

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

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDA
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET/POLI(NAFTALATO
DE ETILENO) – PEN

Edilene de Cássia Dutra Nunes

São Carlos

2000

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

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE BLENDS
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) – PET/POLI(NAFTALATO
DE ETILENO) – PEN

Edilene de Cássia Dutra Nunes

Tese apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli

Agência Financiadora: CAPES

São Carlos

2000

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

N972dc

Nunes, Edilene de Cássia Dutra.
Desenvolvimento e caracterização de blendas
Poli(tereftalato de etileno) - PET/ Poli(naftalato de etileno)-
PEN / Edilene de Cássia Dutra Nunes. -- São Carlos:
UFSCar, 2011.
153p.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São
Carlos, 2000.

1. Blendas poliméricas. 2. Poli(tereftalato de etileno).
3. Poli(naftalato de etileno). 4. PEN. I. Título.

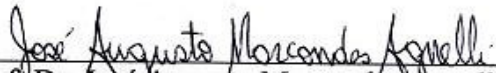
CDD: 620.192 (20^a)


MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE


EDILENE DE CÁSSIA DUTRA NUNES

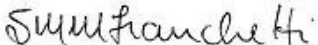
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 03/03/2000.


BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli
(orientador) - UFSCar-São Carlos-SP


Prof.^a Dr.^a Lúcia Helena Innocentini Mei
FEQ-UNICAMP- Campinas-SP


Prof. Dr. Deryal dos Santos Rosa
Universidade São Francisco- Itatiba - SP


Prof.^a Dr.^a Sandra Mara Martins Franchetti
UNESP – Rio Claro-SP


Prof. Dr. Luiz Antonio Pessan
UFSCar-São Carlos-SP

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Augusto M. Agnelli, pela orientação, incentivo e apoio.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e à Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade da realização do doutorado.

À Alcoa – Divisão de Embalagens pelo fornecimento das matérias-primas e pela bolsa-auxílio.

À OPP Petroquímica pela disponibilização da injetora para confecção dos corpos de prova.

Ao Prof. Dr. Gilberto do DQ – UFSCar, pelas sugestões e excelente realização das análises de RMN.

À Capes pela bolsa de estudo.

Ao Baltus pelas traduções, colaboração nas análises de DMTA e, principalmente, pela amizade de tantos anos.

À Sílvia e a Carmem pela amizade, convívio e conselhos enriquecedores.

Aos professores e funcionários do DEMa.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O desenvolvimento científico e tecnológico de materiais poliméricos destinados à área de embalagens de alimentos tem crescido muito nos últimos anos, com especial atenção para as embalagens dos vários segmentos de bebidas, incluindo refrigerantes carbonatados e cervejas. O poli(tereftalato de etileno) – PET tem sido o principal polímero estudado e desenvolvido para as embalagens de bebidas, devido às suas propriedades intrínsecas que favorecem sua aplicação, sendo que nos últimos anos têm havido interesse pelo poli(naftalato de etileno) – PEN, que possui um desempenho superior ao do PET, podendo ser utilizado em aplicações que exigem maiores requisitos técnicos, mas apresenta elevado custo. Uma das formas de viabilizar economicamente a aplicação do PEN é a sua combinação com o PET, por meio de blendas, mas como são imiscíveis deve-se procurar condições de processo que possibilitem a mistura efetiva, podendo ocorrer uma reação de transesterificação entre poliésteres o que aumenta a miscibilidade entre os polímeros. Neste trabalho, foram desenvolvidas quatro misturas poliméricas, a partir de dois tipos de PET e dois tipos de PEN, em ambos os casos da Eastman Chemical Company e da Mitsui Co. Ltd. As condições de pré-mistura e de processamento foram estudadas, avaliando-se o efeito das combinações de pressão, temperatura, tempo de resfriamento. Após a obtenção dos corpos de prova, realizou-se a caracterização estrutural (FTIR, RMN), térmica (DSC, TGA, DMTA), mecânica (ensaio de tração) e termomecânica (HDT e Vicat). A técnica de RMN possibilitou a verificação e a quantificação de reações de transesterificação entre os polímeros nas blendas, comprovando a miscibilidade e a compatibilidade entre os mesmos, com destaque para a blenda PET Eastman / PEN Eastman, que foi a combinação escolhida para ser testadas em escala industrial, sendo injetadas pré-formas e posterior sopro de garrafas de 600 ml, que foram caracterizadas em DSC, RMN e permeabilidade a gases, sendo que a garrafa da blenda com pigmento verde teve um melhor desempenho que a garrafa de PET puro.

**DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF POLY(ETHYLENE
TEREPHTHALATE) – PET / POLY(ETHYLENE NAPHTHALATE) – PEN
BLENDS**

ABSTRACT

The scientific and technological development of food packaging polymers has increased considerably over the last years, especially in relationship to packaging for beverages such as carbonated soft drinks and beer. As for carbonated soft drinks polyethylene terephthalate – PET has been the most widely investigated polymer in virtue of its favorable intrinsic properties, and in recent years polyethylene naphthalate - PEN has attracted increasing interest as a result of its superior performance in relationship to PET in applications that demand higher technical requirements, however its major drawback is the high cost. One way of making PEN applications economically feasible is by blending with PET. Nonetheless, as these polymers are immiscible, conditions of process that enable an effective mixture should be looked for and, in some cases mixing of polyesters may lead to transesterification which favors miscibility between the polymers. In the current work four polymer blends were prepared from two types of PET and two types of PEN, both supplied by Eastman Chemical Company and Mitsui Co. Ltd. The premixing and processing conditions were studied, assessing the best combinations of pressure, temperature, cooling time. After specimen preparation all blends were characterized as to structural (FTIR, NMR), thermal (DSC, TGA, DMTA), mechanical (tensile test) and thermomechanical (HDT, Vicat) properties. NMR enabled confirmation and quantification of the transesterification reactions between the blend constituents responsible for blend miscibility and compatibility, notably the PET Eastman / PEN Eastman blend, which was the combination decided upon to be tested on industrial scale by injection molding of the parisons and posterior blow molding of 600 ml bottles, these were characterized in DCS, NMR and as to gas permeability.

From the results the green blend bottles showed an improved performance in relation to the pure PET bottles.

PUBLICAÇÕES

- NUNES, E. C. D.; AGNELLI, J. A. M.; ROSSI, R. A. Blendas PET/PEN: um estudo de seu comportamento mecânico e termomecânico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (CBPol), 5., 1999, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia: ABPol, 1999. p. 143-144.
- NUNES, E. C.; AGNELLI, J. A. M.; ROSSI, R. A. Poli(etileno naftalato) - PEN: uma Revisão do seu Histórico e as Principais Tendências de sua Aplicação Mundial. **Polímeros**, São Carlos, v. 8, n. 2, p. 55-67, 1998.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Poli(tereftalato de etileno) - PET.....	5
2.1.1 Introdução	5
2.1.2 Estrutura e Morfologia do PET	7
2.2 Poli(naftalato de etileno) – PEN	9
2.2.1 Estrutura e Morfologia do PEN	10
2.3 Propriedades do PET e do PEN	12
2.4 Blendas Poliméricas	13
2.4.1 Blendas Preparadas por Solução	13
2.4.2 Blendas Preparadas por Misturas Mecânicas	15
2.4.3 Reticulados Poliméricos Interpenetrantes (IPN)	15
2.5 Estados de Misturas em Blendas Poliméricas	16
2.5.1 Miscibilidade e Compatibilidade	16
2.5.2 Determinação da Miscibilidade	21
2.5.2.1 Métodos de Equilíbrio de Fases	21
2.5.2.2 Medidas dos Parâmetros de Interação Polímero/Polímero, χ_{ij}	22
2.5.2.3 Métodos Indiretos	22
2.6 Blendas PET e PEN	24
2.6.1 Transesterificação em Blendas Poliméricas Envolvendo Poliésteres	31
2.7 Métodos de Caracterização de Polímeros e de Blendas Poliméricas...	36

2.7.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	36
2.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	37
2.7.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	38
2.7.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	39
2.7.5 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) [86]	44
2.7.6 Difração de Raios-X	46
2.7.7 Permeabilidade Gasosa [136-139]	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	53
3.1 Materiais	53
3.2 Metodologia	54
3.2.1 Caracterização dos Polímeros e dos Produtos Comerciais	54
3.2.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	55
3.2.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	56
3.2.1.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	57
3.2.1.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	57
3.2.2 Preparação das Blendas Poliméricas PET/PEN (85/15) utilizando-se a Combinação dos Polímeros Disponíveis	58
3.2.3 Prensagem de Filmes para Medida de Permeabilidade.....	60
3.2.4 Injeção de Corpos de Prova dos Polímeros PET e PEN e das Blendas Poliméricas PET/PEN (85/15)	61
3.2.4.1 Injeção em Injetora de Menor Dimensão	61
3.2.4.2 Injeção em Injetora de Maior Dimensão	63
3.2.5 Caracterização dos Polímeros Puros e das Blendas Poliméricas PET/ PEN (85/15) após a Injeção dos Corpos de Prova	64
3.2.5.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	64
3.2.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	65
3.2.5.3 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	65
3.2.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA)	65
3.2.5.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	66

3.2.5.6 Ensaio Mecânico	67
3.2.5.7 Ponto de Amolecimento Vicat	67
3.2.5.8 Temperatura de Distorção ao Calor ou Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)	68
3.2.6 Injeção de Pré-Formas e Sopro de Garrafas da Blenda PET/PEN (85/15)	68
3.2.6.1 Caracterização das Garrafas	68
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1 Caracterização Preliminar dos Polímeros Puros e dos Produtos Comerciais	69
4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	69
4.1.2 Análise dos Resultados de DSC	71
4.1.3 Interpretação dos Espectros de RMN	76
4.1.4 Interpretação dos Resultados de DMTA	78
4.2 Resultados da Análise das Blendas Poliméricas PET/PEN (85/15) Processadas na Injetora de Menor Dimensão – PIC BOY – 15	80
4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	80
4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	86
4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	94
4.3 Resultados da análise das Blendas Poliméricas PET/PEN (85/15) Processadas na Injetora de Maior Dimensão – Semeraro/Sandretto	103
4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	103
4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)	109
4.3.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	113
4.3.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)	118
4.3.5 Ensaio Mecânico	123
4.3.6 Temperatura de Amolecimento Vicat	125
4.3.7 Temperatura de Distorção Térmica (HDT)	127
4.4 Resultados da análise das Blendas Poliméricas PET/PEN (85/15) após a Injeção das Pré-Formas e Sopro das Garrafas	128

4.4.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	128
4.4.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	129
4.4.3 Ensaio Mecânicos	135
4.4.4 Permeabilidade a Gases	136
5 CONCLUSÕES.....	137
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	139
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 2.1 – Métodos Microscópicos [92].....	23
Tabela 3.1 – Condições de preparação dos filmes prensados diretamente entre placas metálicas.....	55
Tabela 3.2 – Condições de preparação dos filmes prensados utilizando filmes de Kapton como substrato, entre placas metálicas.....	56
Tabela 3.3 – Condições empregadas na preparação da blenda PET Eastman / PEN Eastman (85/15): RPM = 200; % torque = 70-80; vazão = 8kg/h.....	58
Tabela 3.4 – Condições empregadas na preparação da blenda PET Mitsui / PEN Eastman (85/15): RPM = 200; % torque = 78-85; vazão = 8kg/h.....	59
Tabela 3.5 – (a) Condições empregadas na preparação da blenda blenda PET Mitsui / PEN Mitsui (85/15): RPM = 200; %torque = 80-90; vazão = 8kg/h.. Temperaturas iniciais.....	59
Tabela 3.5 (b) Condições empregadas na preparação da blenda blenda PET Mitsui / PEN Mitsui (85/15): RPM = 200; %torque = 80-90; vazão = 8kg/h. Temperaturas após 20 minutos de extrusão. RPM = 200; torque = 80-90; vazão = 8kg/h.....	59
Tabela 3.6 – Condições empregadas na preparação da blenda PET Eastman / PEN Mitsui (85/15): RPM = 200; %torque = 80-90; vazão = 7kg/h.....	59
Tabela 3.7 – Condições empregadas na prensagem dos filmes de PET Eastman e das quatro blendas PET/PEN (85/15).....	61
Tabela 3.8 – Condições empregadas para a injeção de corpos de prova das duas resinas PET e das quatro blendas PET/PEN (85/15) – Injetora PIC BOY - 15.....	62
Tabela 3.9 – Conjuntos de valores de temperatura e pressão para injeção do PET Mitsui.....	62

Tabela 3.10 – Condições de injeção das blendas PET/PEN na Injetora Semeraro/Sandretto.....	64
Tabela 4.1 – Principais parâmetros extraídos das curvas térmicas de DSC das resinas, PET e PEN, e das blendas PET/PEN (85/15).....	87
Tabela 4.2 – Temperatura de início de decomposição (T_{id}) e Temperatura final de decomposição (T_{fd}), para as resinas, PET e PEN, e blendas PET/PEN (85/15).....	95
Tabela 4.3 – Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g), temperaturas de cristalização no aquecimento ($T_{c_{aq}}$) e no resfriamento ($T_{c_{resf}}$), entalpias de cristalização no aquecimento ($\Delta H_{c_{aq}}$) e no resfriamento (ΔH_{resf}), temperaturas de fusão no 1 ^o e no 2 ^o resfriamento (T_{m_1} e T_{m_2} , respectivamente), e entalpias de fusão para o 1 ^o (ΔH_{m_1}) e para o 2 ^o aquecimento (ΔH_{m_2}).....	108
Tabela 4.4 – Valores das temperaturas de decomposição dos materiais e as respectivas quantidades percentuais.....	109
Tabela 4.5 – Valores das frações de unidades de etileno de 3 análises (1 ^a , 2 ^a e 3 ^a análise) e os valores médios (V_m) destas unidades TET (unidade de etileno entre 2 grupos de tereftalato), NEN (unidade de etileno entre 2 grupos naftalato) e TEN (unidade de etileno entre 1 grupo tereftalato e 1 grupo naftalato).....	117
Tabela 4.6 – Valores de P_{TN} , P_{NT} , L_{NPET} , L_{NPEN} e B calculados para as blendas, com seus respectivos valores médios e desvios-padrão.....	117
Tabela 4.7 – Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) correspondentes aos máximos das curvas de E'' e $\tan \delta$, para o PET e o PEN puros e para as respectivas blendas.....	123
Tabela 4.8 – Valores para a resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade em tração para as blendas processadas na injetora de maior dimensão – ensaios realizados segundo ASTM-638	124
Tabela 4.9 – Valores de força máxima, módulo secante a 1%, alongação na ruptura e resistência à tração na ruptura para os polímeros puros e	

para as blendas.....	125
Tabela 4.10 – Valores do ponto de amolecimento Vicat para o PET puro e para as blendas processadas na injetora de maior dimensão.....	126
Tabela 4.11 – Temperatura de distorção ao calor ou temperatura de deflexão térmica (HDT) para o PET puro e para as blendas processadas na injetora de maior dimensão.....	127
Tabela 4.12 – Valores das temperaturas de transição vítrea no 1 ^o e no 2 ^o aquecimento (Tg_1 e Tg_2), temperaturas de cristalização no aquecimento ($Tc_{aq.}$) e no resfriamento ($Tc_{resf.}$), temperaturas de fusão no 1 ^o e no 2 ^o resfriamento (Tm_1 e Tm_2 , respectivamente).....	128
Tabela 4.13 – Valores das frações de unidades de etileno de 2 análises (1 ^a , 2 ^a análises) e os valores médios (V_m) destas unidades TET (unidade de etileno entre 2 grupos de tereftalato), NEN (unidade de etileno entre 2 grupos naftalato) e TEN (unidade de etileno entre 1 grupo tereftalato e 1 grupo naftalato).....	130
Tabela 4.14 – Valores de P_{TN} , P_{NT} , L_{NPET} , L_{NPEN} e B calculados para a pré-forma as garrafas das blendas, com seus respectivos valores médios e desvios-padrão.....	134
Tabela 4.15 – Valores de força máxima, módulo secante a 1%, alongação na ruptura e resistência à tração na ruptura para amostras das garrafas de PET puro e para as blendas.....	135
Tabela 4.16 – Taxas de permeabilidade ao oxigênio a 25°C, a seco e 0,21 atm de pressão parcial de gás permeante.....	136

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - Rota de síntese do PET grau garrafa [54].....	6
Figura 2.2 - Fabricação e processamento do PET grau garrafa	7
Figura 2.3 - Unidade repetitiva do PET.....	8
Figura 2.4 - Estrutura cristalina do PET e a conformação das moléculas do cristal [65].....	9
Figura 2.5 - Unidade repetitiva do PEN.....	11
Figura 2.6 - (a) Conformação do poli(naftalato de etileno) após Mencik [72]; (b) estrutura cristalina da forma- α do PEN, com base nos resultados de análise estrutural de Mencik [74].....	12
Figura 2.7 - Possíveis estados de miscibilidade de blendas do polímero A (linha sólida) e polímero B (linha tracejada): (a) miscível, (b) imiscível e (c) parcialmente miscível [90].....	17
Figura 2.8 - Comportamentos possíveis para uma blenda polimérica entre os polímeros componentes A e B [90].....	18
Figura 2.9 - Esquema de morfologias obtidas quando a separação de fases ocorre através de diferentes mecanismos: a) espinodal; b) binodal [92].....	20
Figura 2.10 - Faixas aproximadas das técnicas experimentais para estudar a morfologia de blendas poliméricas [92].....	21
Figura 2.11 - Diagrama de resistência à temperatura da blenda polimérica PET/PEN, em função da porcentagem em massa de PEN	25
Figura 2.12 - Dados obtidos a partir da análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos copolímeros PET/PEN, ou seja, PET-co-PEN (10°C/min) [95].....	27
Figura 2.13 - Difratoograma de fibras de PET com os índices A, B, C e D [132].....	47
Figura 2.14 - Plano esquemático da célula unitária do PET e a representação das interações moleculares [132].....	47
Figura 4.1 - Espectro de infravermelho da resina PET.....	69

Figura 4.2 - Espectro de infravermelho da resina PEN.....	70
Figura 4.3 - Espectro de infravermelho da garrafa/PEN.....	70
Figura 4.4 - Espectros de infravermelho da resina PET, da resina PEN e da garrafa/PEN (ampliação da região de números de onda entre 2.200 cm^{-1} e 400 cm^{-1}	71
Figura 4.5 - (a) Curva térmica do 1º aquecimento da resina PET; (b) curva térmica do primeiro resfriamento da resina PET.....	72
Figura 4.6 - (a) Curva térmica do 1º aquecimento da garrafa/PET; (b) curva térmica do 1º resfriamento da garrafa /PET.....	73
Figura 4.7 - (a) Curva térmica do 1º aquecimento da resina PEN; (b) curva térmica 1º resfriamento da resina PEN.....	74
Figura 4.8 - (a) Curva térmica do 1º aquecimento da garrafa/PEN;(b) curva térmica do 1º resfriamento da garrafa/PEN.....	75
Figura 4.9 - Espectro de RMN ^{13}C da resina PET.....	76
Figura 4.10 - Espectro de RMN ^{13}C da resina PEN.....	77
Figura 4.11 - Espectro de RMN ^{13}C da garrafa/PEN.....	77
Figura 4.12 - Curvas térmicas da técnica de DMTA para a garrafa/ PET.	78
Figura 4.13 - Curvas térmicas da técnica de DMTA para a garrafa/PEN.	79
Figura 4.14 - Espectro de IV do PET Eastman (espectro sem tratamento).....	80
Figura 4.15 - Espectro de IV do PEN Eastman (espectro sem tratamento).....	81
Figura 4.16 - Espectro de IV do PET Mitsui (espectro sem tratamento).....	81
Figura 4.17 - Espectro de IV do PET Mitsui (com tratamento).....	82
Figura 4.18 - Espectro de IV do PEN Mitsui (com tratamento).....	82
Figura 4.19 - Espectro de IV da blenda PET Eastman / PEN Eastman (85/15).....	83
Figura 4.20 - Espectro de IV da blenda PET Eastman / PEN Eastman (85/15).....	84
Figura 4.21 - Espectro de IV da blenda PET Eastman / PEN Eastman (85/15).....	84

Figura 4.22 – Espectro de IV da blenda PET Eastman / PEN Eastman (85/15).....	85
Figura 4.23 – Espectros de IV das quatro blendas PET/PEN (85/15).....	85
Figura 4.24 – Espectros de IV da blenda PET Mitsui/PEN Eastman (85/15): pastilha em KBr (espectro superior) e DRIFT / SiC (espectro inferior).....	86
Figura 4.25 – Curva térmica de DSC do PET Eastman (1 ^o aquecimento)	87
Figura 4.26 – Curva térmica de DSC do PET Eastman (1 ^o resfriamento)	88
Figura 4.27 – Curva térmica de DSC do PET Eastman (2 ^o aquecimento)	88
Figura 4.28 – Curva térmica de DSC do PET Mitsui (1 ^o aquecimento)....	89
Figura 4.29 – Curva térmica de DSC do PET Mitsui (1 ^o resfriamento).....	89
Figura 4.30 – Curva térmica de DSC do PET Mitsui (2 ^o aquecimento)....	90
Figura 4.31 – Curva térmica de DSC do PEN Eastman (1 ^o aquecimento)	90
Figura 4.32 – Curva térmica de DSC do PEN Eastman (1 ^o resfriamento).	91
Figura 4.33 – Curva térmica de DSC do PEN Eastman (2 ^o aquecimento)	91
Figura 4.34 – Curva térmica de DSC do PEN Mitsui (1 ^o aquecimento)....	92
Figura 4.35 – Curva térmica de DSC do PEN Mitsui (1 ^o resfriamento).....	92
Figura 4.36 – Curva térmica de DSC do PEN Mitsui (2 ^o aquecimento)....	93
Figura 4.37 – Curva termogravimétrica do PET Eastman – PET E.....	97
Figura 4.38 – Curva termogravimétrica do PET Mitsui – PET M.....	98
Figura 4.39 – Curva termogravimétrica do PEN Eastman – PEN E.....	98
Figura 4.40 – Curva termogravimétrica do PEN Mitsui – PEN M.....	99
Figura 4.41 – Curva termogravimétrica do PET E/PEN E (misturada)	99
Figura 4.42 – Curva termogravimétrica do PET E/ PEN E (processada)..	100
Figura 4.43 – Curva termogravimétrica do PET E/ PEN M (misturada)....	100
Figura 4.44 – Curva termogravimétrica do PET E/PEN M (processada)..	101
Figura 4.45 – Curva termogravimétrica do PET M/PEN E (misturada).....	101
Figura 4.46 – Curva termogravimétrica do PET M/PEN E (processada).....	102
Figura 4.47 – Curva termogravimétrica do PET M/PEN M (misturada).....	102
Figura 4.48 – Curva termogravimétrica do PET M/PEN M (processada)....	103
Figura 4.49 – Curva térmica de DSC para o PET Eastman.....	103
Figura 4.50 – Curva térmica de DSC para o PEN Eastman.....	104

Figura 4.51 – Curva térmica de DSC para o PET E/PEN E.....	104
Figura 4.52 – Curva térmica de DSC para o PET E/PEN M.....	105
Figura 4.53 – Curva térmica de DSC para o PET M/PEN E.....	105
Figura 4.54 – Curva térmica de DSC para o PET M/PEN M.....	106
Figura 4.55 – Curva termogravimétrica para o PET Eastman.....	110
Figura 4.56 – Curva termogravimétrica para o PEN Eastman.....	110
Figura 4.57 – Curva termogravimétrica para o PET E/PEN E.....	111
Figura 4.58 – Curva termogravimétrica para o PET E/ PEN M.....	111
Figura 4.59 – Curva termogravimétrica para o PET M/PEN E.....	112
Figura 4.60 – Curva termogravimétrica para o PET M/PEN M.....	112
Figura 4.61 – Espectro de RMN ¹ H para a solução de PET E e PEN E.....	113
Figura 4.62 – Espectro de RMN ¹ H para a blenda PET E/PEN E injetada.	114
Figura 4.63 – Espectro de RMN ¹ H para a blenda PET E/PEN M injetada.	114
Figura 4.64 – Espectro de RMN ¹ H para a solução de PET M/PEN E injetada.....	115
Figura 4.65 – Espectro de RMN ¹ H para a blenda PET M/PEN M injetada.....	115
Figura 4.66 – Curvas térmicas de DMTA para o PET Eastman.....	119
Figura 4.67 – Curvas térmicas de DMTA para o PEN Eastman.....	119
Figura 4.68 – Curvas térmicas de DMTA para a blenda PET E / PEN E....	120
Figura 4.69 – Curvas térmicas de DMTA para a blenda PET E/PEN M...	120
Figura 4.70 – Curvas térmicas de DMTA para a blenda PET M/PEN E...	121
Figura 4.71 – Curvas térmicas de DMTA para a blenda PET M/PEN M....	121
Figura 4.72 – Espectro de RMN ¹ H da pré-forma da blenda PET E/PEN E	131
Figura 4.73 – Espectro de RMN ¹ H da garrafa clear da blenda PET E/PEN E.....	131
Figura 4.74 – Espectro de RMN ¹ H da garrafa verde da blenda PET E/PEN E.....	132
Figura 4.75 – Espectro de RMN ¹ H da garrafa âmbar da blenda PET E/PEN E.....	132
Figura 4.76 – Espectro de RMN ¹ H da garrafa de PET E puro clear.....	133
Figura 4.77 – Espectro de RMN ¹ H da garrafa de PET E puro verde.....	133

1 – INTRODUÇÃO

Durante os últimos anos têm havido um contínuo aumento do interesse no desenvolvimento científico e tecnológico de materiais poliméricos.

Um mercado que tem crescido intensamente para os polímeros, é o emprego na área de embalagens de alimentos, sendo que tem havido uma especial atenção para as embalagens dos vários segmentos de bebidas, incluindo refrigerantes carbonatados e cervejas, além de sucos, óleos comestíveis e de outros similares [1-60].

O aparecimento de novos polímeros tem sido muito menor nos últimos anos, sendo que a necessidade de novos requisitos dos polímeros para a aplicação em novos nichos de mercado, tem levado a modificações dos polímeros através da modificação química, da utilização de cargas ou fibras, ou pela mistura de dois ou mais polímeros, ou seja, pela formação de blendas poliméricas. O desenvolvimento de blendas poliméricas tem sido de grande interesse devido, principalmente, a dois fatores, que são o tempo e o custo envolvidos, sendo que no processo de desenvolvimento de novos materiais, estes fatores são muito mais elevados do que para a preparação de blendas poliméricas.

Para o mercado de embalagens, inicialmente, o poli(tereftalato de etileno), usualmente denominado poli(etileno tereftalato) - PET foi o principal polímero estudado e desenvolvido para as embalagens de bebidas carbonatadas [1,2]. Nos últimos anos surgiu um novo polímero, o poli(naftalato de etileno), freqüentemente designado como poli(etileno naftalato) - PEN, com desempenho superior ao PET, isto é, podendo ser utilizado em aplicações que exigem maiores requisitos técnicos [14,15,17-19]. Entretanto, o PEN apresenta um custo elevado [17,20-25,27].

Na maioria dos trabalhos, o PET é geralmente citado sem a indicação se o polímero utilizado é um homopolímero ou um copolímero. Neste segmento de mercado, o PET, especificado industrialmente como "PET grau garrafa", normalmente possui viscosidade inerente entre 0,78 dL/g (para garrafas descartáveis) e 0,84 dL/g (para garrafas retornáveis), [2,3,13,17].

O grande interesse no desenvolvimento de produtos de PET advém de suas propriedades intrínsecas, que favorecem a sua aplicação, substituindo outros materiais, tais como: metais, vidros, alguns termoplásticos de engenharia e termofixos. As propriedades mecânicas do PET, poli(tereftalato de butileno) - PBT e poliamidas são similares. Os poliésteres lineares saturados absorvem significativamente menor quantidade de água que as poliamidas, resultando em estabilidade dimensional superior. Em relação ao custo da matéria-prima, o PET apresenta vantagens quando comparado com o PBT e com as poliamidas [21].

