Poliésteres Termoplásticos**, tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2008.
- [22] Kotilar A. M.; **Interchange Reactions Involving Condensation**, Journal of Polymer Science: Macromolecules review, 16, p.367, 1981
- [23] Fakirov, S., Denchev, Z.; **Sequential Reordering in Condensation Copolymers in Handbook of Termoplastics Polyesters**, VHC, 2002.
- [24] Canevarolo Jr., S. V.; **Ciência dos Polímeros – Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**, Artliber, São Paulo, 2004.
- [25] Santos, J.M.R.C.A.; Guthrie, T.J.; **Polymer Blends: the PC-PBT Case**, Journal of Materials Chemistry, 16, p. 237, 2006.
- [26] Simielli, E.R.; **Principais Características das Blendas Poliméricas Fabricadas no Brasil**, Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jan-Mar 93.
- [27] Devaux J., Godard P.; **Bisphenol–A Polycarbonate - Poly(butylene terephthalate) Transesterification I. Theoretical Study of the Structure and of Degree of Randomness in Four-Component Copolycondensates**, Journal of Polymer Science: Polymer Physics, 20, p.1875, 1982.
- [28] Devaux J., Godard P.; **Bisphenol–A Polycarbonate – Poly (butylene terephthalate) Transesterification II Structure Analysis of the Reaction Products by IR and ^1H and ^{13}C** , Journal of Polymer Science: Polymer Physics, 20, p.1881, 1982.
- [29] Devaux J., Godard P.; **Bisphenol–A Polycarbonate – Poly (butylene terephthalate) Transesterification III. Study of Model Reactions - Journal of Polymer Science: Polymer Physics**, 20, p. 1885, 1982.
- [30] Devaux J., Godard P.; **Bisphenol–A Polycarbonate - Poly (butylene terephthalate) Transesterification IV. Kinetics and Mechanism of**

Exchange Reaction - Journal of Polymer Science: Polymer Physics, 20, p. 1901, 1982.

[31] Montaudo, G.; **Mechanism of Exchange in PBT/PC and PET/PC Blends: Composition of the Copolymer in the Melt Mixing Process**, Macromolecules, 31, p. 650, 1998.

[32] P. Marchese, A. Celli, M. Fiorini, **“Relationships between the molecular architecture, crystallization capacity, and miscibility in poly(butylenes terephthalate) / polycarbonate blends : A comparison with poly(ethylene terephthalate) / polycarbonate blends”** , J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys., 42, p. 821-2832 (2004).

[33]. P. Sanchez, P. M. Remiro, J. Nazabal, **“Physical properties and structure of unreacted PC/PBT blends”**, J. Appl. Polym. Sci., 50, 995-1005 (1993).

[34]. S. P. Mishra, P. Venkidusamy, **“Structural and thermal behavior of PC/PBT blends”**, J. Appl. Polym. Sci., 58, 2229 - 2234 (1995)

[35] D. Delimoy, B. Goffaux, J. Devaux, R. Legras, **“Thermal and morphological behaviors of bisphenol A polycarbonate / poly (butylene terephthalate) blends”**, Polymer, 36, 3255-3266 (1995)

[36] Tao, Y., Kim, J., Torkelson, M.J.; **Achievement of Quasi-Nanostructured Polymer Blends by Solid-State Shear Pulverization and Compatibilization by Gradient Copolymer Addition**, Polymer, 47, p. 6773, 2006.

[37] Ji, Y., Ma, J., Liang, B.; **A novel Approach to the Preparation of Nano-Blends of PPO/PS/PA6**, Polymer Bulletin, 54, p. 109, 2005.

[38] Pernot, H.; Baumert, M.; Court, F.; Leibler, L.; **Design and Properties of Co-continuous Nanostructured Polymers by Reactive Blending**, Nature Materials, 1, p. 54, 2002.

- [39] Freluche, M.; Iliopoulos, I.; Flat, J.J.; Ruzette, A.V.; Leibler, L.; **Self-Organized Materials and Graft Copolymers of Polymethylmethacrylate and Polyamide-6 obtained by Reactive Blending**, *Polymer*, 46, p. 6554, 2005.
- [40] Li, Y.; Shimizu, H.; **Morphological Investigations on the Nanostructured Poly (vinylidene fluoride)/ Polyamide 11 Blends by High-Shear Processing**, *European Polymer Journal*, 46, p. 3202, 2006.
- [41] ITO, E.D.; **Estudos Microrreológicos da Blenda PBT/SAN**, tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2006.
- [42] Kim, J., Nichols, M.E., Robertson, R.E., **The Annealing and Thermal Analysis of Poly (butylene terephthalate)**, *Journal Polymer Science, Polymer Physics Ed.*, 32, p. 887-899, 1994.
- [43] SOLOMONS, T.W. G., **Química Orgânica** – Ed. Livros Técnicos e Científicos, V. 1 Rio de Janeiro (1983) p 258.
- [44] WILLMOUTH, F.M. **Transparency, Translucency and Gloss. In: MEETEN, G.H. (Ed.). Optical Properties of Polymers.** New York: Elsevier Applied Science, 1989. p. 265-334.
- [45] KATZ-ALEXANDER, R. **Transmission and Reflection of Light in Multiphase Media. In: Polymer Blends – Performance.** New York: John Wiley & Sons, 2000.p. 301-334.
- [46] Canevarolo Jr., S.V.; **Técnicas de Caracterização de Polímeros**, Artliber, São Paulo, 2004.