Uma das limitações do PET é sua baixa temperatura de distorção térmica (HDT), que apresenta valores em torno de 70°C. Muitos produtos como sucos, isotônicos, cervejas, pasteurizados, necessitam de envase ou enchimento à quente, com temperaturas variando entre 75°C e 120°C e, portanto, nestes casos, não podem ser utilizadas embalagens de PET. Vários estudos recentes revelam que o termoplástico poli(naftalato de etileno) - PEN, também poliéster aromático linear e saturado, tem basicamente o bom desempenho do PET, mas além disto, apresenta duas outras características favoráveis: uma melhor barreira ao oxigênio (a permeabilidade ao oxigênio do PEN é aproximadamente 5 vezes menor que a do PET) e uma maior temperatura de distorção térmica (121 °C para o PEN contra 70°C para o PET), [21-23].

O objetivo desta Tese de Doutorado é desenvolver misturas poliméricas de PET e PEN, partindo-se de dois tipos comerciais de PET e de dois tipos comerciais de PEN, primeiramente em escala de laboratório e, depois, em escala industrial, analisando a miscibilidade entre estes dois polímeros e como detectar e quantificar o grau de miscibilidade.

Inicialmente, analisou-se os polímeros puros, procurando caracterizá-los e, posteriormente, na etapa laboratorial analisou-se as melhores condições de preparação, processamento das blendas, que foram previamente caracterizadas físico-mecanicamente. Posteriormente, as blendas PET/PEN foram preparadas industrialmente, a partir dos dados obtidos em pequena escala, até a obtenção de um produto final.

No produto final, obtido em escala industrial, foram realizadas análises por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) para a verificação estrutural, bem como por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para verificar possíveis reações de transesterificação entre os polímeros utilizados. Empregou-se também Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para a análise térmica das blendas poliméricas.

Para avaliar a eficiência das blendas para o emprego em embalagens que necessitem de barreira a gases, foram realizados ensaios de permeabilidade a gases ao oxigênio, assim como, ensaios de tração para verificar as propriedades mecânicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poli(tereftalato de etileno) – PET

2.1.1 Introdução

O Poli(tereftalato de etileno) (PET) foi desenvolvido na década de 30 por W. H. Carothers [1,3]. O PET homopolímero é um poliéster aromático, termoplástico, saturado, sintetizado por polimerização em etapas a partir do etileno glicol (EG) e do ácido tereftálico purificado (PTA), ou com tereftalato de dimetila (DMT), substituindo o PTA.

Para a fabricação de garrafas são empregados, normalmente, copoliésteres, isto é, copolímeros onde se tem EG como glicol principal e um outro glicol auxiliar (utilizado em pequena quantidade) reagindo com PTA ou com o DMT. Os principais glicóis auxiliares são o ciclohexano dimetanol (CHDM) e o dietileno glicol (DEG). As principais diferenças entre os homopolímeros e os copolímeros são a cinética de cristalização e o comportamento térmico (transições térmicas e temperatura de distorção ao calor).

O poli(tereftalato de etileno) - PET começou a ser utilizado para a produção de garrafas de refrigerantes em 1977, a partir do início da produção deste polímero com alta massa molar, através de processos de pós-polimerização em estado sólido. Em 1988, somente nos Estados Unidos foram produzidas cerca de 9,56 bilhões de garrafas, consumindo 423.000 toneladas deste polímero. Este crescimento extremamente acentuado motivou pesquisas para a reciclagem do "PET grau garrafa" já a partir do início da década de 80.

O PET "grau garrafa" é uma denominação utilizada para definir o polímero com elevada massa molar, sendo utilizado de 2 a 5% de um glicol auxiliar, enquanto que "PETG" é uma denominação empregada quando utiliza-se de 10 a 12% de glicol auxiliar.

No ano de 1982, nos Estados Unidos, 10% das garrafas consumidas foram recicladas e em 1989 este valor aumentou para 23%, chegando a 28% em 1993. No Brasil, em 1998, 15% das embalagens produzidas com PET foram recicladas, totalizando aproximadamente 35.000 toneladas [2,17,21,58] e utilizadas na produção de cerdas para vassouras, fibras para carpetes e outras aplicações não alimentícias.

A síntese do PET grau garrafa é realizada em 3 etapas mostradas na Figura 2.1 abaixo [54]:

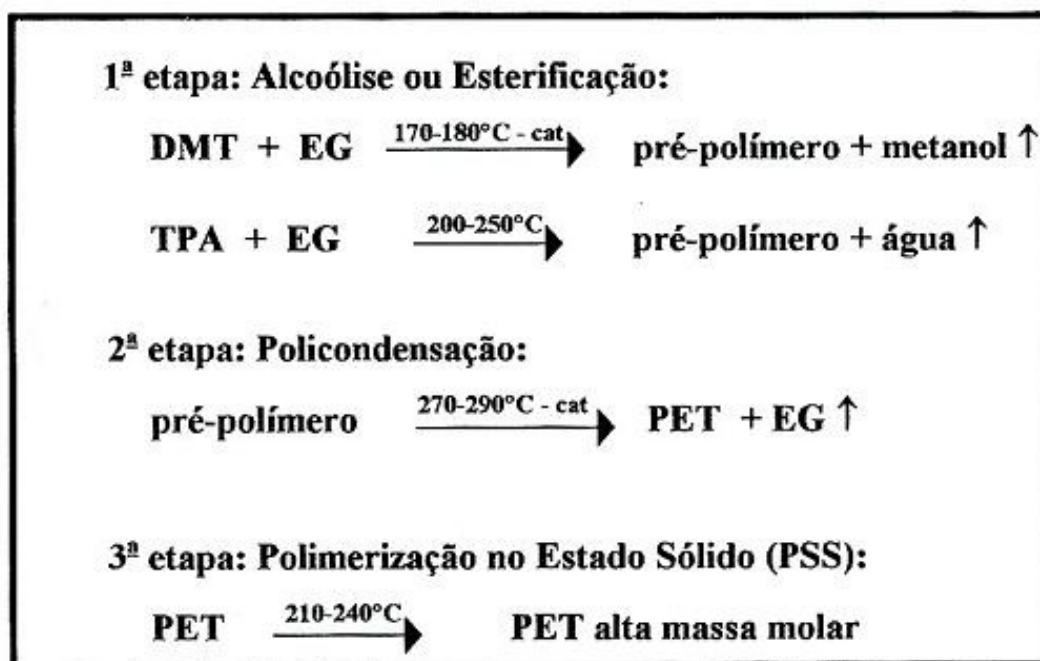


Figura 2.1 Rota de síntese do PET grau garrafa [54].

Atualmente, há grandes expectativas de crescimento da utilização da resina PET devido a um maior grau de penetração em mercado supridos por produtos substitutos. É esperado um crescimento do consumo mundial dessa resina acima de 10% ao ano até 2004. No Brasil, o consumo *per capita* de PET em 1995 era de cerca de 1,5 kg, enquanto que nos Estados Unidos de 4,36 kg [13].

No Brasil, o principal mercado para o PET é para embalagens para o envase de bebidas carbonatadas, mas os mercados de óleo comestível e água mineral estão em desenvolvimento. Além disso, outros mercados, como os de

pesticida agrícola, cosmético e farmacêutico, suco, alimentício em geral, aguardente e bebida isotônica, apresentam potencial a ser desenvolvido [12,13,58-60].

2.1.2 Estrutura e Morfologia do PET

O fluxograma de fabricação e processamento do PET grau garrafa está apresentado na Figura 2.2.

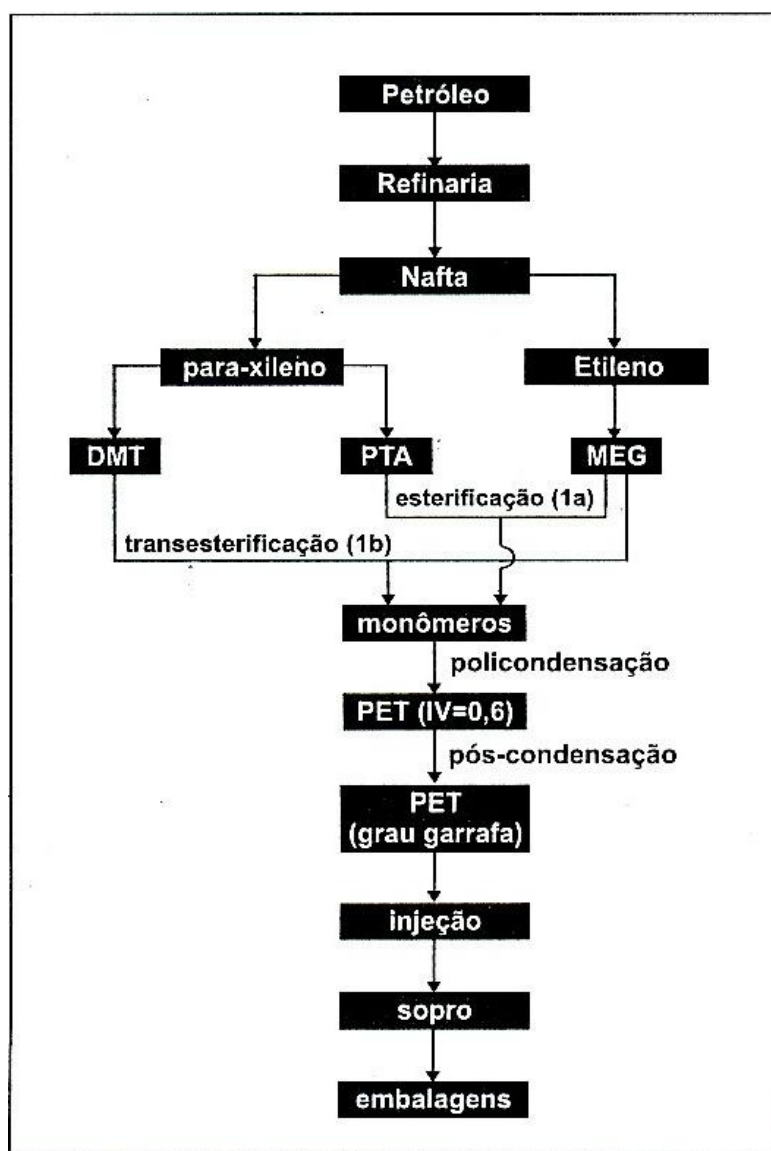


Figura 2.2 Fabricação e processamento do PET grau garrafa.

A unidade repetitiva do PET é constituída de uma seqüência alifática e um anel benzênico de acordo com a Figura 2.3 [27,42,54,62]:

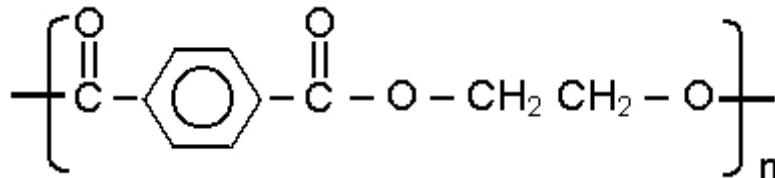


Figura 2.3 Unidade repetitiva do PET.

A seqüência alifática promove fraca interação entre as cadeias poliméricas. A ação de enrijecimento do grupo p-fenileno na cadeia polimérica resulta em elevada temperatura de transição vítrea ($T_g = 70 - 75^\circ\text{C}$) e elevada temperatura de fusão ($T_m = 250 - 260^\circ\text{C}$) [63].

A conformação do PET é aproximadamente zigue-zague planar com o grupo p-fenileno no plano do zigue-zague. Ocorre uma distorção ao longo do eixo da cadeia a medida que o grupo faz um ângulo suave com os eixos, pela rotação em torno da ligação C–O de modo a permitir empacotamento próximo [65].

A célula unitária cristalográfica do PET, mostrada na Figura 2.4, é triclinica e suas dimensões são:

$$\begin{array}{ll} a = 4,56 \text{ \AA}; & \alpha = 98,5^\circ; \\ b = 5,94 \text{ \AA}; & \beta = 118^\circ; \\ c = 10,75 \text{ \AA}; & \gamma = 112^\circ. \end{array}$$

Sendo que a densidade do PET é de $1,33 - 1,45 \text{ g/cm}^3$.

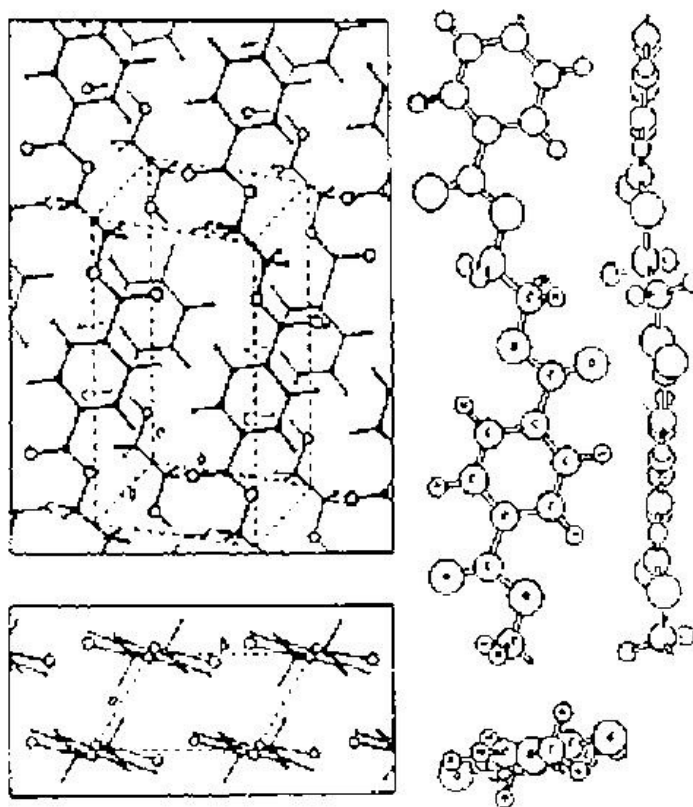


Figura 2.4 Estrutura cristalina do PET e a conformação das moléculas do cristal [65].

2.2 Poli(naftalato de etileno) – PEN

O poli(naftalato de etileno) ou poli(etileno-2,6-naftaleno-dicarboxilato) - PEN é um poliéster termoplástico, sintetizado por polimerização em etapas a partir do etileno glicol (EG) e do 2,6-éster dimetílico do ácido naftaleno dicarboxílico ou dimetil-2,6-naftaleno dicarboxilato (DM-2,6-NDC ou simplesmente NDC), [14,17-19,23].

O PEN foi primeiramente sintetizado pela ICI em 1948 [62,65-68]. Apesar da sua longa história, somente um número limitado de trabalhos têm sido publicados sobre o PEN, quando comparado com outros polímeros, como por exemplo, o PET [66]. Isto é devido, principalmente, ao elevado custo de produção dos intermediários para a síntese do PEN. Somente em 1973 o PEN

tornou-se disponível comercialmente, fornecido pela empresa Teijin Ltda, Japão, sob o nome comercial de Q-Film [65-68].

A planta comercial de NDC da Amoco Chemicals, primeira unidade mundial em grande escala, foi concluída em 1996 e tem uma capacidade nominal de 27.000 toneladas/ano. A lista das empresas que produzem as resinas PEN com base no NDC da Amoco é principalmente formada por: Hoechst Trevira e Akzo Nobel, na Europa; Teijin Ltda – Japão sintetizando as resinas PEN e os filmes de PEN da marca Teonex, na Ásia, e, em colaboração com a Du Pont, fornecendo PEN para as outras regiões do mundo; Eastman Chemical Company, Shell e ICI, nos Estados Unidos, sendo que a ICI produzirá os filmes Kaladex nos Estados Unidos e na Europa. No Brasil, a produtora de resinas Rhodia-ster, que sintetiza o PET, está desenvolvendo pesquisas para sintetizar as resinas PEN [18,20-23,26].

Para a nomenclatura do PEN, são encontradas na literatura as mesmas dificuldades observadas em relação ao PET. São disponíveis homopolímeros e copolímeros comerciais, na maioria das vezes designados apenas por PEN. Os copolímeros, onde o etileno glicol (EG) reage com diferentes proporções de NDC e PTA, normalmente apresentam duas composições predominantes indicando o nível de modificação do PEN relativo ao PET, e vice-versa: alto conteúdo de naftalato (NDC) no copolímero (“PEN modificado com 8% de tereftalato (PTA)”) e alto conteúdo de tereftalato (PTA) no copolímero (“PET modificado com 8% de naftalato (NDC)”) [18,19,25,27,28].

2.2.1 Estrutura e Morfologia do PEN

A unidade repetitiva do PEN é constituída de uma seqüência alifática e um anel naftalênico de acordo com a Figura 2.5 [27,42,54,62,66,68-74]:

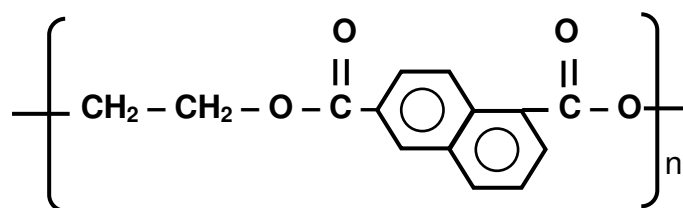


Figura 2.5 Unidade repetitiva do PEN.

O PEN pode ser cristalizado em 2 (dois) diferentes modos cristalinos: na forma- α e na forma- β . A célula unitária do PEN foi determinada por Mencik em 1976 [74].

A forma- α apresenta uma célula unitária triclinica com dimensões iguais a [65-68,69,70,74,75]:

$$\begin{array}{ll} a = 6,51 \text{ \AA}; & \alpha = 81,33^\circ; \\ b = 5,75 \text{ \AA}; & \beta = 144^\circ; \\ c = 13,2 \text{ \AA}; & \gamma = 100^\circ. \end{array}$$

A densidade é de $1,407 \text{ g.cm}^{-3}$ e as cadeias posicionam-se paralelamente ao eixo c, sendo que apenas uma cadeia passa através de cada célula unitária.

A forma- β de cristalização também é triclinica, sendo que os parâmetros de rede são:

$$\begin{array}{ll} a = 9,26 \text{ \AA}; & \alpha = 121,6^\circ; \\ b = 15,59 \text{ \AA}; & \beta = 95,57^\circ; \\ c = 12,73 \text{ \AA}; & \gamma = 122,52^\circ. \end{array}$$

A densidade da forma- β é de $1,439 \text{ g/cm}^3$, sendo que 4 (quatro) cadeias passam através de cada célula unitária. As cadeias não estão completamente estendidas e cada anel naftalênico está rotacionado em 180° [76,79]. A Figura 2.6 mostra a conformação e a estrutura cristalina do PEN segundo o pesquisador Mencik [74].

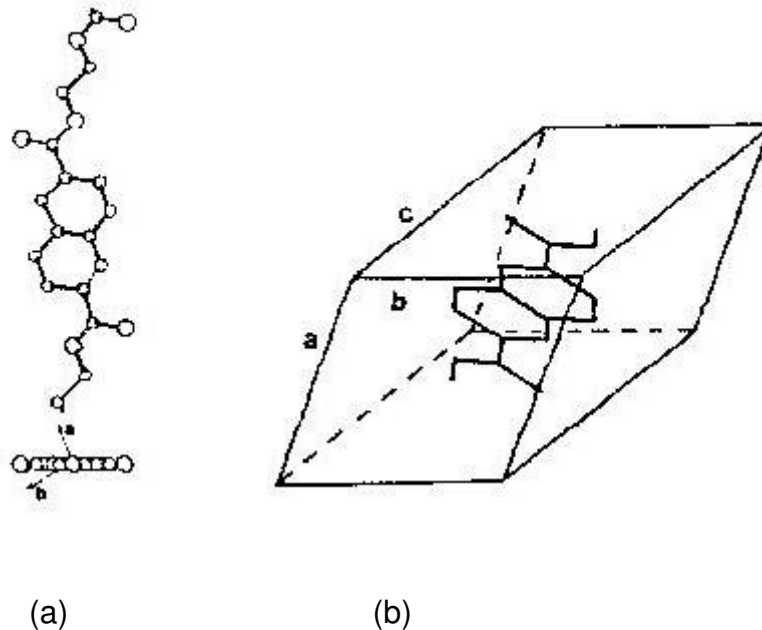


Figura 2.6 (a) Conformação do poli(naftalato de etileno) após Mencik [72]; (b) estrutura cristalina da forma- α do PEN, com base nos resultados de análise estrutural de Mencik [74].

2.3 Propriedades do PET e do PEN

O PEN destaca-se por suas propriedades como transparência (desde que a cristalização não ocorra ou seja mantida em níveis reduzidos) de cristalinidade; barreira ao oxigênio, ao dióxido de carbono e ao vapor d'água; alto desempenho térmico; alta resistência mecânica, química e hidrolítica; excelente estabilidade dimensional [17,18,21-24,26,28]. Devido a essas características, o PEN é um polímero de grande interesse para o mercado de bebidas e alimentos, pois suporta temperaturas de envase de até 98°C, enquanto que o PET, quando é utilizado para produtos com envase à quente, resiste a temperaturas máximas de 85°C, em processos especiais.

Comparado com o PET, a inclusão do grupo naftaleno na cadeia polimérica, no lugar dos anéis benzênicos, aumenta a rigidez da cadeia, o que resulta em maior temperatura de transição vítrea (115-125°C para o PEN e 65-

80°C para o PET) e maior temperatura de fusão cristalina (260-270°C para o PEN e 250-260°C para o PET), tão bem como variação em outras propriedades, incluindo os módulo de elasticidade em tração (35% mais elevado para o PEN); o módulo de elasticidade em flexão (50% mais elevado para o PEN) e as resistências à tração e à fluência [17-19,66,69-71,74,76-78]. O PEN apresenta outras características de desempenho muito favorável em relação ao PET: uma melhor barreira ao oxigênio, ao dióxido de carbono e ao vapor de água (as permeabilidades ao oxigênio e ao dióxido de carbono do PEN são aproximadamente 5 vezes menores que a do PET, e a capacidade de barreira ao vapor de água do PEN é 3,5 vezes superior ao PET); melhor resistência química; melhor barreira aos raios ultravioleta; ciclos de moldagem mais curtos; maior temperatura de distorção térmica (120°C para o PEN contra 70°C para o PET) [19,21-23,72,73,79-84].

Uma das maiores limitações do PET é sua baixa temperatura de distorção térmica (HDT), que como mencionado anteriormente apresenta valores em torno de 70°C. Muitos produtos exigem pasteurização ou envase a quente, com temperaturas variando principalmente entre 75°C e 100°C, e em alguns casos de pasteurização especial ou obrigatoriedade de esterilização pode-se atingir temperaturas de até 121°C. Portanto, nestes casos, não podem ser utilizadas embalagens convencionais de PET. Somente através de processos especiais foi possível desenvolver embalagens de PET capazes de resistir ao envase a quente ("hot fill"), suportando temperaturas de 82°C a 85°C. Para o PEN, a literatura atual consultada apresenta dados de resistência térmica, mas ainda não cita de maneira concreta uma temperatura máxima de envase a quente. São relatados desenvolvimentos bem sucedidos para temperaturas de envase entre 95°C e 100°C [19,21-23,29].

2.4 Blendas Poliméricas

O estudo de novos materiais poliméricos levou ao desenvolvimento de blendas poliméricas, entre outros fatores, devido ao tempo e ao custo

envolvidos nesse processo, os quais são muito inferiores àqueles necessários para o desenvolvimento de novos polímeros, via rotas de síntese.

Blendas poliméricas podem ser definidas como misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem que haja um elevado grau de reação química entre as moléculas dos diferentes componentes poliméricos [90]. O objetivo principal no desenvolvimento das blendas poliméricas é obter um produto final com propriedades que atendam certos requisitos visando aplicações específicas. Desse modo, a perspectiva imediata no desenvolvimento de uma blenda polimérica é produzir materiais cuja relação custo-desempenho possa atingir uma ampla faixa de valores desejados [90].

As blendas poliméricas, quanto ao método de obtenção, podem ser divididas em três classes: blendas obtidas por solução (casting), por mistura mecânica e por mistura reativa (reticulados poliméricos interpenetrantes - IPN).

2.4.1 Blendas preparadas por solução

Neste método utiliza-se, geralmente, um solvente comum para solubilizar os polímeros que formarão a blenda polimérica. No entanto, sistemas contendo mais do que um solvente podem ser usados dependendo da necessidade de solubilidade dos componentes. Após a solubilização, as soluções poliméricas são misturadas na proporção desejada e agitadas para homogeneizar a mistura. A seguir, realiza-se a evaporação do solvente, com a formação de um filme da blenda [90].

A escolha do solvente e o seu processo de remoção da blenda polimérica são etapas muito importantes. Por exemplo, dois polímeros imiscíveis podem formar uma solução de uma única fase quando bem dispersos pelo solvente, e uma taxa elevada de remoção do solvente pode provocar bolhas na superfície do filme, como também aprisionar os polímeros num estado homogêneo de não equilíbrio [91-93]. Tais misturas sofrem geralmente separação de fases rápida quando aquecidas acima de T_g [91]. Neste caso, a evaporação do solvente pode ser feita em várias etapas.

2.4.2 Blendas preparadas por misturas mecânicas

Por motivos econômicos, o método de preparação de blendas por mistura mecânica é o mais utilizado. As blendas são obtidas pela mistura, no estado fundido (temperatura maiores que T_m) ou amolecido (alto cisalhamento), de dois ou mais polímeros, usando-se equipamentos convencionais de processamento como extrusoras, injetoras, calandras ou misturadores. O aspecto importante neste tipo de mistura é encontrar as melhores condições de processamento, como temperatura, viscosidade, tipo de equipamento e taxa de produção para melhorar o grau de mistura. Algumas vezes, utiliza-se o processo de fabricação de blendas poliméricas somente para melhorar a processabilidade de um dos polímeros [90].

2.4.3 Reticulados Poliméricos Interpenetrantes (IPN)

Neste tipo de blenda, dois polímeros são reticulados um na presença do outro, de forma que os reticulados se interpenetram, sem que haja qualquer reação química entre eles. Os IPNs têm sido utilizados para melhorar o grau de miscibilidade e a compatibilidade em blendas poliméricas.

Existem dois tipos de IPN: o IPN completo, onde os dois polímeros estão na forma reticulada e o semi-IPN, onde apenas um dos polímeros é reticulado. O IPN completo pode ser preparado por vários métodos: IPN seqüencial; IPN simultâneo; reticulado elastomérico interpenetrante (IEN) e IPN látex (LIPN).

O IPN seqüencial começa com a cura ou vulcanização do polímero 1 reticulado. O monômero 2, juntamente com o seu agente de reticulação e o iniciador são inchados dentro do polímero 1 e polimerizados "in situ" [91].

Os IPNs simultâneos são IPNs em que ambos os polímeros formam seus reticulados sem haver qualquer interferência de um componente na reticulação do outro. Para que ocorra os reticulados individuais é necessário que os dois componentes polimerizem e/ou reticulem por processos diferentes.

Por exemplo, um componente polimerize em cadeia e o outro, em etapas ou um componente polimerize via propagação iônica e o outro, via radicais livres.

Reticulados elastoméricos interpenetrantes são IPNs preparados pela mistura de dois polímeros na forma de látex que são posteriormente coagulados e reticulados através de reações independentes.

O IPN látex (LIPN) é formado pela reticulação das partículas de látex, pelo inchamento destas partículas com monômeros de um outro polímero e pela polimerização e reticulação do monômero "in situ" (em presença íntima das partículas de látex). O látex na forma de IPN é coagulado na forma de filme ou depois de coagulado pode ser injetado pelos processos convencionais. Cada partícula final é, na verdade, um aglomerado de micro-IPNs.

2.5 Estados de Misturas em Blendas Poliméricas

2.5.1 Miscibilidade e Compatibilidade

Uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos misturam-se intimamente não havendo qualquer segregação entre as moléculas (separação de fases) [90].

Uma analogia de miscibilidade é solubilidade. Uma solução é uma mistura ao acaso de moléculas do solvente e do soluto formando uma única fase. Uma blenda miscível pode ser considerada uma solução de um polímero em outro, onde o polímero em menor concentração pode ser chamado soluto e o em maior concentração, de solvente.

Quando ocorre segregação ou separação de fases, a blenda é considerada imiscível. A imiscibilidade total implica em sistemas com diferentes fases, composições muito bem definidas, onde a interface é muito bem caracterizada, nenhuma molécula de uma fase se encontra misturada intimamente com a fase vizinha. Para alguns autores, o estado intermediário entre totalmente miscível e totalmente imiscível é um estado chamado

parcialmente miscível [90]. Neste tipo de mistura, a separação de fase ocorre, mas ao mesmo tempo um determinado número de moléculas de uma fase penetra na outra e vice-versa.

A Figura 2.7 ilustra os estados de miscibilidade de blendas poliméricas.

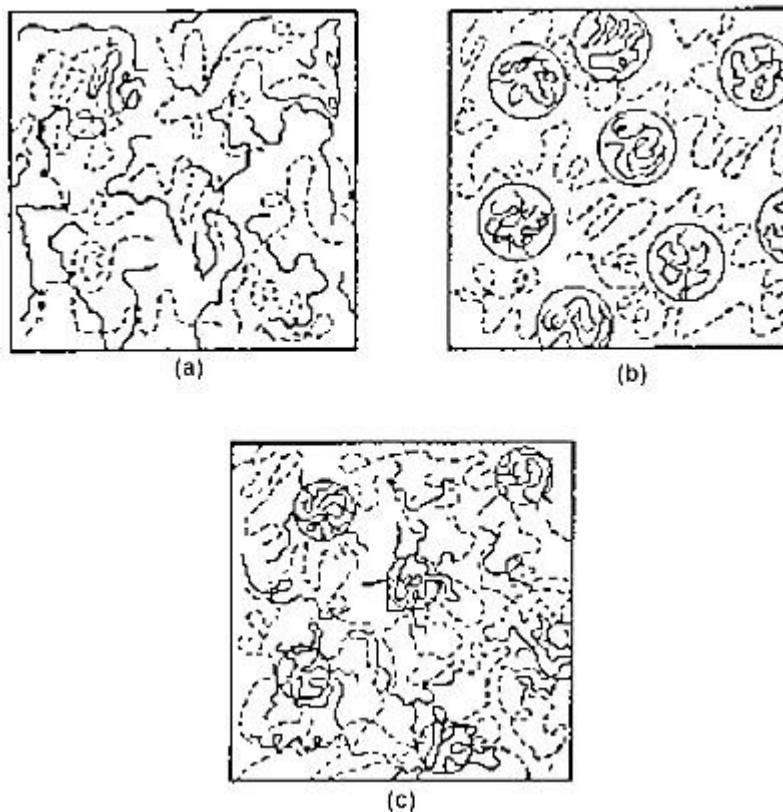


Figura 2.7 Possíveis estados de miscibilidade de blendas do polímero A (linha sólida) e polímero B (linha tracejada): (a) miscível, (b) imiscível e (c) parcialmente miscível [90].

O termo compatibilidade é mais abrangente que miscibilidade e tem um caráter tecnológico. Miscibilidade representa estados de mistura de polímeros onde a mistura ocorre a níveis moleculares e a compatibilidade representa estados de mistura onde as propriedades finais da blenda polimérica estão de acordo com valores desejados. Um sistema de polímeros pode não ser miscível, mas pode ser compatível [90]. Uma determinada propriedade de interesse pode apresentar três tipos de comportamento possíveis, em função

da variação da concentração dos componentes da blenda: incompatibilidade ou antagonismo, aditividade e sinergismo, como está ilustrado na Figura 2.8.

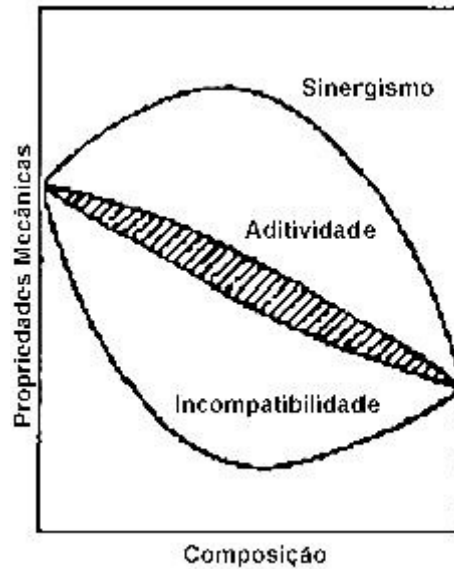


Figura 2.8 Comportamentos possíveis para uma blenda polimérica entre os polímeros componentes A e B [90].

Termodinamicamente a energia livre de Gibbs (ΔG_m) para uma mistura é dada pela equação 2.1:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (2.1)$$

onde ΔH_m = variação da entalpia da mistura;

ΔS_m = variação da entropia da mistura.

Para uma mistura espontânea a energia livre é negativa. Para soluções poliméricas a entropia de mistura é extremamente baixa e é dada pela equação 2.2:

$$\Delta S_m = RT \cdot [(\phi_1/r_1) \cdot \ln \phi_1 + (\phi_2/r_2) \cdot \ln \phi_2] \quad (2.2)$$

sendo que:

r_1 e r_2 = número de segmentos das cadeias dos polímeros 1 e 2, respectivamente, podendo ser igual ao número de unidades monoméricas na cadeia do polímero;

ϕ_1 e ϕ_2 = frações volumétricas dos polímeros 1 e 2, respectivamente.

O aumento na massa molecular do polímero, ou seja, o aumento nos valores r_1 e r_2 acarreta uma grande diminuição na entropia da mistura. Desse modo, para cadeias poliméricas muito longas a entropia tende a zero. Como consequência, os polímeros só serão miscíveis se a entalpia de mistura for favorável, ou seja, $\Delta H_m < 0$.

ΔH_m é negativo somente quando ocorrem interações intermoleculares específicas entre as diferentes cadeias poliméricas, como por exemplo, fortes ligações dipolo-dipolo ou pontes de hidrogênio.

Nos polímeros que não têm interações específicas, ΔH_m é positivo, ocasionando conseqüentemente $\Delta G_m > 0$, ou seja, a imiscibilidade de um polímero no outro.

A contribuição da entalpia para a energia livre de mistura é calculada pela equação 2.3:

$$\Delta H_m = \chi_{12} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \quad (2.3)$$

onde χ_{12} = parâmetro de interação entre os polímeros 1 e 2.

Substituindo as equações 2 e 3 na equação 1, a variação de energia livre para a mistura é obtida pela equação 2.4:

$$\Delta G_m = \chi_{12} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 - RT \cdot [(\phi_1 / r_1) \cdot \ln \phi_1 + (\phi_2 / r_2) \cdot \ln \phi_2] \quad (2.4)$$

O parâmetro χ é uma medida das interações entre as cadeias poliméricas, podendo ser determinado experimentalmente, sendo expresso também em termos do parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ) como mostra a equação 2.5:

$$\chi = (V/RT) \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.5)$$

O parâmetro de solubilidade é uma medida da coesão entre as cadeias. Se δ para diferentes polímeros for conhecido é possível prever se uma mistura será miscível ou não, sendo que quanto mais próximos forem os valores de δ maior a chance de miscibilidade.

A miscibilidade de uma mistura polimérica é influenciada por vários fatores como temperatura, pressão, composição etc. Misturas de substâncias de baixa massa molar que são heterogêneas a temperatura ambiente apresentam a tendência a se tornarem homogêneas com o aumento de temperatura. Misturas envolvendo macromoléculas que são homogêneas a temperatura ambiente tendem a separar fases quando são aquecidas.

Dependendo das condições de aquecimento e da temperatura máxima atingida, o mecanismo de separação de fases pode ser diferente: espinodal ou binodal. A separação de fases segundo estes dois mecanismos origina materiais com diferentes morfologias.

O mecanismo binodal em seus primeiros estágios origina uma morfologia em que uma das fases descontínua está dispersa em uma fase contínua. Já através do mecanismo espinodal a morfologia resultante é de duas fases contínuas. A Figura 2.9 mostra a morfologia gerada por estes dois tipos de mecanismos.

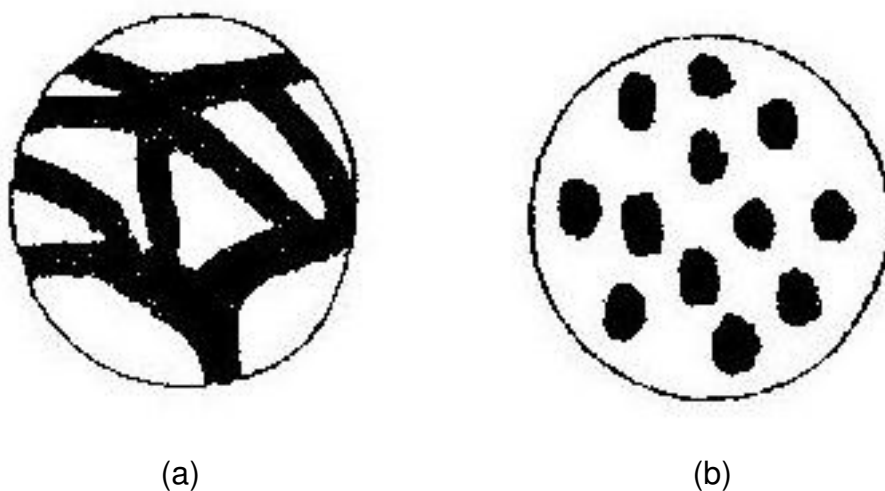


Figura 2.9 Esquema de morfologias obtidas quando a separação de fases ocorre através de diferentes mecanismos: a) espinodal; b) binodal [92].

2.5.2 Determinação da Miscibilidade

Os métodos usados para estudar a miscibilidade de blendas podem ser divididos em três grupos: métodos relativos ao equilíbrio de fases, medidas de χ_{ij} (coeficiente de interação termodinâmica entre espécies i e j) e testes indiretos. Os limites aproximados das faixas úteis destas técnicas para estudar a morfologia de blendas são mostrados na Figura 2.10 [92].

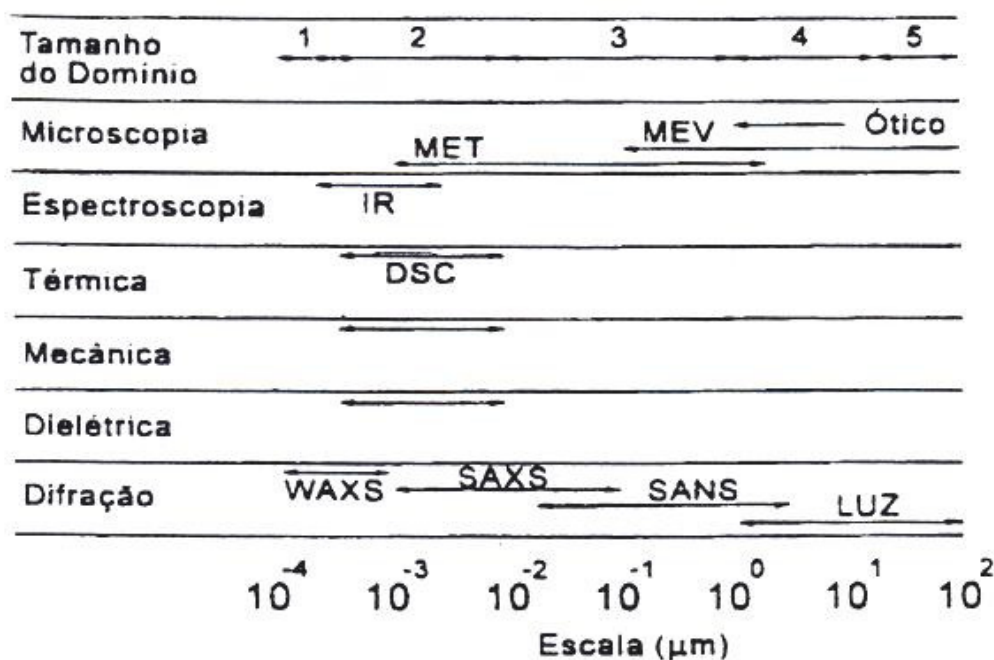


Figura 2.10 Faixas aproximadas das técnicas experimentais para estudar a morfologia de blendas poliméricas [92].

2.5.2.1 Métodos de Equilíbrio de Fases

Para blendas poliméricas de importância comercial, a entropia de mistura combinatória é muito pequena e a contribuição do volume livre ajuda a aumentar a energia livre de mistura. Como um resultado, a miscibilidade depende ou de interações específicas ou de repulsões intermoleculares.

Os métodos de equilíbrio de fases incluem: medidas de turbidez, espalhamento de luz, difração de raios-X de baixo ângulo (SAXS) e difração de nêutrons de baixo ângulo (SANS), técnicas de fluorescência e de ultra-som.

2.5.2.2 Medidas dos Parâmetros de Interação Polímero/ Polímero, χ_{ij}

As medidas de χ_{ij} podem ser divididas em dois grupos: aqueles que não requerem um meio de teste adicional, isto é, onde $\chi_{ij} = \chi_{12}$ é medido diretamente nas blendas e aquelas onde um meio de teste (comumente um líquido de baixa massa molar) é necessário para calcular indiretamente o coeficiente de interação $\chi_{ij} = \chi_{23}$.

As primeiras medidas incluem as técnicas de SANS, SAXS, depressão do ponto de fusão e outras. As medidas indiretas de $\chi_{ij} = \chi_{23}$ envolvendo sistemas ternários contendo solvente podem ser feitas através de técnicas de: pressão osmótica, sorção de vapor, ciclo de Hess e cromatografia gasosa inversa.

2.5.2.3 Métodos Indiretos

Os métodos indiretos são aqueles que não fornecem a composição binodal/espínodal nem o valor numérico do parâmetro de interação e incluem: Temperatura de transição vítrea, Ressonância magnética nuclear (RMN), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e técnicas de microscopia.

A temperatura de transição vítrea, T_g , de um polímero é a temperatura na qual as cadeias moleculares e os segmentos de cadeias possuem energia suficiente para apresentar movimentos vibracionais e translacionais

O número e a posição das T_g s fornecem informações sobre a natureza de uma blenda polimérica. Por exemplo, uma blenda miscível homogênea

deve apresentar somente uma Tg, enquanto uma blenda de duas fases deve apresentar duas transições vítreas, uma para cada fase. A cristalização de um dos polímeros durante a medida de Tg pode interferir com a análise. Quando os componentes puros da blenda polimérica possuem Tgs relativamente próximas, pode ocorrer a superposição fazendo com que uma análise térmica da blenda apresente uma única Tg, mesmo que os componentes sejam completamente imiscíveis.

Para blendas imiscíveis bifásicas espera-se duas Tgs praticamente iguais às dos polímeros individuais, enquanto que para uma parcialmente miscível, espera-se que as Tgs fiquem entre as dos polímeros individuais, sendo que o componente com Tg menor tem este valor aumentado por causa da mistura molecular parcial.

Existem várias técnicas para determinar a temperatura de transição vítrea, sendo as de maior destaque a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e a Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMTA ou DMA).

Os métodos espectroscópicos usados nos estudos das interações das blendas poliméricas incluem: RMN, FTIR e Espectroscopia Dielétrica (DS).

As técnicas de DSC, DMTA, RMN e FTIR serão mais profundamente discutidas posteriormente.

Os métodos microscópicos podem ser divididos em três categorias: microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), como mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Métodos Microscópicos [92].

Parâmetros	Unidade	MO	MEV	MET
Aumento	(vezes) X	1-500	$10-10^5$	$10^2-5.10^6$
Resolução	nm	500-1000	5-10	0.1-0.2
Dimensionalidade	--	2-3	3	2
Profundidade do Campo	μm	~ 1	10-100	~ 1
Tamanho do Campo	μm	10^3-10^5	$1-10^4$	0.1-100
Corpos de prova	--	sólido/líquido	sólido	sólido

2.6 Blendas PET e PEN

O principal obstáculo para o PEN é o seu custo. Uma das formas de viabilizar economicamente a aplicação do PEN é sua combinação com o PET, por meio de blendas ou pela copolimerização entre os reagentes fundamentais destes polímeros, o que certamente acarretará numa melhoria das propriedades do PET. Desse modo, o envolvimento de misturas poliméricas PET/PEN pode minimizar esta deficiência [2,21].

A relevância da incorporação de PEN ao PET, e vice-versa, é destacada por vários pesquisadores ligados à área de embalagens alimentícias. Afirma-se que a mistura polimérica PET/PEN terá para o mercado de cervejas a mesma importância do PET na área de refrigerantes [21,22]. Uma outra alteração citada como exemplo, é a combinação de 2% do monômero do naftalato no “copolímero PET/PEN”^[1] que proporciona um aumento de 90% na barreira à radiação UV [17,23,24].

Além disso, a combinação do PEN com o PET, nas proporções adequadas, permite o uso do processo de transformação injeção-sopro e envase para temperaturas em torno de 85°C, o que é possível para o PET somente com a utilização de técnicas especiais de injeção-sopro, que permitem a termoestabilização da garrafa [17,23].

Quando se analisa o diagrama de resistência à temperatura de diferentes misturas de PET e PEN, há uma relação linear entre a mistura e a resistência à temperatura começando a 70°C para 100% de PET e terminando a 121°C para 100% de PEN [21]. A partir disto pode ser calculado que a resistência à temperatura para a mistura contendo aproximadamente 30% de PEN atinge 85°C e com 50% de PEN chega-se a 95°C como limite de temperatura para esta proporção dos polímeros constituintes da blenda polimérica [17,21,22,28,67,80].

Existem alguns problemas quanto à obtenção das misturas de PET e PEN, as quais devem estar ligadas quimicamente (por exemplo, através de reações de transesterificação) antes que o diagrama de temperatura da Figura

2.8 possa ser seguido. Segundo Killestijn [21], PET e PEN são intrinsicamente imiscíveis e formam uma mistura de duas fases.

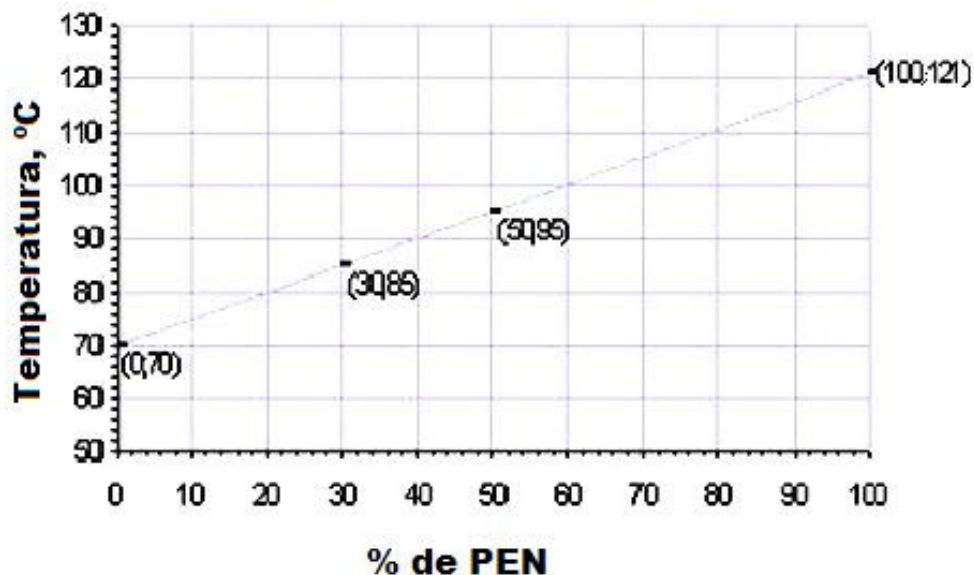


Figura 2.11 Diagrama de resistência à temperatura da blenda polimérica PET/PEN, em função da porcentagem em massa de PEN [21].

Para certas condições de processamento, com altas taxas de misturas e para tempos de residência de 1-10 minutos, os dois polímeros sofrerão uma reação química de transesterificação, produzindo um extrudado transparente. No entanto, tais tempos de residência são geralmente impossíveis com os equipamentos de extrusão convencionais e são indesejáveis para moldagem por injeção. Além disso, longos ciclos de mistura implicam também em perdas na viscosidade intrínseca e no aumento da produção de acetaldeído [19].

Para produzir produtos de qualidade deve-se considerar as propriedades dos materiais tais como os pontos de fusão dos dois componentes, os aspectos reológicos, o teor de naftalato da blenda, o tamanho geral do granulado e o projeto da resina, além do equipamento de processamento [21].

^[1] denominação usual na literatura que aborda estes materiais [27,29,30,90,91].

Com relação aos equipamentos de processamento do PET, são necessárias certas alterações para a utilização dos mesmos para o PEN. Uma vez que o ponto de fusão do PEN é mais elevado do que o do PET, o PEN requer temperaturas mais elevadas da extrusora para ser processado [22].

Alguns pesquisadores [19] ressaltam a obtenção de copolímeros aleatórios de PET e PEN, além das blendas. Estes copolímeros têm suportado envases à quente em temperaturas de 102°C contra 75-80°C para o PET. Além disso, recipientes reutilizáveis de PEN podem ser lavados a 85°C sem encolhimento, comparados com 59°C para o PET.

Existem diferenças importantes no processamento dos copolímeros e das blendas de PET/PEN. Os “PET-co-PEN” sustentam suas propriedades, não importando o que seja feito com eles, enquanto que as blendas não produzirão produtos tão bons nos processos usuais onde PET é empregado. Para os copolímeros, deve-se modificar algumas condições de processo, não sendo necessária modificações nos equipamentos [19].

Os “copolímeros aleatórios PET/PEN” comportam-se similarmente ao PET durante estiramento e sopro. Os copolímeros denominados de baixo nível, contendo menos de 15% de dimetil-2,6-naftaleno dicarboxilato (NDC), e os mencionados como de alto nível, contendo 85% ou mais de NDC, estão dentro da região de semicristalinidade [19]. Tais materiais poliméricos nesta região sofrem endurecimento por deformação durante o estiramento e sopragem, o que produz uma alteração nas propriedades físicas. O ponto exato dos limites destas regiões depende do processo utilizado e por quanto tempo o processo de cristalização é permitido ao copolímero [19,29,30,95].

Os copolímeros aleatórios têm temperaturas de transição vítrea que são proporcionais a razão tereftalato/naftalato (razão T/N). A temperatura de fusão cristalina, no entanto, cai drasticamente a partir da temperatura de fusão dos homopolímeros, porque com a adição do comonômero, os cristais têm mais imperfeições e fundem mais facilmente. Uma explicação possível é que ocorre a formação de copolímeros não-isomorfos, onde um comonômero não substitui o outro na rede cristalina [95]. A Figura 2.12 mostra as propriedades térmicas dos copolímeros aleatórios.

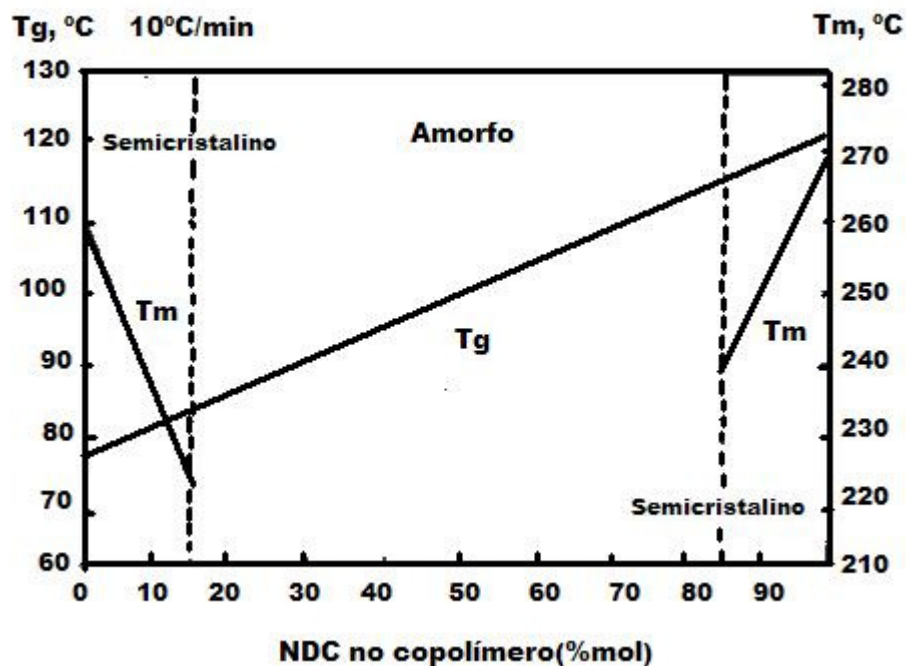


Figura 2.12 Dados obtidos a partir da análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos copolímeros PET/PEN, ou seja, PET-co-PEN (10°C/min) [95].

Na tecnologia de moldagem por injeção-sopro (ISBM - Injection Stretch-Blow Molding) que é utilizada para fazer garrafas para bebidas carbonatadas, água mineral e uma grande quantidade de outras embalagens, o polímero pode ser orientado, ou endurecido sob deformação, ou cristalizado sob a tensão de estiramento. Os copolímeros de alto e baixo teor de NDC cristalizam quando estirados, e podem ser utilizados em processos ISBM. Os copolímeros amorfos entre 15-85% não cristalizam e não podem ser utilizados em ISBM [95].

Blendas PET/PEN têm uma vantagem sobre copolímeros em ISBM porque oferecem a liberdade de usar toda a extensão de composição de NDC [95].

As blendas poliméricas podem exibir propriedades superiores àquelas que seriam esperadas pela adição das propriedades dos componentes. No caso de blendas PET/PEN, pode-se esperar mais do que as melhoras proporcionais nas propriedades de barreira. O comportamento aditivo nas

misturas de dois materiais fornece uma média ponderada dos níveis de propriedades dos dois componentes: a melhoria nas propriedades é proporcional à composição.

Uma outra vantagem das blendas comparadas aos copolímeros, é que blendas oferecem flexibilidade para os usuários. Por exemplo, blendas grânulo-grânulo são misturadas um pouco antes de serem colocadas dentro do secador de resinas [29,95].

Afim de estudar as propriedades estruturais de copoliésteres termotrópicos, Zhou et al [98] prepararam uma série de copoliésteres usando o NDC reagido com um outro comonômero. Para analisar a miscibilidade do PET com os copoliésteres, fez-se uma blenda numa região de 60/40 de PET/copoliéster. A análise térmica dinâmico-mecânica desta blenda, revelou que existem duas temperaturas de transição vítrea (75°C e 115°C), sendo que ambas são ligeiramente diferentes das temperaturas de transição vítrea do PET (69°C) e do copoliéster (131°C), o que sugere que a blenda PET/copoliéster é essencialmente um sistema de fases segregadas e que alguma difusão e dissolução molecular entre as duas fases pode estar ocorrendo durante a mistura, conferindo a pequena mudança das transições vítreas dos dois poliésteres.

Estudos de miscibilidade de blendas PEN/PET através de ressonância magnética nuclear (RMN) de polarização cruzada intermolecular, concluíram que blendas de PEN com poliéster de PEN-co-PHB (poli(4-hidroxibenzoato)) (80:20) são miscíveis, enquanto que blendas de PET com PEN, bem como de PET com PEN-co-PHB apresentam fases segregadas. No entanto, das medidas realizadas, não foi possível concluir se existe ou não completa separação de fases [99].

Stewart et al [80] concluíram que blendas por fusão de PEN e PET resultam em reações de transesterificação entre os dois polímeros, o que pode ser convenientemente demonstrado por RMN de hidrogênio-1. Dentro das faixas estudadas, a quantidade de intercâmbio entre as fases é determinada primeiramente pelo tempo e pela temperatura de mistura. A composição da blenda e os catalisadores residuais da síntese do poliéster têm pouco efeito no

grau de transesterificação obtido durante a preparação da blenda. As reações de intercâmbio ocorrem rapidamente durante o processamento no estado fundido convencional usando uma extrusora de rosca simples, e níveis de transesterificação inferiores a 5% até aproximadamente 45% foram obtidos variando o tempo e a temperatura de preparação da blenda. Medidas de DSC confirmam a conclusão de que reações de intercâmbio produzem copolímeros que melhoram a miscibilidade do sistema, o que resulta num aumento da transparência da amostra. Pelos resultados obtidos, aproximadamente 10% de transesterificação é necessária para produzir amostras transparentes.

Estudos de blendas de PET/PEN, obtidas por coprecipitação de solução, seguida por fusão sob pressão para diferentes tempos e resfriadas em água gelada, chegaram a resultados importantes [100]. Com relação à transesterificação, os experimentos demonstraram que a transesterificação entre PET e PEN ocorre a 280°C nas blendas obtidas por coprecipitação por solução destes componentes, sendo que há a diminuição do ponto de fusão com o aumento do tempo de fusão devido à reação de transesterificação. Além disso, a transesterificação é completada depois de 45 minutos de fusão sob pressão, sendo que na mistura de dois componentes compostos por grãos com um diâmetro de 0,5 mm ou maiores, a velocidade de transesterificação é drasticamente reduzida. Desse modo, concluiu-se que a transesterificação sozinha não pode resultar num sistema de uma fase quando o sistema é inicialmente separado por fases numa escala de 0,5 mm [100].

Quanto à miscibilidade, após a fusão sob pressão de 5 minutos, duas fases misturadas são obtidas, indicando que PET e PEN são, no mínimo, parcialmente miscíveis. Esta miscibilidade é de grande influência na taxa de cristalização das blendas, o que pode ser possivelmente explicado pela diluição do PEN pelo PET, o que diminui a velocidade de formação dos núcleos cristalinos para elevadas temperaturas ($T_c > 150^\circ\text{C}$ para o PET e $T_c > 190^\circ\text{C}$ para o PEN). Já para a faixa de baixas temperaturas, na blenda, o PEN cristaliza a menores temperaturas e o PET, a maiores temperaturas do que no estado puro, o que pode ser explicado assumindo-se miscibilidade parcial, ou seja, como a temperatura de transição vítrea do PET (70°C) é menor do que a

do PEN (120°C), a presença do PET aumenta a mobilidade das moléculas de PEN e a presença do PEN diminui a mobilidade das moléculas de PET. Além disso, a miscibilidade também torna possível que a transesterificação ocorra entre o PEN e o PET [100].

Deve-se, no entanto, procurar controlar a transesterificação, isto porque o efeito da transesterificação nas blendas depende do nível de transesterificação conseguido. Para blendas poliméricas em geral, copolímeros em bloco são freqüentemente bons compatibilizantes o que ajuda a melhorar o desempenho da blenda, sendo que determinados níveis de transesterificação são desejáveis (níveis de 30-33% de transesterificação para as blendas) [29,95]. Elevada transesterificação, no entanto, conduz a copolímeros aleatórios, os quais não cristalizarão e não poderão ser usados para ISBM. Alguma transesterificação pode ajudar a obter uma preforma transparente e os compatibilizantes dos copolímeros em bloco podem ajudar a misturar a blenda mais facilmente [29,95]. Para se controlar a transesterificação, deve-se ajustar alguns parâmetros de processamento. Como todas as reações químicas, transesterificação ocorre mais rapidamente a elevadas temperaturas. Deve-se controlar o tempo permitido para que o PET e o PEN reajam juntos. A mistura também têm um efeito na extensão da reação, desde que os dois polímeros devem estar em contato um com o outro a fim de reagir [29].

Um trabalho publicado em 1996 [39], fez uma revisão sobre o PEN e procura reforçar uma idéia de consenso da literatura técnica baseada na afirmação de que o melhor meio de fazer uso do PEN em operações de sopro é empregando as suas formas de copolímero ou através das blendas poliméricas com o PET. Além disto, a publicação menciona que muitos construtores de equipamentos para moldagem por sopro e processadores desta área têm relatado experimentos de fabricação que incluem análises detalhadas do comportamento da resina no processo e adaptações dos equipamentos para que os produtos tenham desempenho compatível com as propriedades superiores destas resinas no que se refere à resistência ao calor, resistência mecânica e barreira ao oxigênio [6,14,39].

Com relação ao desenvolvimento de blendas poliméricas PET/PEN, considera-se que para conseguir homogeneidade da mistura devem ser ajustados os pontos de fusão das resinas e as suas viscosidades no estado fundido. Neste sentido, dois pontos devem ser considerados:

- as blendas de PET com Viscosidade Inerente (VI) de 0,8 a 0,85 dL/g e PEN com VI de 0,56 dL/g são homogêneas e transparentes [29,39].
- segundo dado empírico, as resinas PET e PEN terão a mesma viscosidade de fusão quando a resina PET apresentar uma VI aproximadamente 0,25 mais alta, isto é: Viscosidade de fusão do PEN com VI = 0,60 dL/g = Viscosidade de fusão do PET com VI entre 0,80 e 0,85 dL/g [27].

Estas relações, bem como os métodos de medir viscosidades em solução para o PEN, como também condições de processamento estão sendo muito pesquisados [70]. Nestes experimentos, entre os principais pontos de importância, estão o rigoroso controle das variáveis da etapa de fabricação das preformas, sendo que esta etapa é fundamental para o êxito do processo. Além disto, concluiu-se que a transparência e a homogeneidade das blendas, relacionadas com o fenômeno da transesterificação [100-104,106,111,113,123], são dependentes das temperaturas e dos tempos de residência nos equipamentos de transformação, bem como que para a obtenção de blendas poliméricas de boa qualidade devem ser evitadas as condições que provoquem elevado cisalhamento.

2.6.1 Transesterificação em blendas poliméricas envolvendo poliésteres [80,95,96,100-104,106-111,113,123].

A utilização comercial de blendas poliméricas está se tornando cada vez mais difundida. A razão para sua importância econômica é que um sistema de mistura de polímeros oferece um meio de conhecer novas aplicações comerciais com mínimo custo de desenvolvimento [80,101,102]. No entanto, este meio não é tão bem conhecido, sendo que as propriedades das blendas poliméricas não dependem somente do nível de miscibilidade dos

componentes, mas também das condições de processamento, especialmente no caso de misturas imiscíveis. Desse modo, condições de processamento adequadas podem conduzir a uma blenda compatível muito útil a partir de 2 polímeros imiscíveis. Se a mistura tem que ocorrer num estado fundido, o rigoroso controle deste estado durante a mistura conjunta dos componentes produz uma grande oportunidade para o desenvolvimento de reações químicas entre os grupos reativos de ambos os polímeros. Assim, a existência destas reações de troca entre alguns pares poliméricos é bem conhecida, principalmente, entre poliésteres [80,99,101-107].

A transesterificação torna possível obter-se copolímeros com diferentes níveis de aleatoriedade e composição. Este nível é uma função da temperatura e do tempo de residência no equipamento no estado fundido, tão bem como uma função da porcentagem de cada polímero misturado [80,101].

O controle das reações de troca nas blendas poliméricas que podem produzir estas reações deve permitir a obtenção de misturas que são mais homogêneas do que as misturas físicas correspondentes, principalmente no caso de imiscibilidade.

Como as reações de intercâmbio podem produzir moléculas com os dois componentes, estas podem melhorar a compatibilidade da blenda conduzindo a propriedades, de modo geral, bem melhores [80,99,101,103,106,107].

A transesterificação em blendas PET/PEN foi estudada por Stewart e colaboradores [80]. Garrafas sopradas de blendas PET/PEN apresentaram certa opacidade, o que provavelmente é devido a imiscibilidade do PEN e do PET, sendo que garrafas transparentes somente foram obtidas quando suficiente transesterificação, ou intercâmbio, ocorria durante o processamento para induzir a miscibilidade.

Neste trabalho, Stewart acompanhou as reações de transesterificação através de RMN ^1H . A quantidade de troca é determinada, principalmente, pelo tempo e pela temperatura de mistura. As reações de troca ocorrem rapidamente durante o processo de fusão convencional usando uma extrusora de rosca simples e níveis de transesterificação menores que 5% até

aproximadamente 45% são obtidos pela variação do tempo e da temperatura de mistura.

Medidas de DSC confirmaram o resultado de que reações de troca produziram copolímeros, os quais melhoraram a miscibilidade do sistema, sendo que a melhoria na miscibilidade resulta numa melhora na transparência do produto. Apesar das medidas de RMN não fornecerem qualquer informação sobre a distribuição das ligações de transesterificação ao longo de uma cadeia polimérica simples ou da proporção das moléculas que contêm os grupos TEN (Tereftalato-Etileno-Naftalato), estas medidas forneceram bons valores quantitativos do estado “médio” da amostra.

Em alguns poliésteres, estas reações de intercâmbio podem ser produzidas via formação de álcool [103]. Os produtos destas reações terão diferentes níveis de graftização ou terão elevado número de ligações cruzadas como função da composição da blenda, da temperatura de processamento e do tempo utilizados. O desenvolvimento destas reações pode ser controlado pela observação da alteração na viscosidade durante o processo de fusão da blenda. Essencialmente, este controle é fácil com equipamentos de processamento descontínuo, o que torna possível parar as reações no momento desejado, e isto também, faz com que seja possível produzir misturas com diferentes níveis de reação e, conseqüentemente, com diferentes combinações de propriedades. As reações de transesterificação em blendas de poliésteres levam, inicialmente, à formação de copolímeros em bloco, seguido da formação de copolímeros aleatórios, uma vez que todas as ligações repetidas de uma dada unidade estrutural tenham igual probabilidade de reagir [102,103,106,107].

Alguns estudos mostraram que através do controle da viscosidade do fundido é possível acompanhar a evolução das reações de rearranjos químicos em um equipamento de processamento, tal como uma extrusora. No entanto, este acompanhamento através da viscosidade pode fornecer uma medida qualitativa da transesterificação produzida [102].

Outros estudos utilizaram as propriedades mecânicas como parâmetro para a discussão da influência do nível de reação nas propriedades das

blendas. Segundo Mondragon [103], para blendas de policarbonato (PC) e polihidroxiéter de bisfenol A, se o tempo de mistura é longo, o módulo de Young (E) e a tensão no ponto de escoamento (σ_y) aumentam, o que provavelmente é uma consequência das reações de troca na estrutura da mistura, já que a blenda inicial não é miscível. Estas reações podem homogeneizar a mistura e podem ter uma função de compatibilização entre as 2 fases da mistura. Em um outro trabalho, com blendas de PC e poliarilatos, Mondragon [104] estudou o efeito de mistura nas propriedades mecânicas de blendas de 2 polímeros vítreos que sofreram transesterificação. O módulo das blendas transesterificadas é muito mais elevado do que o predito pela regra simples de mistura. Este sinergismo pode ser explicado pelo efeito de homogeneização do novo copolímero formado pela reação de intercâmbio. Neste trabalho, sugere-se a possibilidade de aplicação das equações de mistura binária de uma fase para o material transesterificado, tão bem como, a regra de mistura modificada dada por Nielsen segundo a equação 2.6:

$$E = w_1 E_1 + w_2 E_2 + \beta_{12} w_1 w_2 \quad (2.6)$$

onde β_{12} é um parâmetro empírico que pode ser calculado pela equação 2.7:

$$\beta_{12} = 4E_{12} - 2E_1 - 2E_2 \quad (2.7)$$

Este termo de interação β_{12} expressa a magnitude do desvio da linearidade e pode ser utilizado como uma medida relativa de compatibilidade. Neste caso, o coeficiente β_{12} pode ser adotado como uma medida do nível de reações de intercâmbio entre os polímeros, ou seja, pode-se ter um valor quantitativo da transesterificação.

Golovoy [105] estudando blendas de PC e poliarilatos (PAr) verificou indícios de que blendas destes polímeros também são parcialmente miscíveis e que reações de transesterificação entre ésteres de PC e PAr resultam em um material de uma única fase, provavelmente devido a formação de um copolímero que atua como um compatibilizante efetivo. Parece que muito

poucas reações já causam miscibilidade e, em situações práticas, as quais envolvem composição, seguida de moldagem, as blendas de PC/PAr devem exibir um comportamento de uma única fase. Quanto às propriedades mecânicas das blendas, como tração e flexão, estas apresentaram sinergismo, sendo que as blendas que não apresentaram reações de transesterificação não mostraram resultados positivos de melhoria no desempenho mecânico.

Num trabalho de comportamento de blendas de poliarilatos, Robeson [106] estudou PAr com PET e constatou que as cinéticas de cristalização do PET são completamente dependentes do comportamento da fase, tão bem como do grau de transesterificação de ésteres. De modo geral, as cinéticas de cristalização podem ser utilizadas para acompanhar quantitativamente a troca de ésteres dos constituintes, tão bem como para determinar a energia de ativação da reação de troca de ésteres. As reações de transesterificação nestas blendas também conduzem à formação de copolímeros em bloco e melhoram a miscibilidade como nas outras blendas poliméricas. Desse modo, pode-se afirmar que para as blendas de poliésteres, nas quais ocorrem reações de transesterificação, o comportamento resultante é praticamente o mesmo para os diferentes pares de polímeros.

A partir dessas informações conclui-se que:

- é essencial controlar o nível de transesterificação para que as blendas PET/PEN produzidas tenham boa qualidade, atendendo todos os requisitos necessários para viabilizar a sua aplicação, incluindo mistura adequada, transparência e pequena degradação.
- a faixa de transesterificação citada como recomendada fica entre 20% e 35%, com uma tendência para a obtenção de valores em torno de 30% de transesterificação. Valores inferiores não promovem a compatibilização dos polímeros PET e PEN, e, valores muito elevados comprometem a cristalização induzida pelo estiramento e a transparência, e são acompanhados de degradação mais intensa.
- a Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogênio (RMN ^1H) é considerada como a principal técnica para a determinação da % de transesterificação.

2.7 Métodos de caracterização de polímeros e de blendas poliméricas

2.7.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho tem sido muito utilizada na análise de misturas poliméricas. Esta técnica é útil para estudar interações específicas entre polímeros em blendas miscíveis. Tais interações entre grupos polares de dois polímeros miscíveis resultam em deslocamentos pequenos das bandas dos grupos envolvidos [92]. Além disso, esta técnica tem sido utilizada em conjunto com outras técnicas, como por exemplo, Raio-X, para análises do comportamento orientacional de polímeros, ou seja, para investigar quantitativamente, alterações estruturais em materiais sólidos [Quintilla apud 114].

Espectroscopia no Infravermelho tem sido muito utilizada para estudos com o PET, desde a designação das bandas características [115,116], até análises mais aprofundadas, como por exemplo, para avaliar mudanças estruturais durante a cristalização do PET e os processos de orientação em filmes poliméricos [117], ou para a detecção de pequenas mudanças estruturais em filmes por estiramento e alta pressão [118,119].

Quanto ao PEN, Cakmak e Lee [76] realizaram um amplo estudo via FTIR e publicaram tabelas com os valores de frequências e absorções correspondentes. Outros estudos utilizando Espectroscopia no Infravermelho para o PEN são conhecidos [116,120]. O comportamento de fusão do PEN para amostras amorfas e semicristalinas com diferentes histórias térmicas de cristalização foi acompanhado via FTIR, utilizando-se a subtração de espectros de diferentes cristalinidades para se obter espectros para amostras de PEN com diferentes conformações [120]. A técnica de FTIR também foi utilizada para estudos de cinética de degradação hidrolítica do PEN [121], para a determinação das concentrações de grupos de final de cadeia (hidroxila e carbonila) para a obtenção da massa molar do PEN no estado sólido [122].

2.7.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Na técnica de DSC, que normalmente é empregada como um método de análise térmica quantitativa, o analisador registra na curva térmica a variação do fluxo de calor associado a mudanças térmicas na amostra, em função da temperatura. Segundo o princípio da técnica de DSC, quando a amostra analisada, que é aquecida juntamente com uma referência (ou padrão) inerte, sofrer uma alteração térmica, a sua temperatura apresentará uma variação em relação à temperatura da referência inerte. Para anular a diferença de temperatura entre a amostra e a referência, os tipos analisadores térmicos que são controlados por compensação de potência possuem dispositivos de compensação para o fornecimento diferencial de uma quantidade de calor, dentro do programa de gradiente de temperatura estabelecido na análise térmica. Este fluxo diferencial de calor é registrado na curva térmica, em função da faixa de temperatura em que houve a mudança térmica na amostra. Na curva térmica, a área que poderá resultar desta mudança térmica é diretamente proporcional à entalpia (conteúdo de calor por unidade de massa) da transição ou da reação apresentada pela amostra.

Os equipamentos de DSC fabricados pela Perkin Elmer são controlados por compensação de potência, como descrito anteriormente. Nos equipamentos de DSC fabricados pela TA Instruments (antiga Du Pont Instruments), pela Mettler e pela Netzsch o princípio de operação é diferente, isto é, são aparelhos de DSC controlados por fluxo de calor. A partir das curvas térmicas de DSC, pode-se calcular as áreas correspondentes aos traçados de transições particulares, sabendo-se que tais áreas permitem a medida direta da entalpia associada a cada uma destas transições.

Em curvas térmicas de DSC registra-se o fluxo diferencial de calor para as transições ou reações exotérmicas (acompanhadas por liberação de calor, onde se compensa as maiores temperaturas da amostra em relação às temperaturas da referência) e para as transições ou reações endotérmicas (acompanhadas por absorção de calor, onde se compensa as menores temperaturas da amostra em relação às temperaturas da referência).

O ponto de fusão cristalino (T_m), que é uma transição endotérmica, de primeira ordem sob o aspecto termodinâmico, envolvendo uma mudança de estado associada às regiões cristalinas do polímero, aparece na curva térmica como um pico endotérmico. Já a temperatura de transição vítrea (T_g), que está associada à região amorfa do polímero e que é uma transição termodinâmica de segunda ordem (com variação nas derivadas de variáveis termodinâmicas primárias), aparece na curva térmica como uma mudança de inclinação da linha base da curva térmica. A determinação do valor de T_g , dentro do deslocamento endotérmico produzido pela transição vítrea na curva térmica, é freqüentemente efetuada a partir de métodos de extrapolação das inclinações da linha base para pontos extremos desta transição.

Os estudos via DSC para o PET são muito amplos [18,27,39,44,106,109, 113,122-125,133], desde para a caracterização do PET, como por exemplo, temperaturas de transição vítrea (T_g), de fusão (T_m), de cristalização (T_c), entalpia de fusão (ΔH_f), até para estudos mais aprofundados, como comportamento térmico sob efeitos de tratamentos térmicos a altas temperaturas ou tensões de estiramento, ou ainda em combinação com outras técnicas como Raio-X, Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMTA), para uma completa caracterização do polímero.

Com relação ao PEN, vários estudos são encontrados tanto para o polímero puro [18,27,39,45-47,66,67,69,71,75,76,78,82,88,113,119,127,133], como para blendas com o PET [54,113].

2.7.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica empregada para quantificar a variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física, como por exemplo, evaporação ou condensação, ou transformação química, como degradação ou decomposição oxidativa, em função do tempo ou da temperatura.

Existem dois modos principais de se realizar uma análise termogravimétrica:

- 1 – modo dinâmico, onde a amostra é submetida a um aquecimento a uma taxa controlada, sendo monitorada a variação da massa;
- 2 – modo isotérmico, onde a amostra é mantida a uma temperatura constante, monitorando-se a variação de massa em função do tempo.

O equipamento utilizado para uma análise termogravimétrica é constituído por balança, forno de aquecimento, porta-amostras, sensor, controlador de temperatura e sistema de aquisição e tratamento de dados. Os dados podem ser expressos como:

- a) massa (%) X temperatura (T);
- b) massa (%) X tempo (t);
- c) derivada da massa em função do tempo ou da temperatura: dm/dt ou dm/dT .

Nesta técnica existe a possibilidade de realizar-se análises em diferentes condições ambientais, como atmosfera inerte, oxidativa etc. Através desta técnica pode-se estudar a estabilidade térmica do polímero, tão bem como determinar teores de umidade, voláteis, resíduos, da composição de blendas e copolímeros entre outros.

No estudo da degradação térmica de polímeros a TGA permite determinar até que temperaturas os polímeros são estáveis, como ocorrem as reações de degradação, ou seja, por qual ou quais processos ocorre a degradação do polímero em questão, quer seja por despolimerização, degradação aleatória, degradação envolvendo grupos quimicamente lábeis na cadeia polimérica ou por uma combinação de todos estes mecanismos.

2.7.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é basicamente uma outra forma de espectrometria de absorção semelhante à espectrometria no Infravermelho ou Ultravioleta. Sob condições especiais

apropriadas, uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de radiofrequência em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra, sendo que a absorção é função de determinados núcleos da molécula [129]. Somente são sensíveis à técnica, moléculas que apresentam isótopos com spin nuclear desemparelhados, formando um momento magnético nuclear.

A base da técnica de RMN é a interação de ressonância entre um campo de alta frequência e os núcleos de um composto colocado num campo magnético externo. Os núcleos de alguns isótopos com número quântico do spin igual a $\frac{1}{2}$ possuem um momento magnético devido ao spin do núcleo (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , etc). Os isótopos em que o número de nêutrons e o de prótons são pares (^{12}C , ^{16}O) não podem ser detectados por essa técnica. A radiação eletromagnética de frequência adequada (frequência de ressonância) que passa através de substâncias com isótopos da primeira categoria é absorvida pelos núcleos que passam de um nível de energia mais baixo para um mais alto.

O espectro de RMN do composto é o gráfico do valor da absorção em função da frequência. As posições dos picos no espectro caracterizam as estruturas dos grupos químicos presentes. As informações sobre estruturas finas, obtidas com alta resolução, fornecem dados sobre as vizinhanças dos átomos.

O RMN de banda larga ainda é usado em estudos de movimentos moleculares mais lentos ($\nu = 10^4 - 10^5\text{Hz}$) de grupos laterais, reorientação conformacional da cadeia principal, mudanças de mobilidade relacionadas com a T_g , e estudos de morfologia.

Os principais parâmetros usados na determinação da miscibilidade polímero-polímero são a meia-vida dos tempos de relaxação do spin. A relaxação geralmente ocorre exponencialmente, como mostra a equação 2.8:

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-t/T_i) \quad i=1,2 \quad (2.8)$$

onde Δn e Δn_0 indicam a população dos estados perturbados no tempo t e $t=0$, respectivamente. No processo T_1 a diferença de energia é transferida aos átomos circunvizinhos da mesma molécula ou àquela do solvente, enquanto que no T_2 , a energia é transferida aos núcleos circunvizinhos.

Existe uma relação direta entre o tempo de relaxação e a largura da linha - quanto mais curto o tempo, mais larga a linha. Para sólidos, as linhas são largas. Para líquidos e soluções, elas são estreitas. A posição das linhas, ou seja, a frequência de precessão do núcleo depende do seu ambiente químico, configuração espacial e interações. A posição do pico ou deslocamento químico é uma reflexão do estado energético do núcleo, enquanto que a intensidade da linha é uma reflexão da sua composição.

A análise de RMN no estado líquido é a mais utilizada. A substância a ser analisada deve ser solúvel em um solvente deuterado, a solução (aproximadamente 0,5 ml) deve ser colocada em um tubo de quartzo, de geralmente 5 mm de diâmetro. Este tubo é submetido ao campo magnético, que recebe pulsos de radiofrequência, os transientes são acumulados e obtêm-se o espectro [130,131]. As concentrações das amostras dependem do núcleo que se quer observar. Núcleos abundantes, como ^1H , podem ser dissolvidos entre 5 a 10%, sendo que para núcleos mais raros, como ^{13}C , devem ser preparadas soluções mais concentradas de 20 a 80%. Os solventes devem ser deuterados, para não interferir nas análises de próton.

A análise de RMN no estado sólido, até recentemente não era muito utilizada, uma vez que os espectros no estado sólido dão origem a sinais mais largos, menos resolvidos, sendo preferidas análises no estado líquido. No entanto, a necessidade de estudar moléculas insolúveis e propriedades de sólidos, como arranjo molecular e mobilidade em polímeros, estrutura da rede cristalina e amorfa, interações moleculares, motivou a criação de técnicas e procedimentos especiais capazes de produzir espectros no estado sólido de alta resolução.

Diferentemente dos líquidos, no sólido não existe mobilidade, em grande escala, mas sim uma grande interação dipolar. O fato de uma amostra sólida estar estática, cria um alargamento do sinal devido às diferentes orientações

que as moléculas, ou grupamentos moleculares, assumem. O ambiente químico também contribui para anisotropia do deslocamento químico. A pequena mobilidade dos sólidos provoca longos tempos de relaxação, sendo necessários tempos de repetição da ordem de minutos nos experimentos, bem como de um aumento do número de acumulações.

As técnicas desenvolvidas para a resolução dos problemas para RMN no estado sólido são:

- rotação da amostra no ângulo mágico em altas frequências: nesta técnica, o ângulo mágico é igual a $\theta = 54,74^\circ$, ou seja, neste ângulo as interações quadrupolares e as de anisotropia do deslocamento químico desaparecem ou são minimizadas;
- utilização de desacoplamento de alta potência: uma vez que núcleos raros são altamente afetados por núcleos abundantes, devido a interação dipolar, a presença de uma potência intensa e contínua na frequência destes núcleos promove a permanente excitação destes núcleos, de modo que eles não interfiram nos vizinhos;
- polarização cruzada: esta técnica foi criada para tentar diminuir os longos tempos de relaxação; basicamente utiliza-se alta polarização dos spins abundantes para aumentar, por transferência, a fraca polarização dos spins raros. O resultado é o aumento da intensidade do sinal devido a diminuição destes tempos de relaxação.

As aplicações de RMN por carbono-13 e hidrogênio-1 em polímeros incluem: caracterização estrutural, identificação do tipo de cadeias, taticidade de homopolímeros, distribuição de seqüência em copolímeros, determinação de ramificação de cadeias, identificação de grupos terminais, acompanhamento de reações, interações entre polímero-polímero, polímero-solvente e polímero-aditivos.

A utilização da análise de RMN para o PET engloba estudos deste polímero com PC, PBT e outros polímeros sobre a mobilidade molecular, processos reativos, miscibilidade polímero-polímero, caracterização estrutural [80,84,107,108,112,113]. Para o PEN os estudos via RMN tanto para ^1H quanto para ^{13}C , também enfocam miscibilidade polímero-polímero,

distribuição de seqüência em copolímeros, tão bem como para as blendas PET/PEN ou PET-co-PEN [80,84,99,112,113,127,131].

A RMN é uma técnica muito importante para a análise de blendas envolvendo poliésteres. Como já foi citado anteriormente, quando poliésteres são misturados mecanicamente para a obtenção de blendas, pode ocorrer uma reação de transesterificação durante a aplicação de calor no processamento, reação esta que conduz a formação de copolímeros em bloco inicialmente e, posteriormente, copolímeros aleatórios, os quais aumentam a miscibilidade entre os polímeros que compõem a blenda [113].

A estrutura dos copolímeros formados pela reação de transesterificação pode ser analisada a partir dos sinais de ressonância, os quais representam os três tipos de unidades de etileno presentes na blenda final, ou seja,:

- 1 – TET = unidade de etileno entre dois grupos tereftalatos;
- 2 – NEN = unidade de etileno entre dois grupos naftalatos;
- 3 – TEN = unidade de etileno entre um grupo tereftalato e um grupo naftalato.

A fração do conteúdo de hetero-seqüências (f_{TEN}), ou seja, unidades TEN é determinada pela equação 2.9:

$$f_{TEN} = \frac{I_{TEN}}{I_{TET} + I_{TEN} + I_{NEN}} \quad (2.9)$$

onde I_{TET} , I_{TEN} , I_{NEN} são as intensidades integradas dos picos de ressonância a 4,80, 4,85 e 4,90 ppm, respectivamente. As hetero-seqüências também são indicativo da extensão da transesterificação.

A análise da cadeia do copolímero de um final ao outro, conduz a probabilidade de um final encontrar uma unidade de tereftalato próxima a uma unidade naftalato, ou seja, pela equação 2.10:

$$P_{NT} = \frac{I_{TEN} / 2}{(I_{TEN} / 2) + I_{NEN}} \quad (2.10)$$

A probabilidade de encontrar uma unidade naftalato próxima a uma unidade tereftalato é calculada do mesmo modo, ou seja, pela equação 2.11:

$$P_{TN} = \frac{I_{TEN} / 2}{(I_{TEN} / 2) + I_{TET}} \quad (2.11)$$

O comprimento numérico médio da seqüência do segmento de PET (Ln_{PET}) e do segmento de PEN (Ln_{PEN}) são calculados respectivamente por 2.12 e 2.13:

$$Ln_{PET} = \frac{1}{P_{NT}} \quad (2.12)$$

$$Ln_{PEN} = \frac{1}{P_{TN}} \quad (2.13)$$

O grau de aleatoriedade, B, do copolímero pode ser definido pela equação 2.14:

$$B = P_{NT} + P_{TN} \quad (2.14)$$

sendo que:

- para os copolímeros aleatórios $B = 1$;
- para os copolímeros alternados $B = 2$;
- para os copolímeros em bloco ou blendas físicas, B é próximo a zero ($B \approx 0$).

2.7.5 Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMTA) [90]

A Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) é uma modalidade de análise cuja sensibilidade é muitas vezes superior aos outros métodos térmicos que determinam transições relativas aos processos de relaxação molecular em

polímeros. Entre estas transições está a temperatura de transição vítrea (T_g), que é a principal transição das regiões amorfas dos polímeros.

Nos experimentos de DMTA, a amostra analisada é submetida a uma solicitação mecânica aplicada de forma dinâmica, isto é, aplicada com uma frequência previamente definida, em função de temperatura. Para as solicitações de tração e de flexão mede-se o módulo de armazenamento (E'), o módulo de perda (E'') e o amortecimento ($\tan\delta=E''/E'$). O valor de T_g é determinado segundo dois critérios citados na literatura: ponto máximo na curva $E'' \times T$ ou ponto máximo na curva $\tan \delta \times T$.

Um homopolímero apresenta uma única T_g . Copolímeros estatísticos ou aleatórios formados por um comonômero principal e um comonômero auxiliar em pequena concentração apresentam uma única T_g , deslocada em relação ao homopolímero formado pelo mero principal. Copolímeros em bloco com separação em duas fases devem apresentar duas T_g s, sendo cada um destes valores atribuído às transições das fases que compõem o sistema polimérico.

Nas curvas térmicas de DMTA para blendas poliméricas, a miscibilidade é avaliada pelo número e pela localização da(s) temperatura(s) de transição vítrea. Se houver reações de transesterificação nas blendas poliméricas, sendo estas comprovadas por outros meios, a interpretação dos dados de DMTA tenderá a ser mais dificultada.

Se a amostra pesquisada for desconhecida, a determinação da posição e do número de temperaturas de transição vítrea pode ser de grande interesse para a identificação estrutural do sistema. A disponibilidade de alguns padrões de polímeros similares ajudará nesta caracterização.

Para os polímeros PET, PEN e blendas PET/PEN, os estudos via DMTA, englobam a avaliação do comportamento mecânico de fibras, caracterização de blendas poliméricas quanto a miscibilidade, via temperatura de transição vítrea, ou via ponto de fusão, entre outros [45,62,85,100,123,133,137].

2.7.6 Difração de Raios-X

Quando um material cristalino é exposto a um feixe de Raios-X, o arranjo tridimensional de átomos no cristal espalha a radiação eletromagnética de tal forma que as ondas espalhadas a partir de átomos diferentes somam-se somente em certas direções (interações construtivas). Por outro lado, interferências destrutivas ocorrem e o espalhamento não é observado. Estas direções são características da orientação do cristal com respeito ao feixe e das separações interatômicas no material. Elas são governadas pela lei de Bragg, equação 2.15:

$$n \lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta \quad (2.15)$$

onde:

n = ordem da difração;

λ = comprimento de onda do Raio-X;

θ = ângulo de incidência e de reflexão;

$d_{(hkl)}$ = distância entre os planos de átomos que causam reflexão, designados pelos três números inteiros h, k, l que são os índices de Miller.

Através do difratograma de fibras de PET [132] obtido por esta técnica, é possível obter-se algumas informações, como por exemplo, o índice de cristalinidade, tamanho do cristal e ordem lateral. O índice de cristalinidade é definido como a razão entre a fração do espalhamento cristalino e o espalhamento cristalino e amorfo total e pode ser descrito pela seguinte equação 2.16 [132]:

$$IC = \{(A + B + C) / [3D + (A + B + C)]\} \times 100\% \quad (2.16)$$

Os valores de A , B e C correspondem as intensidades dos picos cristalinos dos planos (100), (110) e (010), respectivamente, e D corresponde a intensidade da área amorfa, como mostra a Figura 2.10. O plano (010)

compreende as cadeias alinhadas a uma distância igual ao parâmetro de rede a ao longo do eixo x e paralelas ao eixo z , já que o plano (100) compreende as cadeias alinhadas a uma distância igual ao parâmetro de rede b ao longo do eixo y e paralelas ao eixo z , como mostra a Figura 2.11. A interação entre as cadeias separadas por a é a exercida pelos elétrons π dos anéis aromáticos e a interação entre as cadeias separadas por b é do tipo dipolo-dipolo.

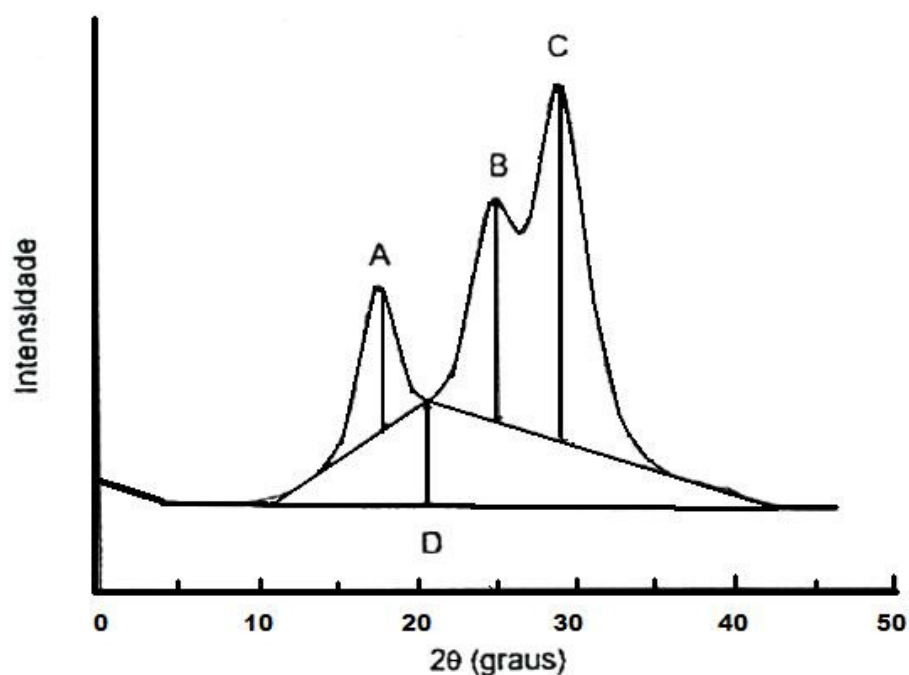


Figura 2.13 Difratograma de fibras de PET com os índices A, B, C e D [132].

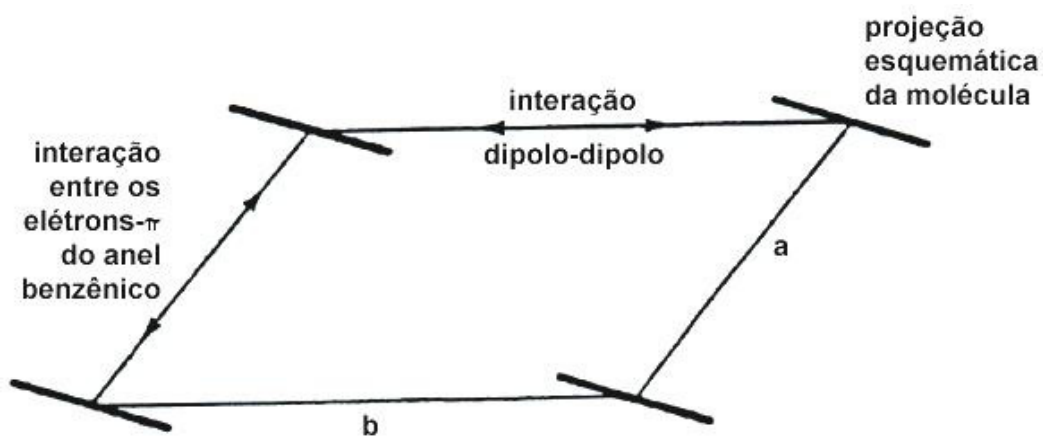


Figura 2.14 Plano esquemático da célula unitária do PET e a representação das interações moleculares [132].

Para o PET [44,65,84,98,114,122,132], PEN 43,62,66,68,69,71,72,74,82, 83,86,88,97,119,121,128] e blendas PET/PEN [96,100,113,120,132] são vários os estudos utilizando a técnica de Raios-X para caracterização estrutural.

2.7.7 Permeabilidade Gasosa [136-139]

Existem basicamente dois modos de transmissão de gases e vapores através de embalagens: vazamento e permeação. O vazamento ocorre quando os gases ou vapores passam através de uma descontinuidade (furo ou rachadura) no material ou entre as superfícies de materiais que estejam em contato (área de fechamento). A permeação ocorre quando os gases ou vapores passam através do próprio material da embalagem. A permeação é um fenômeno importante em embalagens plásticas e celulósicas, contudo desprezível, em termos práticos, para vidro e metal. O vazamento, no entanto, associado principalmente ao fechamento das embalagens, é um fator crítico para todos os materiais.

O processo de permeação de gases e vapores através de materiais de embalagem poliméricas ocorre em três etapas: (1) - absorção e solubilização do permeante na superfície do polímero; (2) - difusão do permeante através do material devido à ação de um gradiente de concentração; (3) - dessorção e evaporação do permeante na outra face do polímero.

A primeira e a terceira etapas do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante (gás ou vapor) no polímero. A segunda etapa desse processo depende do coeficiente de difusibilidade do sistema polímero-permeante. A solubilidade refere-se ao número de moléculas do permeante que se move através da matriz do polímero; a difusibilidade relaciona-se à facilidade de movimentação dessas moléculas. O valor do coeficiente de difusibilidade pode ser considerado independente da concentração do permeante no polímero para gases como o oxigênio, nitrogênio e gás carbônico. O mesmo nem sempre acontece com o vapor d'água e vapores

orgânicos, que podem interagir com o polímero, fazendo com que o coeficiente de difusibilidade dependa da concentração do permeante no polímero.

O coeficiente de permeabilidade é definido como o produto do coeficiente de difusibilidade pelo coeficiente de solubilidade, sendo uma propriedade característica do próprio material e independe de sua espessura para a maioria dos polímeros. Contudo, só tem significado para materiais homogêneos ou para materiais dos quais seja conhecida a relação entre espessura e taxa de permeabilidade. Portanto, se há alguma dúvida quanto à homogeneidade do material de embalagem, a referência à permeação deve ser feita em termos de taxa de permeabilidade a gases, expressa em $\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{m}^2/\text{dia}$ ou $\text{cm}^3(\text{CNTP})/\text{embalagem}/\text{dia}$.

Os fatores que afetam a permeabilidade de um material estão associados ao próprio polímero ou, então, afetam os coeficientes de solubilidade e difusibilidade, característicos do sistema permeante-polímero.

As características moleculares do polímero influenciam a permeabilidade. A difusão ocorre pela movimentação do permeante através de espaços livres que se formam no polímero, devido à ação de um gradiente de pressão ou concentração. Desse modo, a velocidade de difusão depende do número e do tamanho desses espaços livres e da facilidade de sua formação. O número e o tamanho desses espaços livres relacionam-se ao volume livre no polímero, à densidade e ao grau de compactação das cadeias do polímero. A facilidade de formação desses espaços vazios depende da rigidez das cadeias e das forças de ligação no polímero.

Quanto à estrutura molecular, um polímero, para ter boas propriedades de barreira, deve possuir certo grau de polaridade, como a dos grupos nitrilo, cloreto, fluoreto, acrílico e éster; alta rigidez de cadeia; inércia em relação ao permeante; possibilidade de alto grau de compactação proveniente de simetria molecular, grau de cristalização ou orientação; certo grau de ligação ou atração entre as cadeias e alta temperatura de transição vítrea.

A presença de grupos laterais na cadeia resulta na redução do coeficiente de difusibilidade, devido ao aumento na energia de coesividade das cadeias do polímero. Assim, polímeros altamente polares como os que contém

hidroxilas, por exemplo do EVOH, são excelentes barreiras a gases. A presença de radicais volumosos na cadeia reduz a sua mobilidade e assim reduz a difusibilidade, acarretando uma redução na permeabilidade.

Quaisquer alterações de um polímero que aumentem a densidade, a orientação e o grau de cristalização provocarão uma diminuição da permeabilidade, porque tendem a diminuir o coeficiente de difusibilidade. Em geral, a densidade de um polímero está associada aos espaços vazios na estrutura. Assim, quanto menor a densidade mais permeável será o material devido ao maior espaço livre para o fluxo do permeante. Para polímeros amorfos, a orientação reduz a permeabilidade por volta de 10 a 15%, mas em polímeros cristalinos, a redução pode ultrapassar 50%. Um alto grau de cristalização resulta em boa barreira, visto que as regiões cristalinas são impermeáveis.

As ligações cruzadas entre as cadeias de um polímero reduzem a sua mobilidade, portanto, irão diminuir a permeabilidade, pois acarretam uma redução no coeficiente de difusibilidade e esse efeito é mais pronunciado em moléculas grandes de vapores orgânicos.

Os aditivos incorporados aos polímeros para modificar suas propriedades, incluindo plastificantes, modificadores de impacto e outros aditivos monoméricos ou poliméricos, geralmente favorecem a permeação. A copolimerização também pode aumentar a permeabilidade, especialmente se o co-mônômero não tem boas propriedades de barreira.

Além das características moleculares do polímero, a espessura e a área do material afetam a taxa de permeabilidade a gases. Quanto menor a espessura ou maior a área da embalagem, maior será a perda de gases através da embalagem. Assim como a composição e a estrutura molecular do polímero afetam a permeabilidade de um material, a estrutura molecular do permeante, incluindo tamanho, forma e polaridade, também é importante. Moléculas pequenas se difundem mais rapidamente do que as grandes, do mesmo modo que as moléculas lineares se difundem mais rapidamente do que as ramificadas. Moléculas não polares se difundem mais rapidamente do que as polares e esse efeito é mais pronunciado em polímeros polares.

Para todos os sistemas polímero-permeante, a permeabilidade a gases e vapores é dependente da temperatura. A difusibilidade de gases e vapores sempre aumenta com a elevação da temperatura. A solubilidade de gases permeantes como oxigênio, nitrogênio e gás carbônico aumenta levemente com o aumento da temperatura. Para os vapores condensáveis, como vapor d'água, o aumento da temperatura acarreta redução na solubilidade. Contudo, geralmente, a dependência da solubilidade em relação à temperatura é pequena em comparação à da difusibilidade. Portanto, para os gases permeantes, a permeabilidade sempre aumenta com a temperatura. Para os vapores condensáveis, a permeabilidade pode ser praticamente independente da temperatura. As condições de umidade afetam a permeabilidade de polímeros hidrofílicos, a exemplo das poliamidas e do EVOH. A água absorvida pelo polímero age como plastificante, afastando a estrutura, permitindo, assim, um aumento do coeficiente de difusibilidade, o que favorece a permeação.

A relação entre as taxas de permeabilidade ao gás carbônico e ao oxigênio não é fixa, podendo ser estimada entre 3 a 5, para a maioria dos polímeros simples.

Dentre as técnicas de ensaio para a determinação da taxa de permeabilidade ao oxigênio de embalagens, uma das mais utilizadas emprega um equipamento com detector coulométrico, denominado OXTRAN, da empresa americana MODERN CONTROLS, Inc. - MOCON. O ensaio aplicado a garrafas, mede a transmissão total de oxigênio, advinda de permeação e de eventuais vazamentos através do corpo da embalagem e do sistema de fechamento e de permeação e vazamento através do sistema de fixação da garrafa ao equipamento de ensaio. Há transmissão de massa, sob um gradiente constante de pressão parcial de gás permeante. Este gradiente é estabelecido entre o interior da embalagem, pelo qual circula um gás de arraste isento de oxigênio, e o ar ambiente (21% O₂), que circunda a embalagem.

O procedimento de ensaio define condições constantes de temperatura e de gradiente de pressão parcial do gás permeante, para que seja estabelecido um regime estacionário de transferência de massa, associado a

uma taxa constante de permeação, que permite a comparação das propriedades de barreira de embalagens.

Na prática, durante a utilização da embalagem, a temperatura de estocagem não é constante, o que pode aumentar ou diminuir a barreira da garrafa, em relação ao valor medido a 25°C. O gradiente de pressão parcial de oxigênio, que é a força motriz da permeação, também pode variar durante a estocagem, à medida que a pressão parcial de oxigênio altera-se no interior da garrafa, devido à entrada de oxigênio pelo sistema de embalagem (garrafa + tampa) e/ou devido ao consumo pelo produto. Durante o ensaio, este gradiente é mantido a 0,21 atm. Quanto maior a pressão parcial de oxigênio no interior da embalagem, menor a força motriz de permeação e, conseqüentemente, menor a taxa de transmissão de oxigênio pela garrafa.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Foram pré-selecionadas os seguintes polímeros comerciais:

- PET cristal Eastman, código 9921W (equivalente ao código 14959): copoliéster fabricado pela Eastman Chemical Company; viscosidade intrínseca (VI) 0,80dL/g (valor nominal).
- PET cristal Mitsui, J135: homopolímero fabricado pela Mitsui Petrochemical (MPC) Industries Ltd; viscosidade intrínseca 0,85 dL/g (valor nominal, método MPC). Nas medidas solicitadas pela Alcoa Alumínio S.A. – Divisão de Embalagens, que são realizadas por métodos mais conhecidos, os valores de VI deste tipo de PET Mitsui têm sido menores (normalmente entre 0,78 dL/g e 0,80 dL/g).
- PEN Eastman, código P14991: homopolímero fabricado pela Eastman Chemical Company; viscosidade intrínseca 0,75dL/g (valor informado); na literatura é citada: viscosidade inerente = 0,53dL/g [19].
- PEN Mitsui, código TN 8756T: fabricado pela Mitsui Petrochemical Industries Ltd., sendo que esta resina é transparente e amorfa.

Os polímeros anteriormente descritos, de acordo com a sua procedência, serão designados por: PET Eastman, PET Mitsui, PEN Eastman e PEN Mitsui.

Selecionou-se também os seguintes produtos comerciais:

- garrafas de PET para refrigerantes, produzidas pela Alcoa Alumínio S.A. – Divisão de Embalagens, designada como garrafa/PET.
- garrafa de água mineral com gás, da marca Bonaqua, designada como garrafa/PEN.

Segundo a literatura, a embalagem em PEN da água carbonatada engarrafada Bonaqua foi introduzida como produto no Uruguai pela Montivideo Refrescos S.A., um engarrafador da “The Coca-Cola Company”. A garrafa, que está sendo testada nos aspectos de durabilidade e desempenho como uma nova alternativa para a embalagens de bebidas, é resultado dos esforços

conjuntos da Amoco, fabricante do intermediário NDC, da Teijin Ltd-Japão, produtora da resina PEN, e da The Coca-Cola Company.

3.2 Metodologia

Para se conhecer os polímeros puros primeiramente realizou-se a caracterização dos polímeros e dos produtos comerciais, utilizando-se FTIR, DSC, NMR, DMTA. A seguir, foi feita a preparação das blendas poliméricas utilizando-se os dois tipos de PET e PEN disponíveis, sendo que após esta preparação foram injetados corpos de provas tanto em uma máquina de menor quanto de maior dimensão, os quais foram analisados por FTIR, DSC, DMTA, TGA, RMN, em ensaios mecânicos e térmicos.

3.2.1 Caracterização dos polímeros e dos produtos comerciais

Foram escolhidas quatro técnicas de caracterização para avaliar os polímeros comerciais, tão bem como, os produtos comerciais: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Ressonância Magnética Nuclear (NMR) e Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).

Cada técnica foi empregada para verificar a viabilidade de sua aplicação, considerando as seguintes condições: o formato e a preparação das amostras; as principais vantagens e desvantagens de cada método; a sensibilidade das técnicas; a contribuição individual e o uso complementar das técnicas a partir da combinação de propriedades e parâmetros que podem ser determinados, visando uma interpretação conjunta, que certamente será mais confiável.

3.2.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Foi utilizado o Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier, modelo Magna 550, da marca Nicolet. Foram testados vários métodos de preparação das amostras (PET, PEN, garrafa/PEN), que são descritos a seguir:

- a) pastilhas das amostras com brometo de potássio (KBr): as pastilhas (ou discos prensados), com aproximadamente 0,5 mm de espessura e 13 mm de diâmetro, foram obtidas pela prensagem de uma cuidadosa mistura de 97% de KBr (muito seco) com 3% da amostra polimérica na forma de partículas muito pequenas (diâmetro médio de partícula na faixa de 10 μm).
- b) filmes das amostras, obtidos através de termoprensagem direta em molde metálico, nas condições apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Condições de preparação dos filmes prensados diretamente entre placas metálicas.

MATERIAL	TEMPERATURA (°C)	PRESSÃO (kgf/cm ²)
PET	280	75
	280	50
PEN	280	75
	300	50
garrafa PEN	260	75

- c) filmes das amostras prensados à quente usando filmes de Kapton^{*} como substrato entre as placas do molde metálico, nas condições mostradas na Tabela 3.2.

^{*} Kapton 300 HN: filme de poliimida, da Du Pont, com espessura de 75 μm (3 mil), que apresenta excelente resistência térmica e não é aderente.

Tabela 3.2 Condições de preparação dos filmes prensados utilizando filmes de Kapton como substrato, entre placas metálicas.

MATERIAL	TEMPERATURA (°C)	PRESSÃO (kgf/cm²)
PET	280	50
PEN	280	50
	290	60
garrafa/PEN	280	50
	280	60

Utilizou-se mais matéria-prima para fazer filmes do que no procedimento anterior e tomou-se o cuidado de aumentar a temperatura lentamente.

d) espectros obtidos por refletância interna difusa (DRIFT), sendo as amostras raspadas diretamente sobre um substrato de carbeto de silício (SiC).

3.2.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Nos experimentos de DSC, realizados utilizando o Analisador Térmico Netzsch DSC 200, foram empregadas as seguintes condições:

- faixa de temperatura avaliada: temperatura ambiente até 350 °C;
- corridas no aquecimento e no resfriamento;
- taxa de aquecimento e de resfriamento: 10 °C/min;
- calibração do instrumento com padrão de índio;
- principais determinações: T_g, T_m, entalpia de fusão; T_k (temperatura onde a velocidade de cristalização é máxima durante o resfriamento da amostra).

3.2.1.3 Ressonância Magnética Nuclear (NMR).

Para conduzir os experimentos de NMR, optou-se pelas seguintes condições:

- amostras no estado sólido, permitindo o emprego direto de resinas e de produtos; para as resinas foram usados vários grânulos bem empacotados nos tubetes; as amostras de garrafas foram cortadas em pequenos quadrados, colocados bem compactados nos tubetes;
- NMR do carbono-13 (^{13}C);
- espectros obtidos com técnicas de polarização cruzada e rotação segundo o ângulo mágico (CP/MAS);
- aparelho: Espectrômetro de NMR Varian Unity 400 plus, operando em 400 MHz, proporcionando espectros de alta resolução.

3.2.1.4 Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA).

Para a caracterização dinâmico-mecânica utilizou-se o Analisador térmico dinâmico-mecânico Rheometric Scientific. As condições experimentais utilizadas para se obter as curvas térmicas de DMTA no modo de carregamento mecânico com flexão em três pontos, isto é, dois pontos de apoio e a sollicitação mecânica aplicada no centro do corpo de prova foram:

- frequência da sollicitação mecânica: 1 Hz.
- faixa de temperatura: 30 °C até 160 °C.
- taxa de aquecimento: 2 °C/min.

3.2.2 – Preparação das blendas poliméricas PET/PEN (85/15) utilizando-se a combinação dos polímeros disponíveis.

Os polímeros puros foram pesados em separado e depois misturados manualmente. Deve-se salientar que para as 4 blendas preparadas sempre foi mantida constante a proporção dos polímeros PET/PEN em 85/15 (proporção em massa).

A preparação das blendas poliméricas PET/PEN foi precedida da secagem, por 6 horas a 160°C. A Análise Termogravimétrica (TGA) mostrou que esta condição de secagem foi eficiente.

As blendas poliméricas PET/PEN (85/15) foram preparadas numa extrusora de rosca dupla Werner - Pfeiderer ZSK 30 do DEMa - UFSCar. Foi utilizado um perfil de roscas recomendado para a preparação de blendas poliméricas envolvendo termoplásticos de engenharia, similares ao PET e ao PEN.

As Tabelas 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6 apresentam as principais condições empregadas na preparação das quatro blendas PET/PEN (85/15), com os dois pares de resinas PET e PEN. As Tabelas estão ordenadas na seqüência experimental adotada na preparação das quatro blendas.

As condições iniciais de processamento foram fixadas com base na literatura pesquisada, sendo posteriormente ajustadas de acordo com as variáveis registradas na operação da extrusora.

Tabela 3.3 Condições empregadas na preparação da blenda PET Eastman / PEN Eastman (85/15): RPM = 200; % torque = 70-80; vazão = 8kg/h.

Temperaturas:	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6
Nominal (°C)	240	250	260	270	270	260
Real (°C)	240	261	263	274	273	262

Tabela 3.4 Condições empregadas na preparação da blenda PET Mitsui / PEN Eastman (85/15): RPM = 200; % torque = 78-85; vazão = 8kg/h.

Temperaturas:	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6
Nominal (°C)	240	250	260	270	270	260
Real (°C)	241	266	268	277	274	260

Tabela 3.5 (a) Condições empregadas na preparação da blenda blenda PET Mitsui / PEN Mitsui (85/15): RPM = 200; %torque = 80-90; vazão = 8kg/h. **Temperaturas iniciais.**

Temperaturas:	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6
Nominal (°C)	240	250	260	270	270	260
Real (°C)	241	250	260	270	270	270

Tabela 3.5 (b) Condições empregadas na preparação da blenda blenda PET Mitsui / PEN Mitsui (85/15): RPM = 200; %torque = 80-90; vazão = 8kg/h. **Temperaturas após 20 minutos de extrusão.** RPM = 200; torque = 80-90; vazão = 8kg/h

Temperaturas:	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6
Nominal (°C)	240	250	260	257	252	260
Real (°C)	239	273	272	278	277	259

Tabela 3.6 Condições empregadas na preparação da blenda PET Eastman / PEN Mitsui (85/15): RPM = 200; %torque = 80-90; vazão = 7kg/h.

Temperaturas:	Zona 1	Zona 2	Zona 3	Zona 4	Zona 5	Zona 6
Nominal (°C)	240	220	236	230	248	260
Real (°C)	238	272	271	280	282	260

Para a blenda PET Eastman / PEN Mitsui (85/15), as temperaturas nominais foram menores devido ao aumento excessivo na % de torque quando da extrusão deste material (Tabela 3.6). Mesmo com a diminuição da vazão

(de 8 para 7 kg/h), a temperatura real ficou muito acima da temperatura nominal, provavelmente devido ao cisalhamento.

3.2.3 Prensagem de filmes para medida de permeabilidade.

Utilizou-se uma prensa Luxor para fazer filmes visando as determinações de permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono. Para a prensagem dos materiais, utilizou-se filmes de Kapton (poliimida) como um “sanduíche”, ou seja, colocou-se uma placa de aço, um filme de Kapton, o polímero em “pellets”, um outro filme de Kapton e, por fim, outra placa de aço, evitando desse modo, que o polímero fundido ficasse aderido às placas. Este procedimento facilitou a remoção dos filmes.

Para resfriar os filmes, utilizou-se um recipiente com água, no qual as placas com os filmes fundidos eram colocadas assim que retiradas da prensa.

O método utilizado para a preparação de todos os filmes foi o seguinte:

- colocar o polímero nas placas pré-aquecidas (ver Tabela 3.7) entre os filmes de Kapton;
- fechar a prensa;
- deixar por 3 min.;
- ligar e desligar a prensa rapidamente, para a eliminação dos gases que estavam entre os grânulos;
- deixar por 2 min.;
- ligar a prensa, abaixar e erguer a trava hidráulica e desligar a prensa;
- deixar por 1 min;
- aplicar pressão lentamente (ver Tabela 3.7);
- deixar por 2 min.;
- retirar as placas e mergulhar no recipiente com água, para soltar o filme das placas de aço.

Tabela 3.7 Condições empregadas na prensagem dos filmes de PET Eastman e das quatro blendas PET/PEN (85/15).

MATERIAL	Temperatura (°C):		Pressão aplicada ton (kgf/cm ²)
	placa superior	placa inferior	
PET Eastman	250	260	3 (19)
PET Eastman / PEN Eastman	290	290	3 (19)
PET Eastman / PEN Mitsui	300	300	4 (25)
PET Mitsui / PEN Eastman	290	290	3 (19)
PET Mitsui / PEN Mitsui	300	300	4 (25)

Não foi possível a confecção de filmes das blendas PET Mitsui / PEN Eastman e PET Mitsui / PEN Mitsui, pois os filmes obtidos ficaram com uma grande quantidade de bolhas e, em alguns casos, com poros.

3.2.4 Injeção de corpos de prova dos polímeros PET e PEN e das blendas poliméricas PET/PEN (85/15).

3.2.4.1 Injeção em Injetora de menor dimensão

Primeiramente, os corpos de prova para os ensaios de tração e impacto foram injetados numa Injetora PIC BOY - 15. A temperatura e a pressão de injeção utilizadas estão listadas na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 Condições empregadas para a injeção de corpos de prova das duas resinas PET e das quatro blendas PET/PEN (85/15) – Injetora PIC BOY - 15.

MATERIAL	TEMPERATURA (°C)		PRESSÃO (kgf/cm ²)
	Zona 1	Zona 2	
PET Eastman	250	260	60
PET Mitsui	260	260	60
PEN Eastman	280	290	90
PEN Mitsui	280	290	90
PET Eastman / PEN Eastman	260	280	50- 60
PET Eastman / PEN Mitsui	260	280	60
PET Mitsui / PEN Eastman	260	280	50
PET Mitsui / PEN Mitsui	260	280	40-50

Para o PET Mitsui utilizou-se também os seguintes conjuntos de temperaturas e pressão, Tabela 3.9:

Tabela 3.9 Conjuntos de valores de temperatura e pressão para injeção do PET Mitsui.

Temperatura (°C) (zona 1/ zona 2)	Pressão (kgf/cm ²)
250 /260	60
260 /270	60
260 /275	70
260 /260	70

Além de ser realizada a injeção na PIC BOY - 15, posteriormente realizou-se a injeção em uma injetora de maior dimensão (maior capacidade).

3.2.4.2 Injeção em Injetora de Maior Dimensão

Em uma segunda etapa foram realizados testes de injeção das blendas poliméricas PET(85%)/PEN (15%) em uma injetora de maior dimensão.

A injetora empregada foi uma Semeraro/Sandretto 150/350 (Euromap 612/150, série Otto 150), cuja capacidade é de 150 toneladas de força de fechamento e 350 g de capacidade de injeção de poliestireno.

O molde utilizado foi um molde intercambiável GPT AXXICON, padronizado pelas normas ISSO e foram injetados:

- corpos de prova de tração (ASTM D-638, tipo 1);
- placas de cor;
- espiral para testes de injetabilidade.

A temperatura do molde variou entre 10°C e 20°C, sendo que foi utilizada água para refrigeração a 4°C. As condições de processo foram amplamente variadas ao longo do teste, como também, de amostra para amostra, sendo que as variações foram:

- pressão de injeção: 60 bar;
- pressão de recalque: 60 a 90 bar;
- velocidade de injeção: 5% a 60%.
- dosagem: 8% a 12% (dependendo do molde); velocidade de dosagem (velocidade da rosca ou velocidade de plastificação): 20 a 70 rpm.
- temperaturas das 3 (três) zonas de aquecimento: 265-270°C; 290-300°C; 300-310°C; bico: 45%.
- tempo de resfriamento (variou de 10s até 30s).
- tempo de injeção (7 segundos).
- contra-pressão (variada de 3 até 30 bar).

As principais condições médias de injeção em que foram obtidos os corpos de prova para os ensaios mecânicos e térmicos são fornecidas abaixo na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 Condições de injeção das blendas PET/PEN na Injetora Semeraro/Sandretto.

Parâmetro de injeção	Cond. 1	Cond. 2	Cond. 3	Cond. 4	Cond. 5	Cond. 6	Cond. 7
Pressão de injeção (bar)	60	60	60	60	60	60	60
Velocidade de injeção (%)	5	5	10	10	10	10	15
Dosagem (%): - tração - espiral	8; 12	8; 12	8; 12	8; 12	8; 12	8; 12	8; 12
Temp. nominais das zonas de aquecimento, T₁, T₂, T₃ (°C)	270; 290; 300	285; 300; 310	285; 300; 310	280; 290; 300	280; 290; 300	280; 295; 300	280; 290; 300
Temperatura do bico (%)	45	45	45	45	45	45	45
Tempo total de injeção (s)	7	7	7	7	7	7	7
Tempo de resfriamento (s)	30	30	30	20	10	30	30
Contrapressão de plastificação (bar)	30	30	30	30	30	30	30

3.2.5 Caracterização dos polímeros puros e das blendas poliméricas PET/PEN (85/15) após a injeção dos corpos de prova

3.2.5.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Nesta fase da Tese, a técnica de FTIR com DRIFT/SiC foi considerada a mais adequada, isto é, de preparação mais fácil e que fornece espectros bem resolvidos para a avaliação das blendas poliméricas. Deste modo, os espectros de IV das blendas foram obtidos a partir de pastilha com KBr e com DRIFT/SiC, tendo este último procedimento fornecido um resultado mais

satisfatório. Nos corpos de prova injetados na injetora de menor dimensão foram realizadas análises de FTIR.

3.2.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

Nos experimentos de DSC foram analisadas as duas resinas PET, as duas resinas PEN e as quatro blendas PET/PEN (85/15), preparadas na injetora de menor dimensão utilizando para a caracterização o Calorímetro Diferencial de Varredura DSC 2910 da TA Instruments. Para cada amostra foram obtidas curvas térmicas do 1^o aquecimento, 1^o resfriamento e 2^o aquecimento, na taxa de 20°C/min e na faixa de temperatura compreendida entre a temperatura ambiente (20 a 25°C) e 320°C.

3.2.5.3 Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMTA)

Para os polímeros puros e para as blendas poliméricas preparadas, tanto na injetora de menor dimensão, quanto na de maior dimensão, as análises de DMTA foram realizadas em um Analisador Térmico Dinâmico-mecânico da Polymer Laboratories com frequência de 1Hz na faixa de temperatura de -100°C até 200°C, utilizando-se modo de flexão em três pontos.

3.2.5.4 Análise Termogravimétrica (TGA).

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada em um Analisador Térmico TGA V5.1A da DuPont. As amostras foram analisadas desde 50°C até 700°C, ou seja, até o resíduo. Esta análise foi realizada para se obter através das curvas térmicas de TGA os valores da temperatura de início de

composição (T_{id}) e da temperatura final de decomposição (T_{fd}) – menos de 10% em peso, para todas as amostras. No estudo das quatro blendas PET/PEN foram analisadas duas condições: blendas apenas misturadas e blendas já processadas na injetora de menor dimensão.

Para as blendas processadas na injetora de maior dimensão, as análises termogravimétricas foram realizadas nas seguintes condições:

- 1 – aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 700°C a taxas de 10°C/min em atmosfera inerte (N_2);
- 2 – isoterma por 2 minutos;
- 3 – alteração da atmosfera para oxidativa (ar sintético: 20±5% de oxigênio e 80±5% de nitrogênio);
- 4 – aquecimento até 800°C a taxa 10°C/min.

Esta análise foi realizada para verificar a temperatura de decomposição dos polímeros e a composição dos mesmos.

3.2.5.5 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Nas blendas processadas na injetora de maior dimensão foram realizadas análises de próton – RMN H^1 em solução. As amostras foram preparadas utilizando-se uma mistura de clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) e ácido trifluoracético (TFA) numa proporção 70%-30%, respectivamente. As amostras eram colocadas nos tubetes sendo em seguida colocada a mistura dos solventes. Não foi necessário aquecer as amostras, apenas com a agitação dos tubetes ,contendo amostra e solventes, ocorria a solubilização das mesmas.

Os experimentos foram realizados em temperaturas que variaram entre 27-30°C, num espectrômetro Bruker operando a 400,13 MHz, largura espectral utilizada de 5518 Hz, tempo de aquisição de 5,94 segundos e tempo de repetição de pulso de 5 segundos.

3.2.5.6 Ensaio Mecânicos

Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina Universal de Ensaio Mecânicos Instron, modelo 1127, e em uma Máquina EMIC. Realizou-se o ensaio sempre em 5 corpos de prova segundo Norma ASTM D-638, tipo 1, e ISO, a uma velocidade de ensaio de 50 mm/min, com distância entre as garras de 115 mm (L_0) e fundo de escala de 500 kg.

3.2.5.7 Ponto de Amolecimento Vicat

Experimentalmente, o ponto de amolecimento Vicat é a temperatura na qual uma agulha de área igual a 1 mm^2 , penetra um corpo de prova até uma profundidade de 1 mm sob carga específica de 1kgf, elevando-se a temperatura de modo uniforme.

Através deste ensaio pode-se avaliar o comportamento termo-mecânico dos polímeros, sendo que a temperatura de amolecimento fornece informações sobre a máxima faixa de temperatura para a utilização do polímero sem acarretar problemas no produto. A Norma ASTM D 1525 abrange este ensaio e especifica dois métodos de trabalho, no que diz respeito à razão de aumento de temperatura, sendo de $50 \pm 5^\circ\text{C/h}$ para a designada Razão A e de $120 \pm 12^\circ\text{C/h}$ para a Razão B. Para os polímeros puros PET e PEN, tão bem como, para as blendas foi utilizado a razão de aumento de temperatura de $50 \pm 5^\circ\text{C/h}$ para todos os ensaios. Todas as análises foram feitas em 6 corpos de prova, realizados 2 a 2. Este ensaio foi realizado para os corpos de prova injetados na injetora de maior dimensão.

3.2.5.8 Temperatura de Distorção ao Calor ou Temperatura de Deflexão Térmica (HDT)

Este ensaio foi realizado segundo Norma ASTM D-648. Foram realizados uma média de 5 ensaios para cada tipo de amostra, obtidos na injetora de maior dimensão. A tensão aplicada no ensaio foi de 1,82 MPa (264 psi).

3.2.6 Injeção de pré-formas e sopro de garrafas da blenda PET/PEN (85/15)

Após todas estas etapas, a partir dos dados coletados, foram produzidos produtos comerciais utilizando uma das blendas estudadas. Por questões de mercado fornecedor de matérias-primas, pois algumas ainda não eram produzidas em escala industrial, como também pelos resultados obtidos optou-se pela blenda de PET Eastman com PEN Eastman para ser realizado o teste em escala comercial.

A partir das condições testadas e que foram adequadas ao tipo de máquina, como também ao tipo de produto foi realizada a produção de garrafas de 600 ml.

3.2.6.1 Caracterização das garrafas

Após a injeção das pré-formas e o sopro das garrafas foi realizada a caracterização das mesmas. Amostras foram retiradas para análise em DSC, RMN e corpos de prova foram estampados para que fosse realizado ensaios mecânicos em tração. Além disso, foram realizados ensaios de permeabilidade a gases nas garrafas, tendo como parâmetro de controle uma garrafa de PET puro obtida nas mesmas condições que a garrafa da blenda PET / PEN.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização preliminar dos polímeros puros e dos produtos comerciais

4.1.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 4.1 a 4.4 apresentam, respectivamente, os espectros de infravermelho do PET, do PEN, da garrafa /PEN e das três amostras em traçado conjunto. É possível constatar diferenças nas absorções do PET e do PEN, e uma enorme semelhança entre os espectros do PEN e da garrafa/PEN, indicando que o produto comercial deve ter sido produzido com a resina PEN. Entretanto, a técnica FTIR é limitada para detectar pequenas alterações que eventualmente um produto comercial possa conter. A confiabilidade do método de FTIR é aumentada através da obtenção de espectros com melhor resolução e a partir da complementação com os dados gerados por outras técnicas de análise.

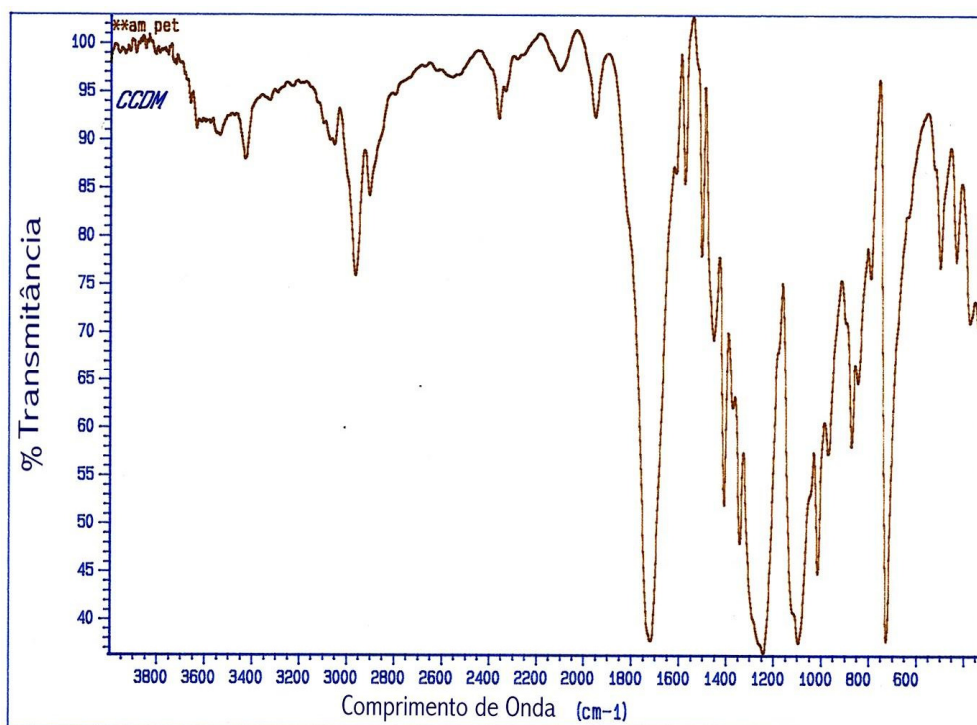


Figura 4.1 Espectro de infravermelho da resina PET.

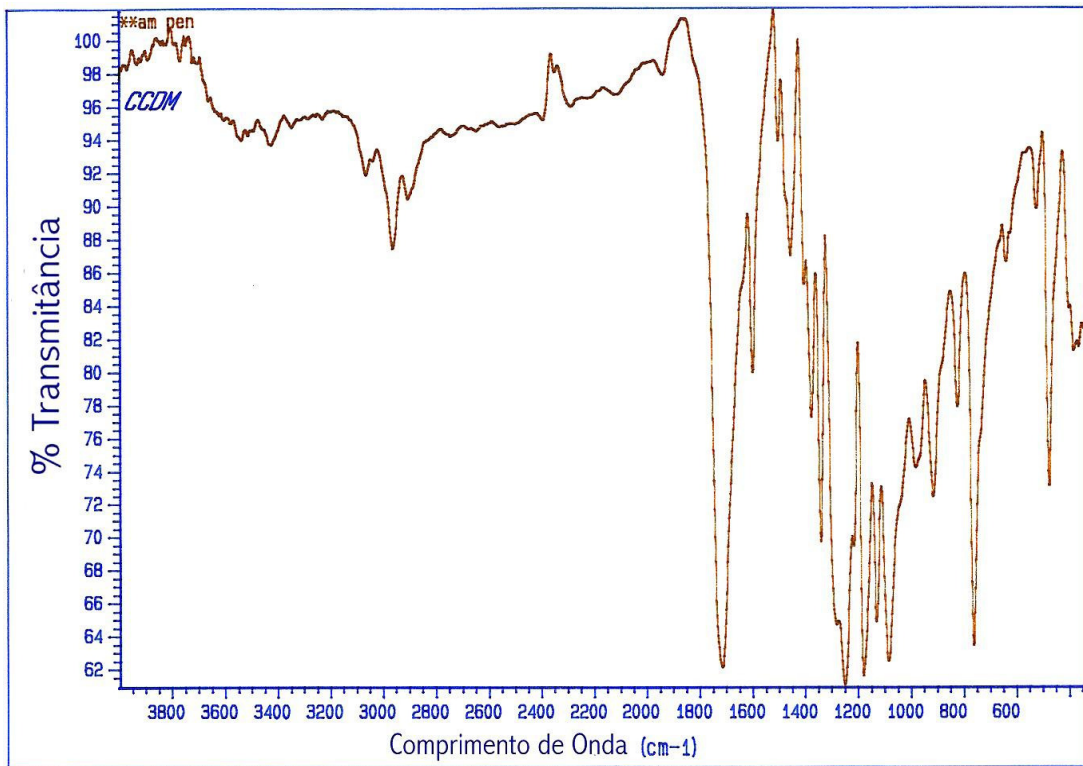


Figura 4.2 Espectro de infravermelho da resina PEN.

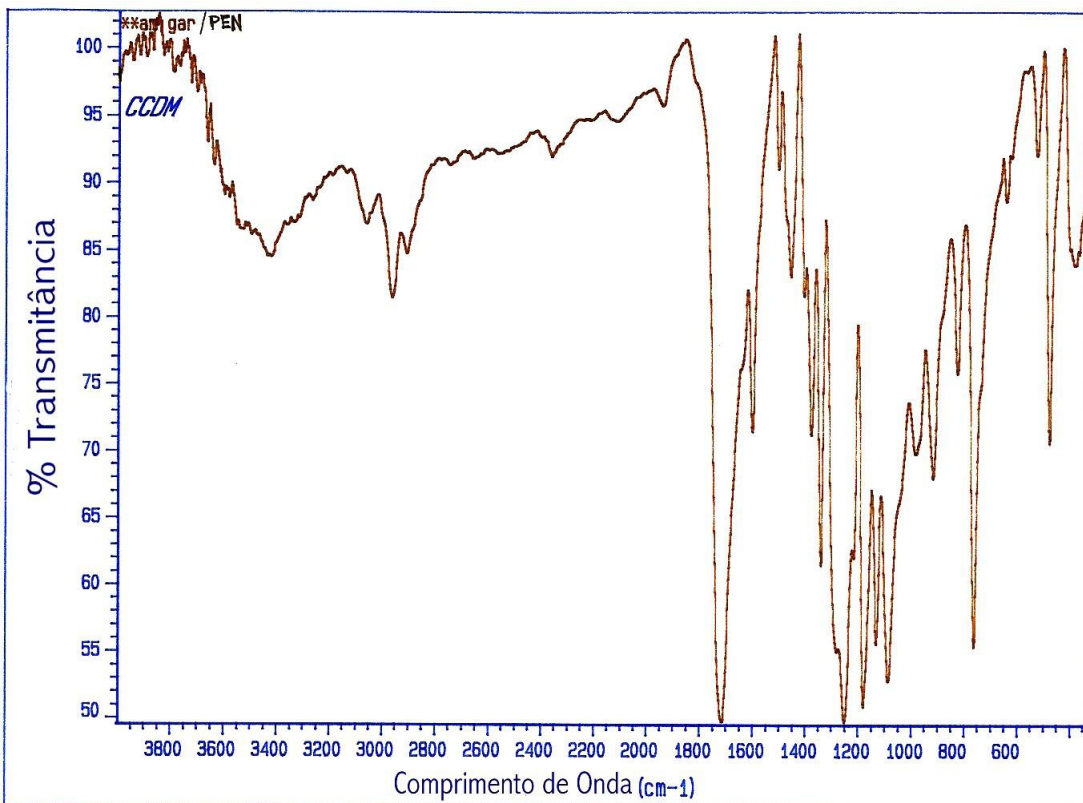


Figura 4.3 Espectro de infravermelho da garrafa/PEN.

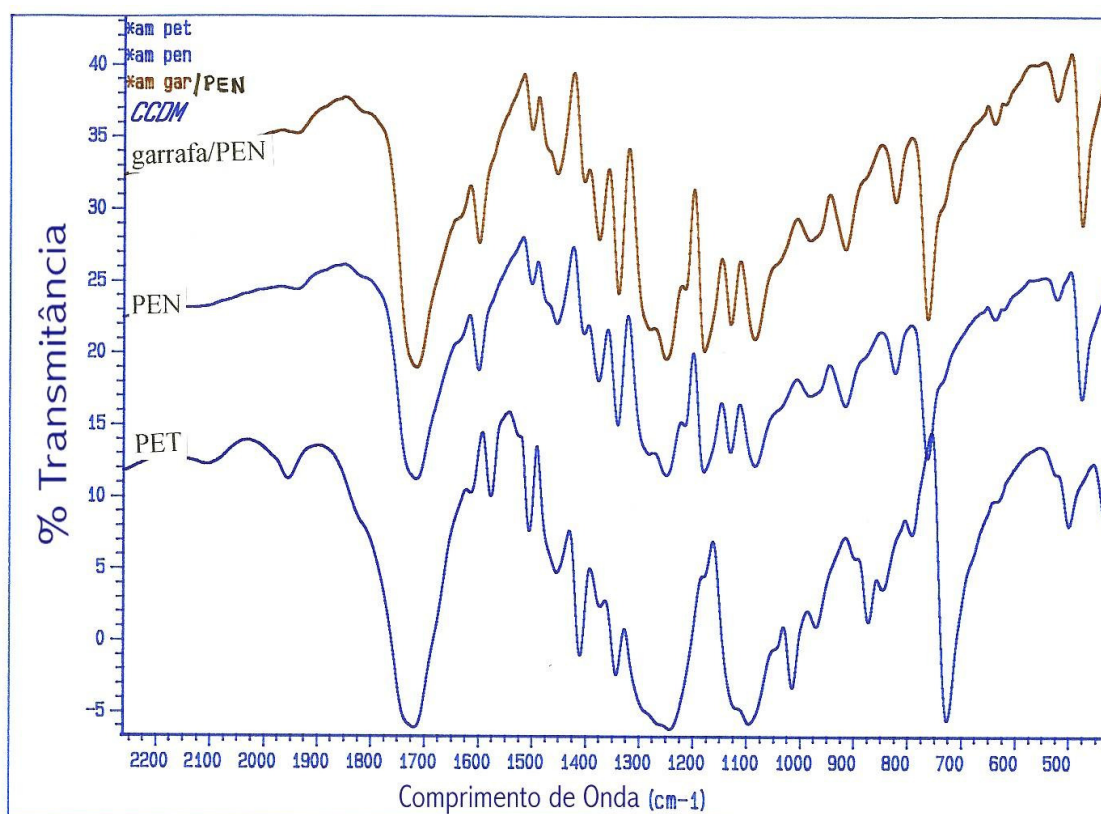


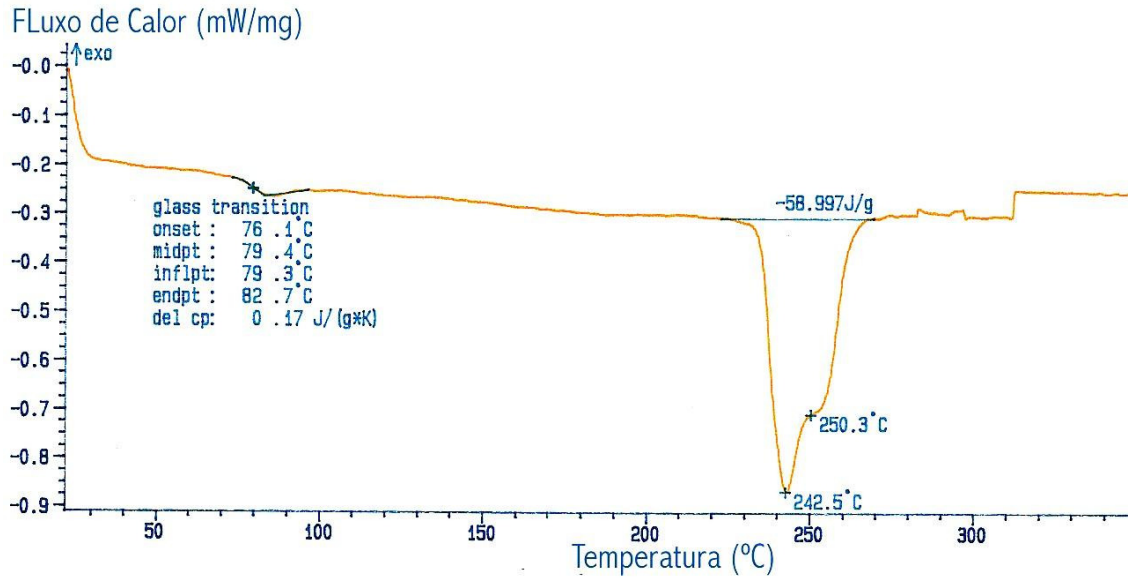
Figura 4.4 Espectros de infravermelho da resina PET, da resina PEN e da garrafa/PEN (ampliação da região de números de onda entre 2.200 cm^{-1} e 400 cm^{-1}).

4.1.2 Análise dos resultados de DSC.

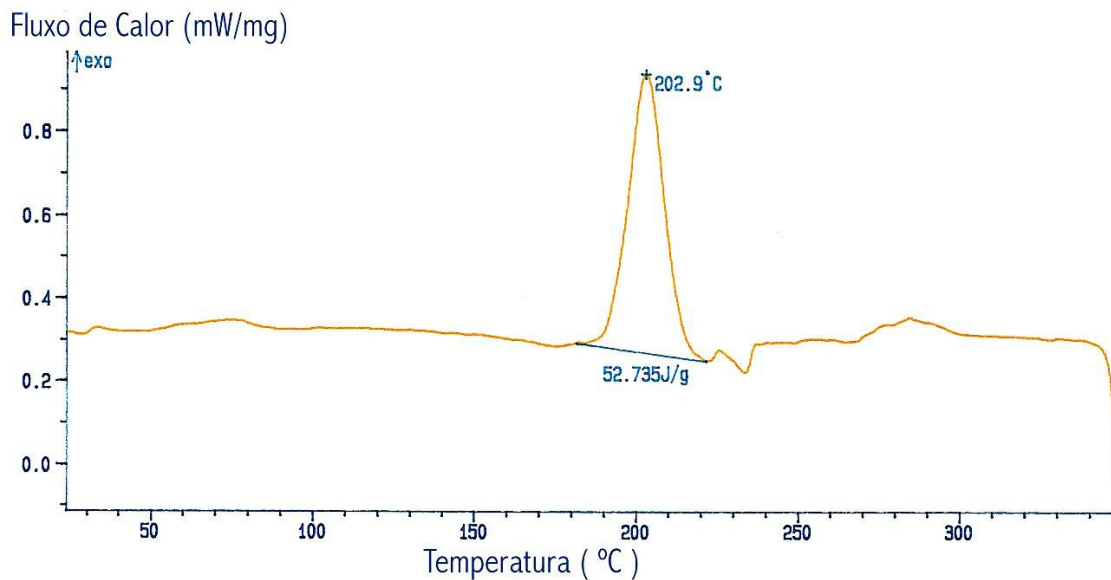
As Figuras 4.5 a 4.8 apresentam, respectivamente, as curvas térmicas do PET, da garrafa/PET, do PEN e da garrafa/PEN. A parte **a** destas figuras corresponde ao 1^o aquecimento e a parte **b** mostra as curvas térmicas obtidas pelo resfriamento dos polímeros fundidos.

Nas curvas térmicas das Figuras 4.5 e 4.7 foram calculados os principais parâmetros térmicos para as resinas PET copolímero e PEN homopolímero, que forneceram valores muito coerentes com a literatura. Nas Figuras 4.6 e 4.8 são calculados os mesmos parâmetros para os produtos comerciais garrafa/PET e garrafa/PEN. A análise conjunta das curvas térmicas das Figuras 4.5 e 4.6, referentes ao primeiro ciclo de aquecimento /

resfriamento da matéria-prima PET copolímero e do produto garrafa/PET, revela a influência do processo de fabricação no comportamento térmico proporcionado pelo DSC.



(a)



(b)

Figura 4.5 (a) Curva térmica do 1º aquecimento da resina PET; (b) curva térmica do primeiro resfriamento da resina PET.

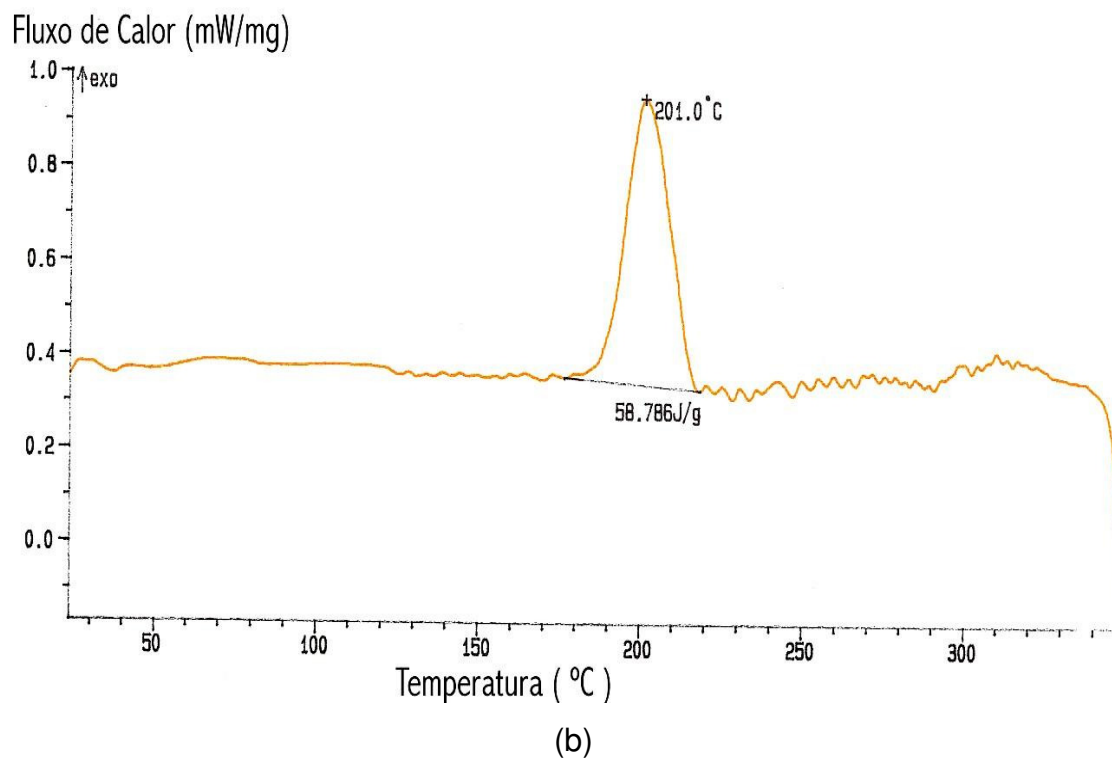
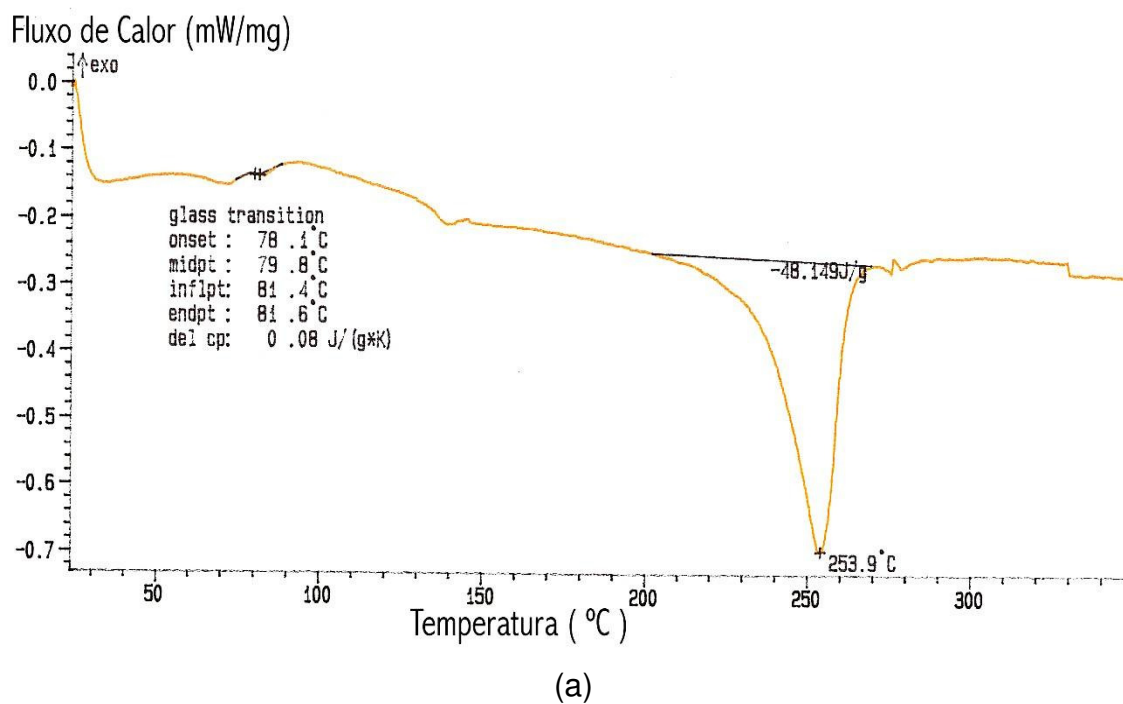


Figura 4.6 (a) Curva térmica do 1^o aquecimento da garrafa/PET; (b) curva térmica do 1^o resfriamento da garrafa /PET.

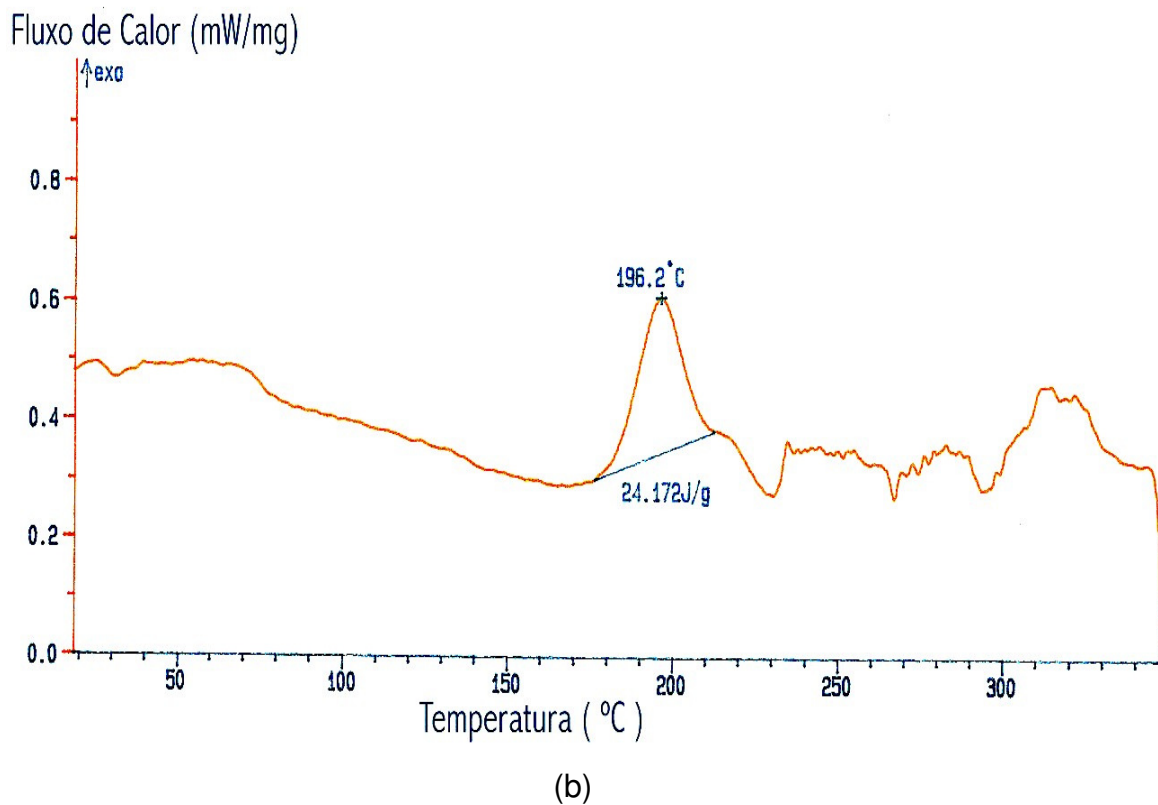
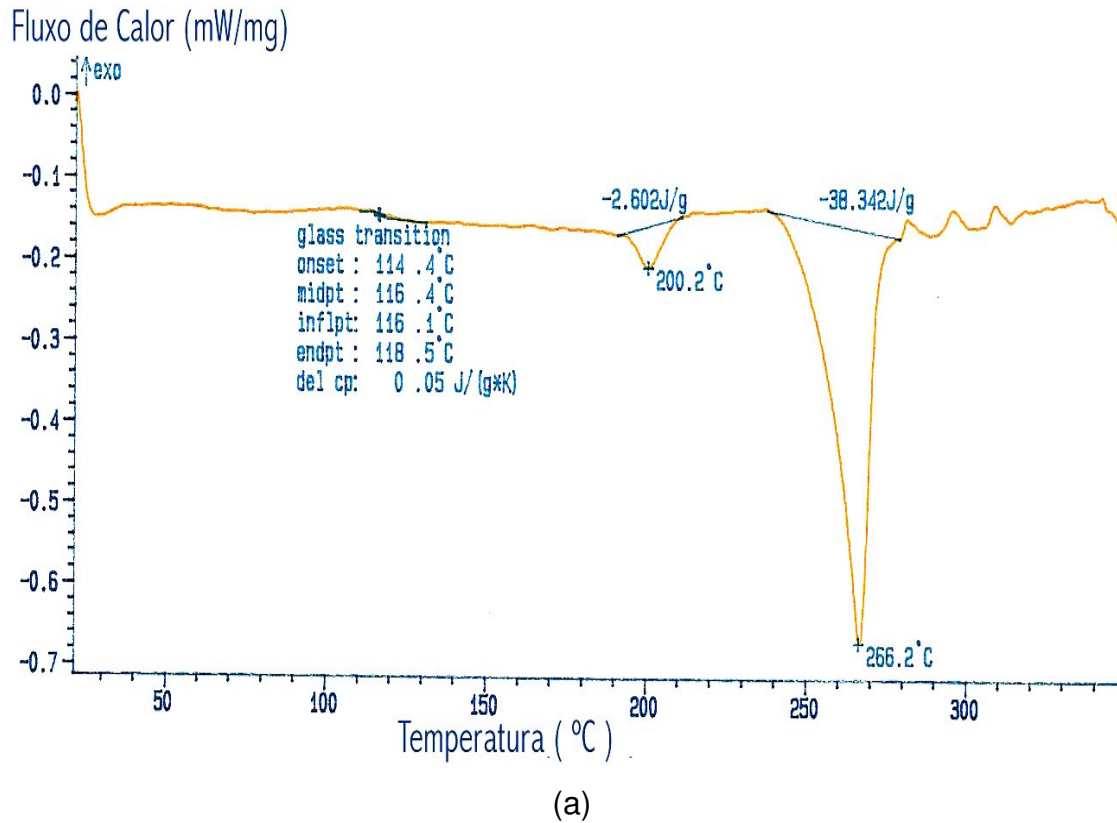


Figura 4.7 (a) Curva térmica do 1º aquecimento da resina PEN; (b) curva térmica 1º resfriamento da resina PEN.

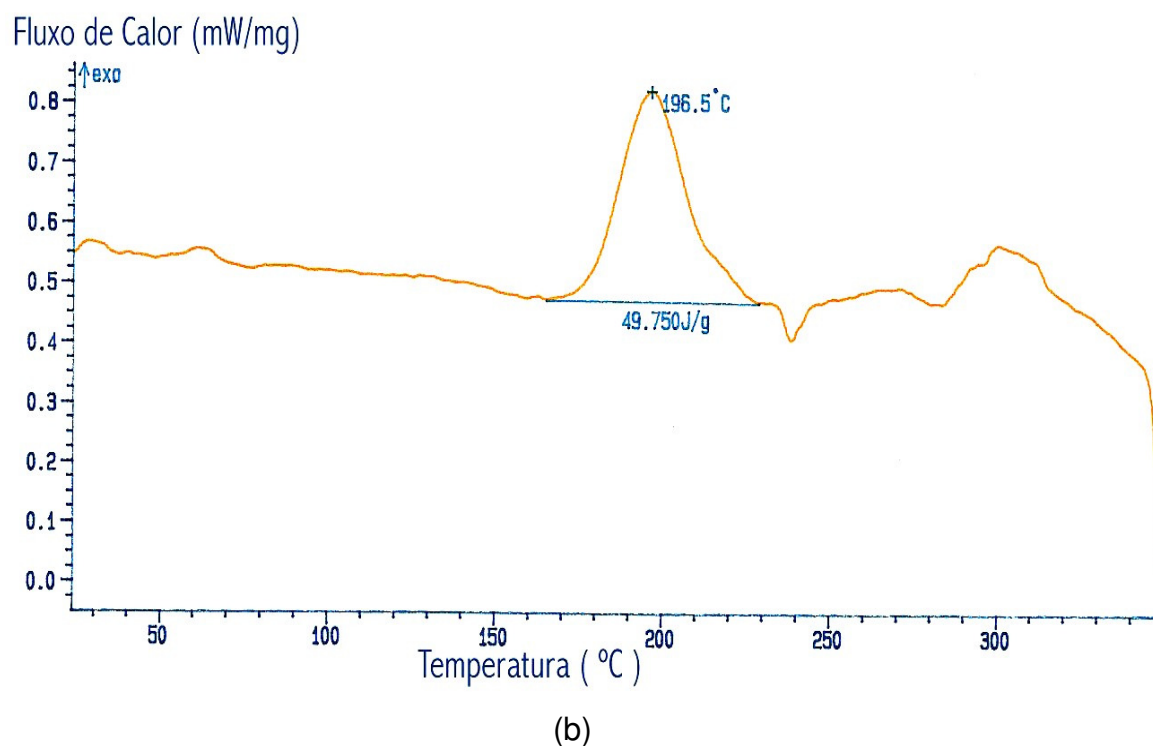
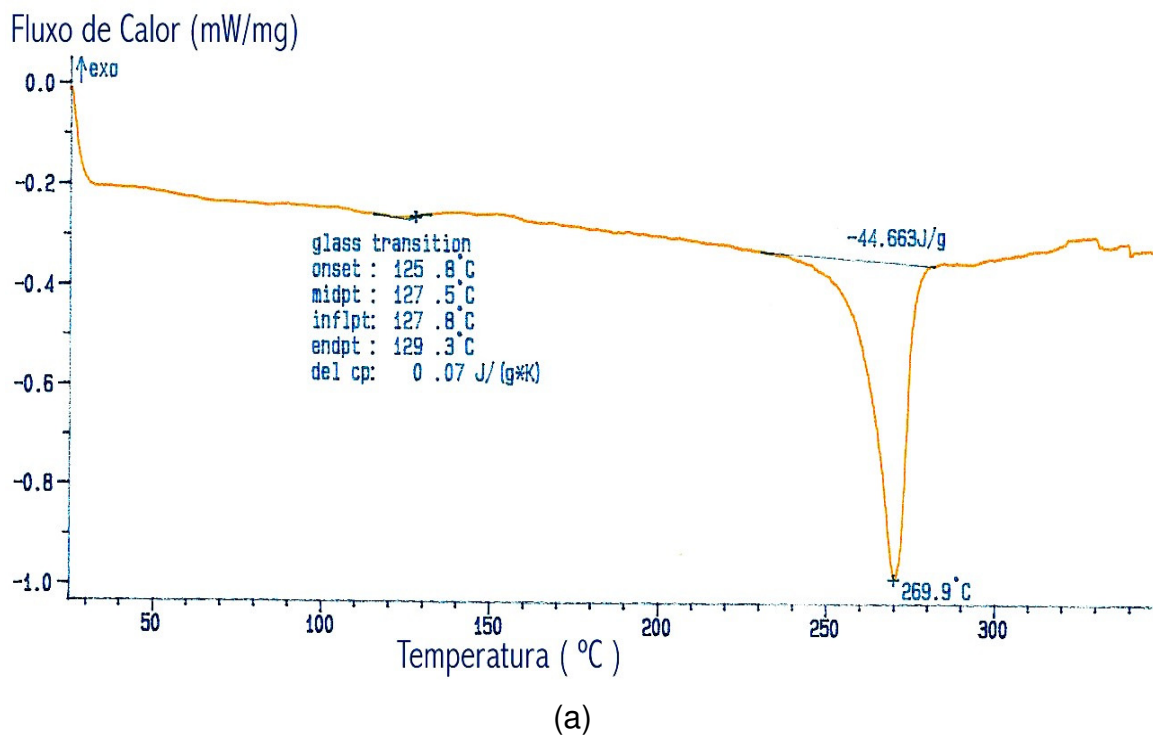


Figura 4.8 (a) Curva térmica do 1^o aquecimento da garrafa/PEN;(b) curva térmica do 1^o resfriamento da garrafa/PEN.

Na avaliação comparativa de todos os resultados, a curva térmica da Figura 4.8 referente ao primeiro ciclo de aquecimento/resfriamento do produto

garrafa/PEN, de origem desconhecida, indicou que muito provavelmente esta garrafa foi produzida com uma resina PEN homopolímero. Não há indícios da presença de PET, que caracterizaria uma blenda polimérica PET/PEN. Também não foi verificada nem mesmo uma pequena redução no ponto de fusão cristalino (T_m), que seria esperada nos copolímeros com alto conteúdo de naftalato (NDC) ou “PEN modificado com baixo teor de tereftalato (TPA)”, comparados com o PEN homopolímero.

4.1.3 Interpretação dos espectros de RMN.

Nas Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 são mostrados os espectros de RMN ^{13}C do PET, do PEN e da garrafa/PEN, respectivamente.

Na avaliação das Figuras 4.9 e 4.10 foram verificadas diferenças entre os espectros de RMN ^{13}C do PET e do PEN, principalmente para os deslocamentos químicos dos sinais atribuídos aos átomos de carbono dos anéis e das carbonilas, cujas vizinhanças são distintas nos dois polímeros.

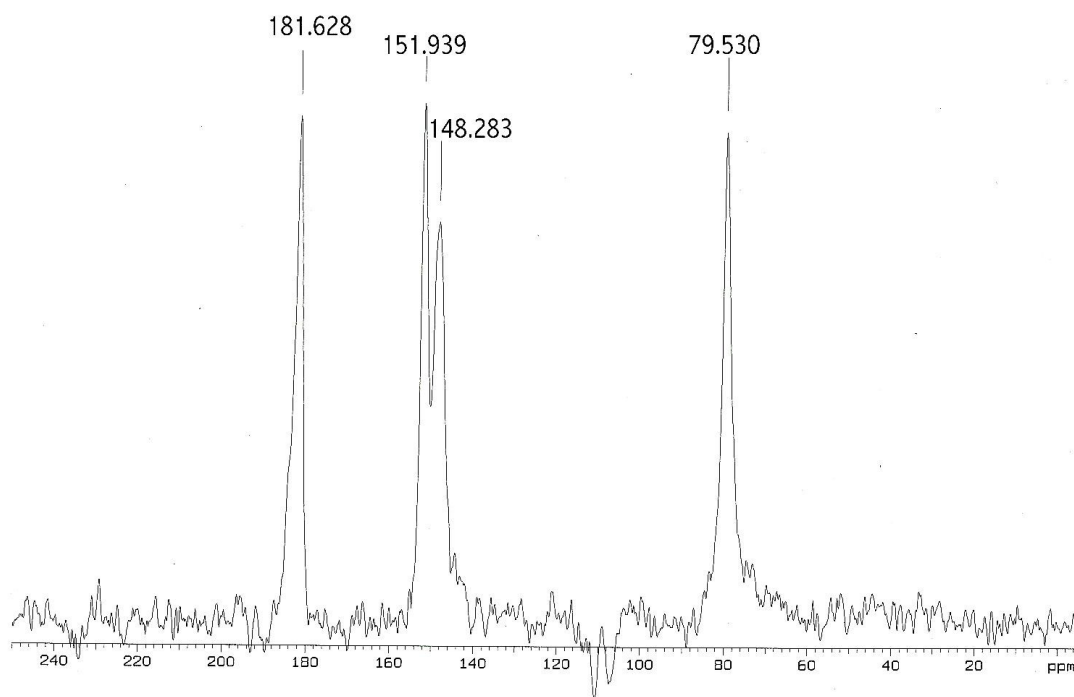


Figura 4.9 Espectro de RMN ^{13}C da resina PET.

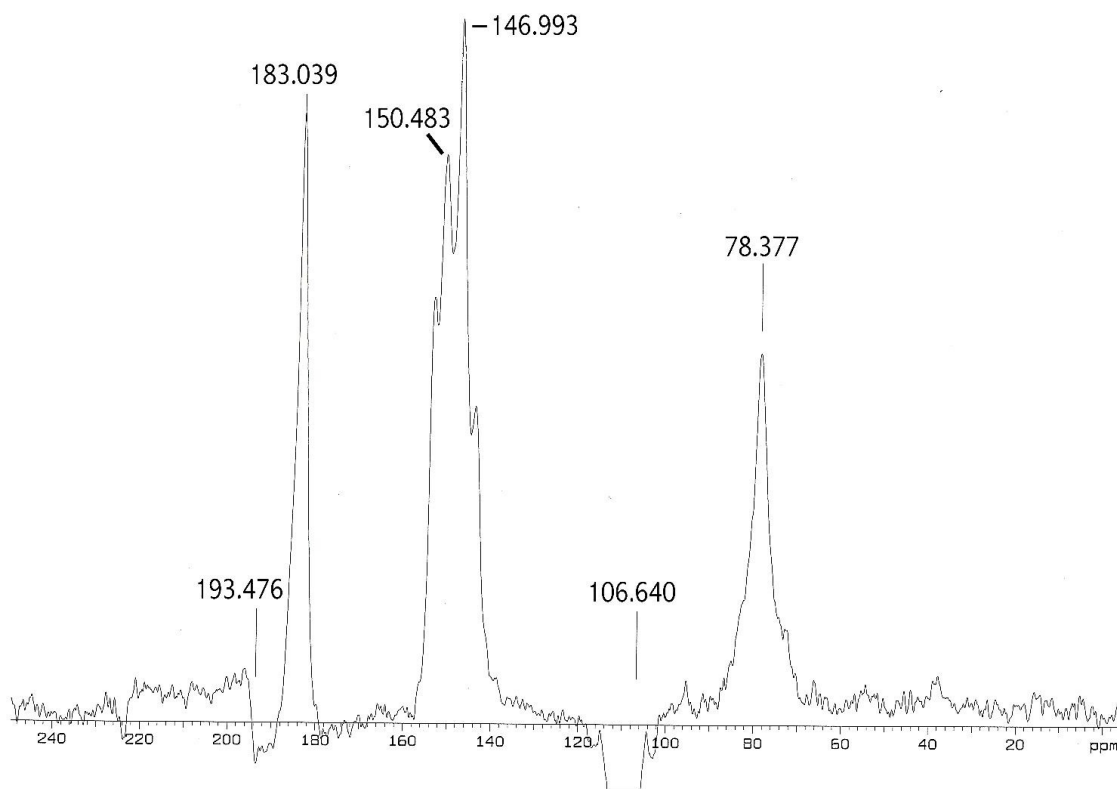


Figura 4.10 Espectro de RMN ^{13}C da resina PEN.

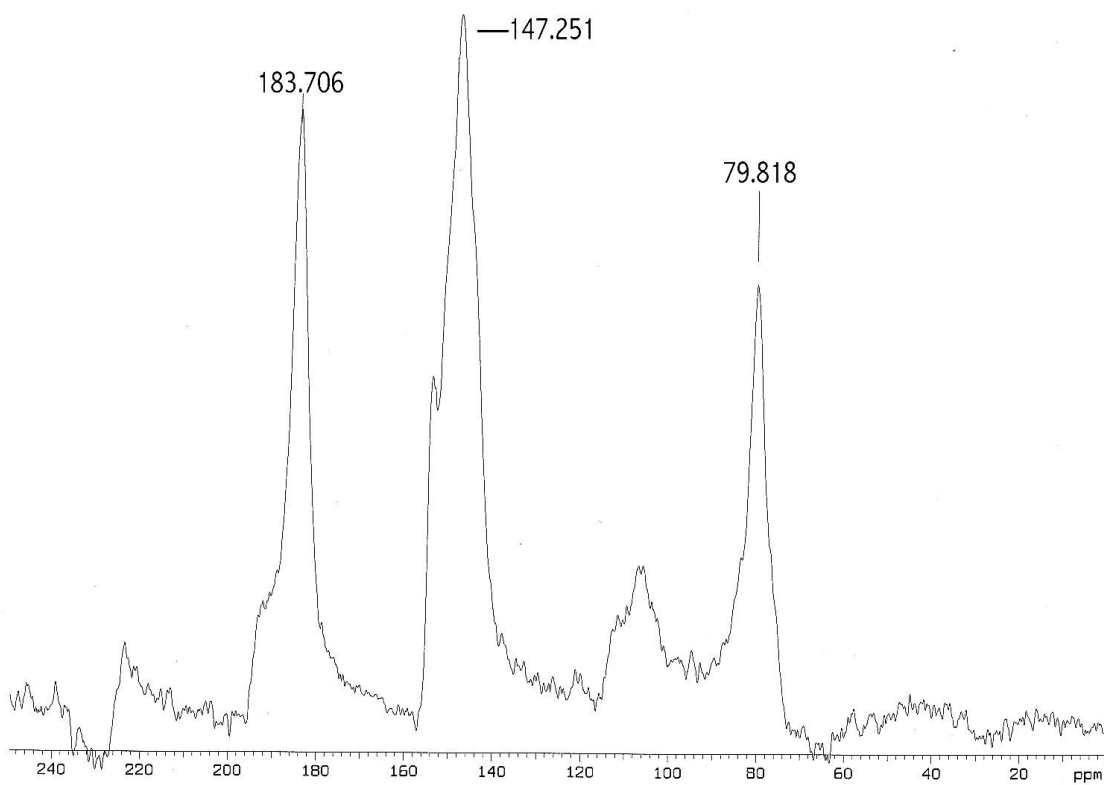


Figura 4.11 Espectro de RMN ^{13}C da garrafa/PEN.

A análise conjunta dos espectros de RMN ^{13}C do PEN (Figura 4.10) e da garrafa/PEN (Figura 4.11) indicou diferenças em deslocamentos químicos de algumas absorções. Isto está sendo justificado preliminarmente como resultado da influência de arranjos estruturais particulares produzidos no processo de fabricação da garrafa.

4.1.4 Interpretação dos resultados de DMTA.

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam respectivamente as curvas de DMTA da garrafa/PET e da garrafa/PEN, com indicação dos valores de módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e do amortecimento ($\tan \delta$).

O ponto principal dos resultados de DMTA a apresentação de uma única temperatura de transição vítrea (T_g). As temperaturas de transição vítrea das amostras foram determinadas pela posição onde $\tan \delta$ atingiu um valor máximo.

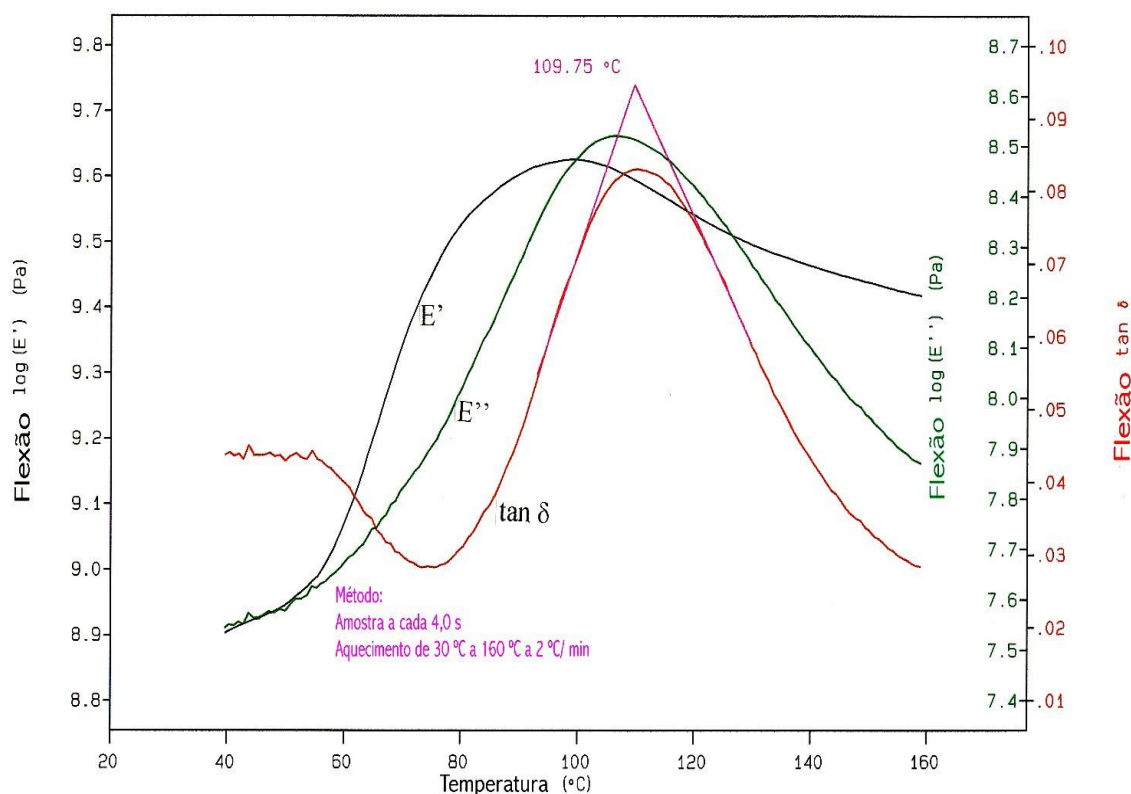


Figura 4.12 Curvas térmicas da técnica de DMTA para a garrafa/PET.

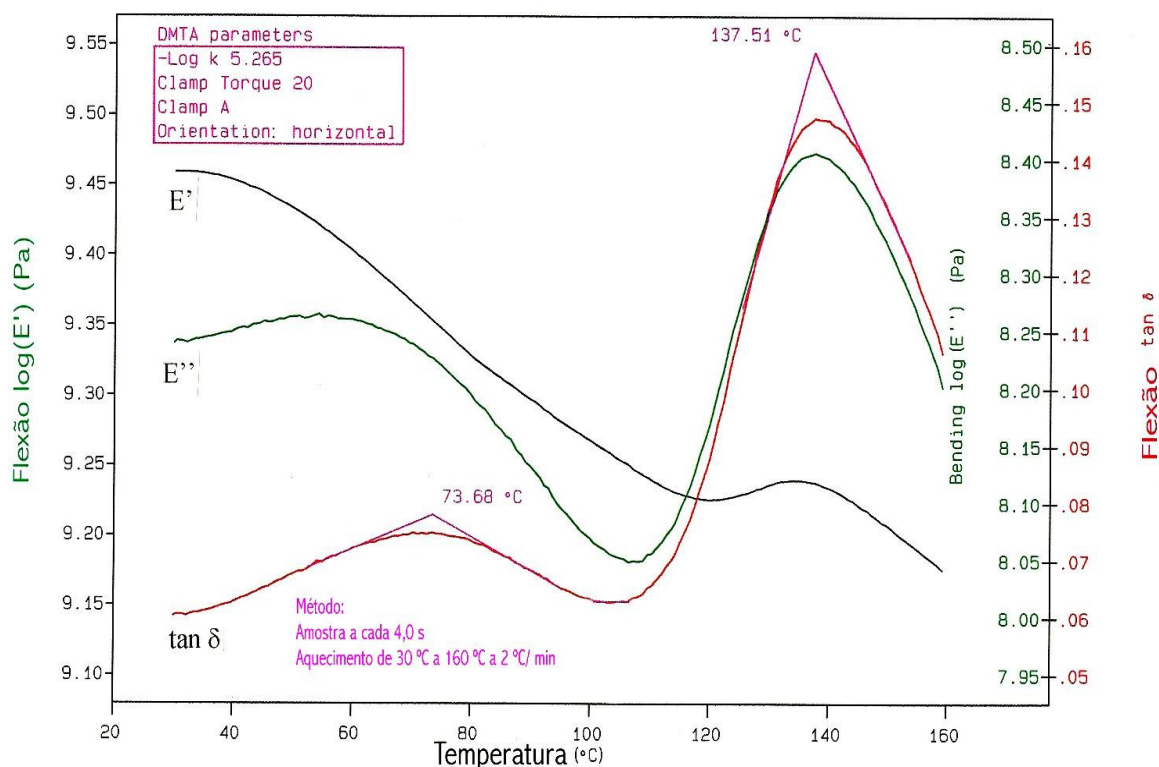


Figura 4.13 Curvas térmicas da técnica de DMTA para a garrafa/PEN.

As Tgs determinadas por DMTA apresentaram valores superiores aos obtidos via DSC, o que já era esperado. As diferenças nos valores fornecidos pelas duas técnicas foram similares para as duas amostras. A garrafa/PEN apresentou uma transição secundária, atribuída a um processo de relaxação molecular que pode ser, por exemplo, a perda de orientação.

No caso da garrafa/PEN, a curva de DMTA indicou a presença de um sistema polimérico constituído por uma única fase. Esta informação e o suporte das outras técnicas possibilita afirmar que o produto examinado foi produzido com o PEN homopolímero.

4.2 Resultados da análise das blendas poliméricas PET/PEN (85/15) processadas na injetora de menor dimensão – PIC BOY - 15

Apesar de várias tentativas com o PET Mitsui não se conseguiu obter bons corpos de prova injetados. Isto ocorreu pois com o aumento da temperatura a viscosidade do material diminuía muito e ocorria o vazamento na parte inferior do molde, não ocorrendo o preenchimento adequado do molde. Já com a diminuição da temperatura não havia a completa fusão do material, resultando num corpo de prova esbranquiçado. Além disso, não foi possível obter-se amostra injetadas para tanto para o PEN Eastman quanto para o PEN Mitsui.

4.2.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

As Figuras 4.14 e 4.15 mostram os espectros de IV do PET Eastman e do PEN Eastman, sem nenhum tratamento.

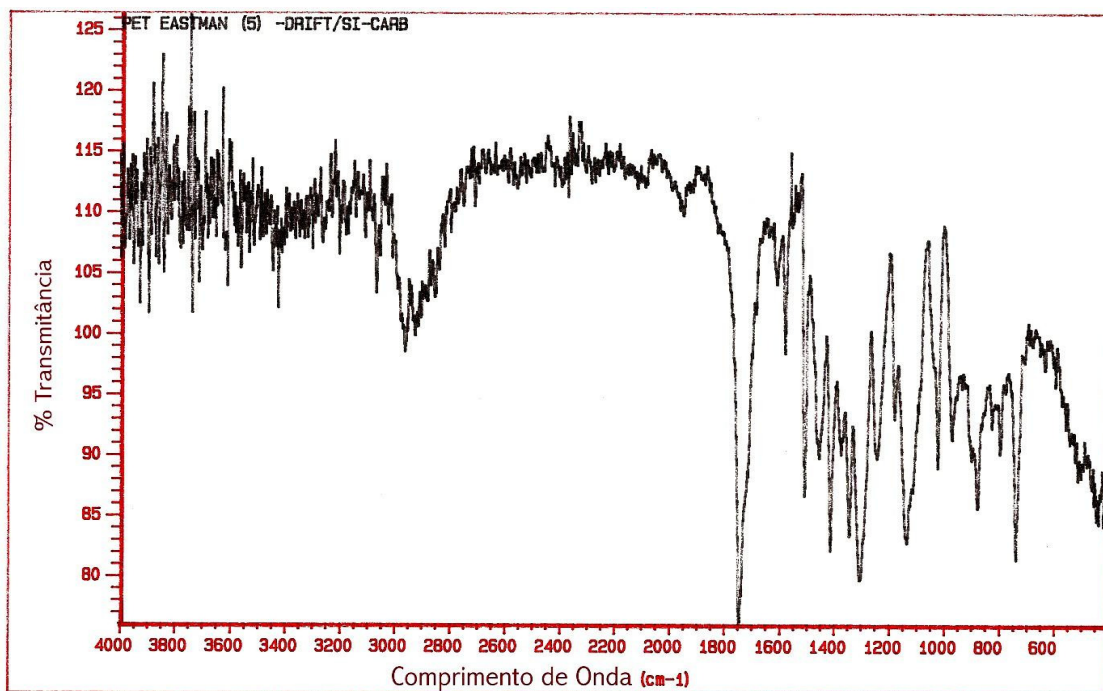


Figura 4.14 Espectro de IV do PET Eastman (espectro sem tratamento).

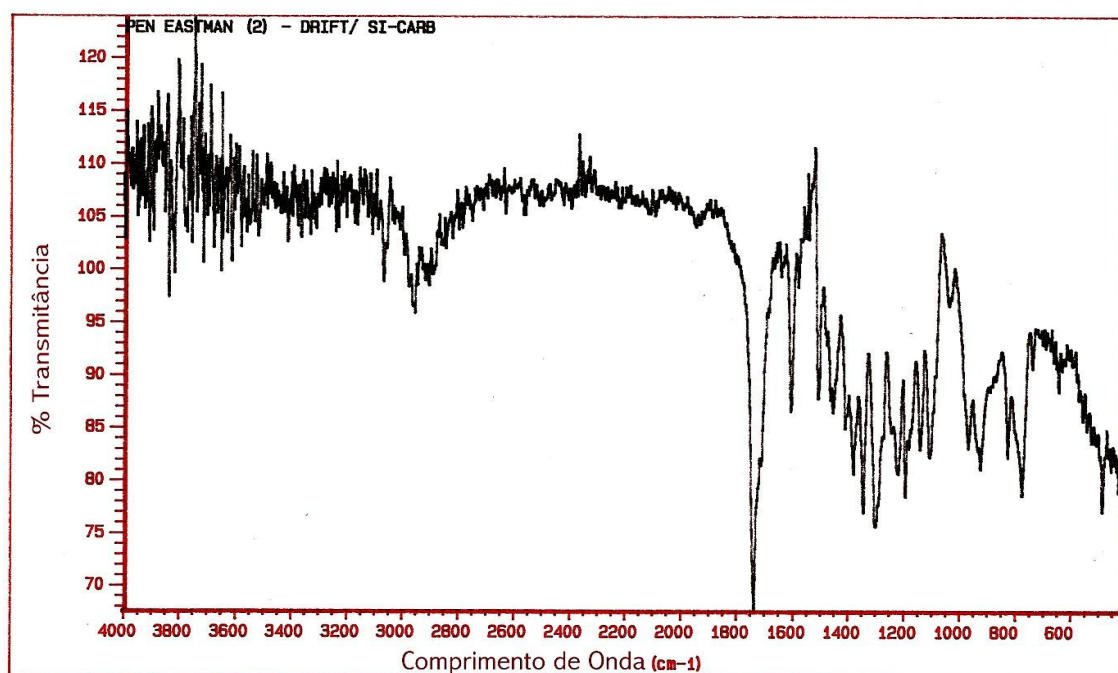


Figura 4.15 Espectro de IV do PEN Eastman (espectro sem tratamento).

Nas Figuras 4.16 e 4.17 são apresentados os espectros de IV do polímero PET Mitsui, respectivamente, sem e com tratamento. Verifica-se a melhor resolução fornecida após o tratamento do espectro. A Figura 4.18 é referente ao espectro do PEN Mitsui.

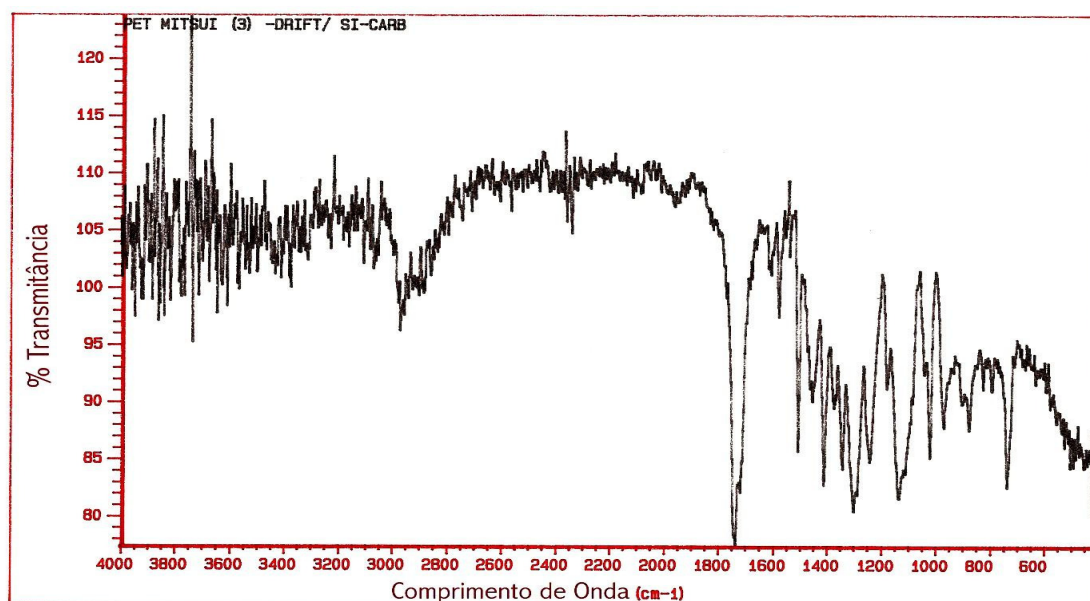


Figura 4.16 Espectro de IV do PET Mitsui (espectro sem tratamento).

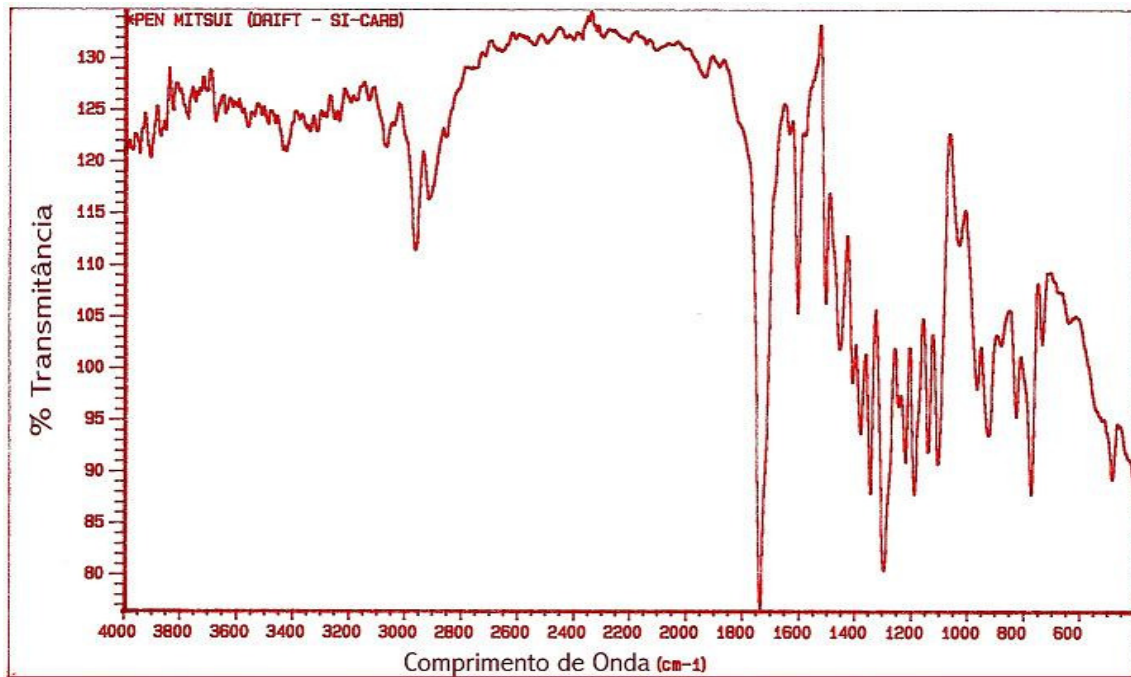


Figura 4.17 Espectro de IV do PET Mitsui (com tratamento).

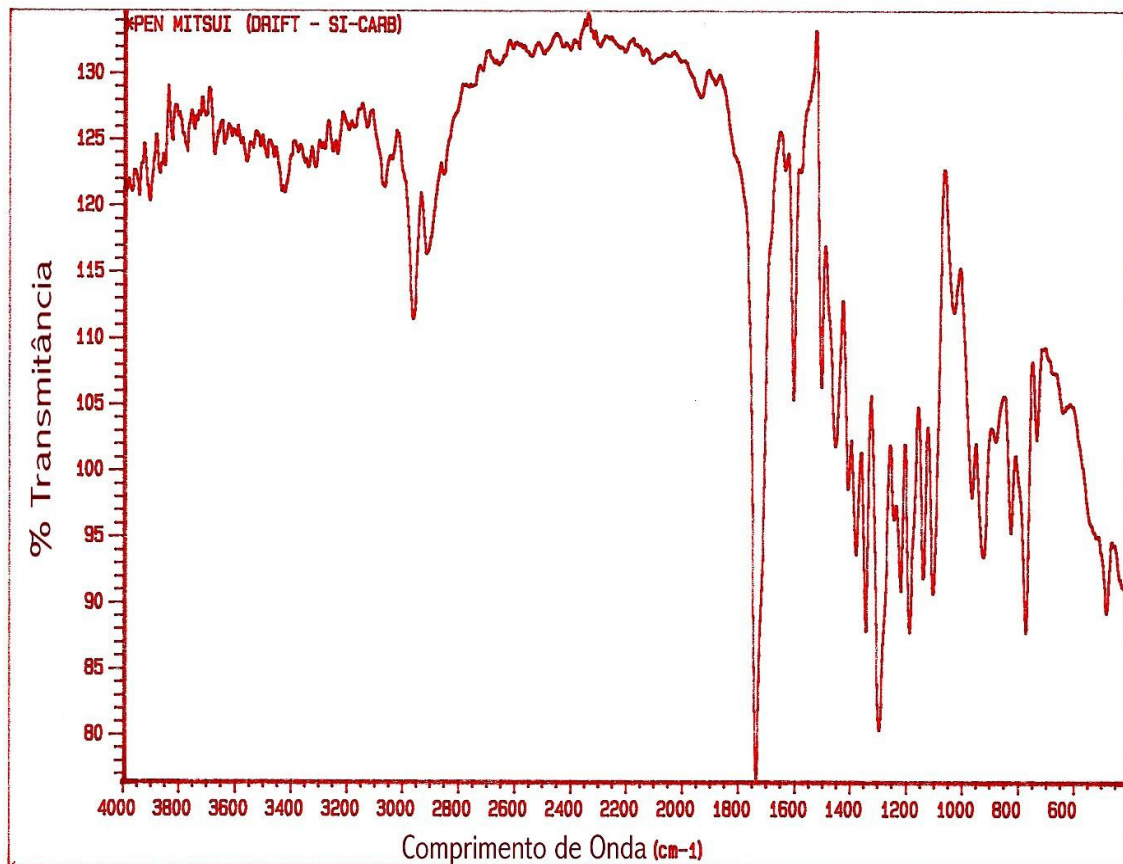


Figura 4.18 Espectro de IV do PEN Mitsui (com tratamento).

As Figuras 4.19, 4.20, 4.21, e 4.22 são correspondentes aos espectros de IV das quatro blendas PET / PEN (85/15), já processadas. Estes espectros estão ilustrados de forma conjunta na Figura 4.23.

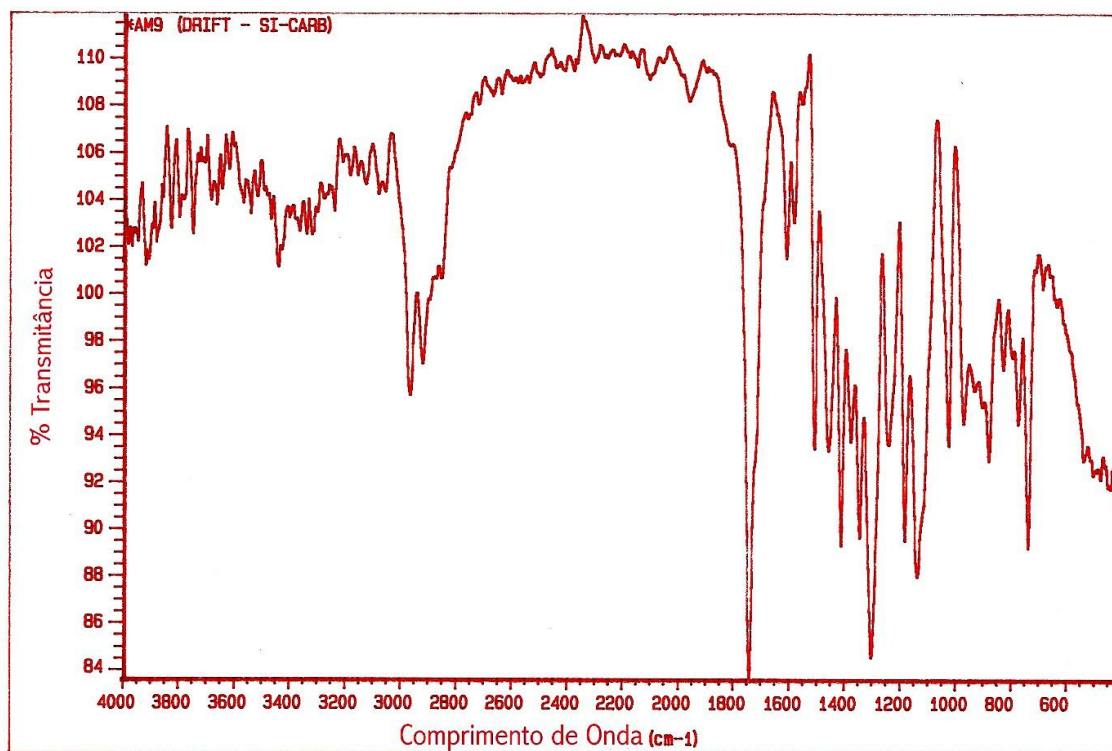


Figura 4.19 Espectro de IV da blenda PET Eastman / PEN Eastman (85/15).

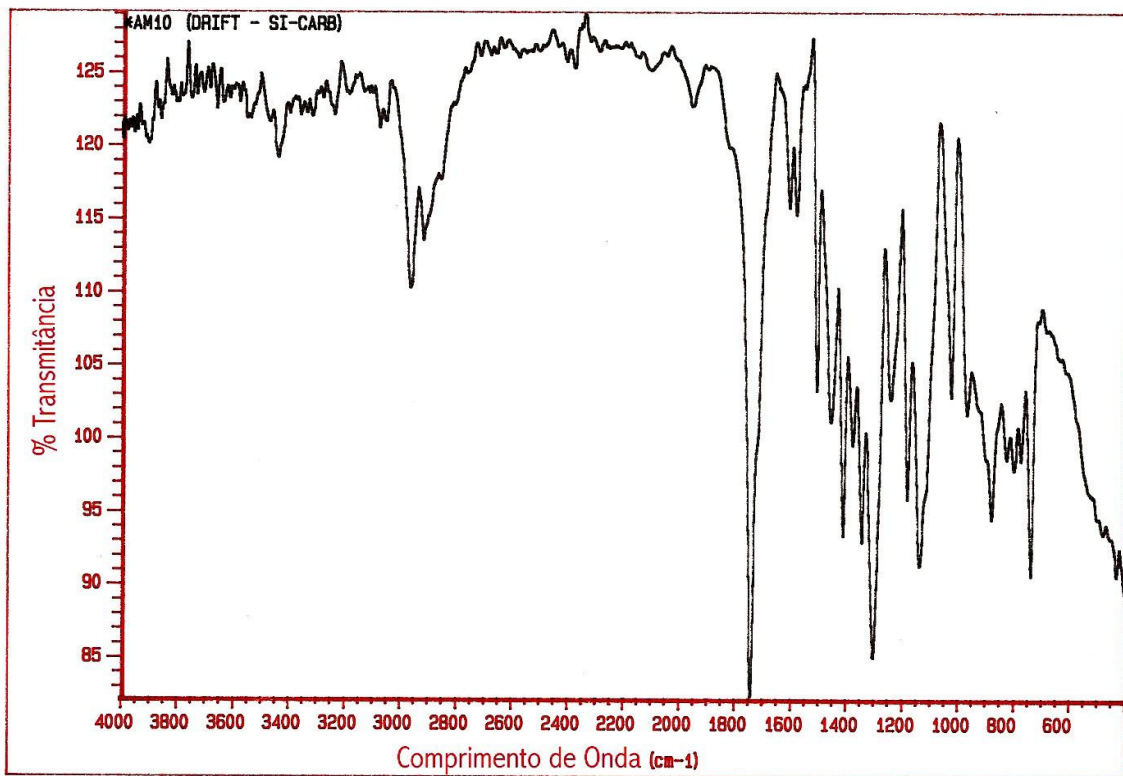


Figura 4.20 Espectro de IV da blenda PET Eastman / PEN Mitsui (85/15).

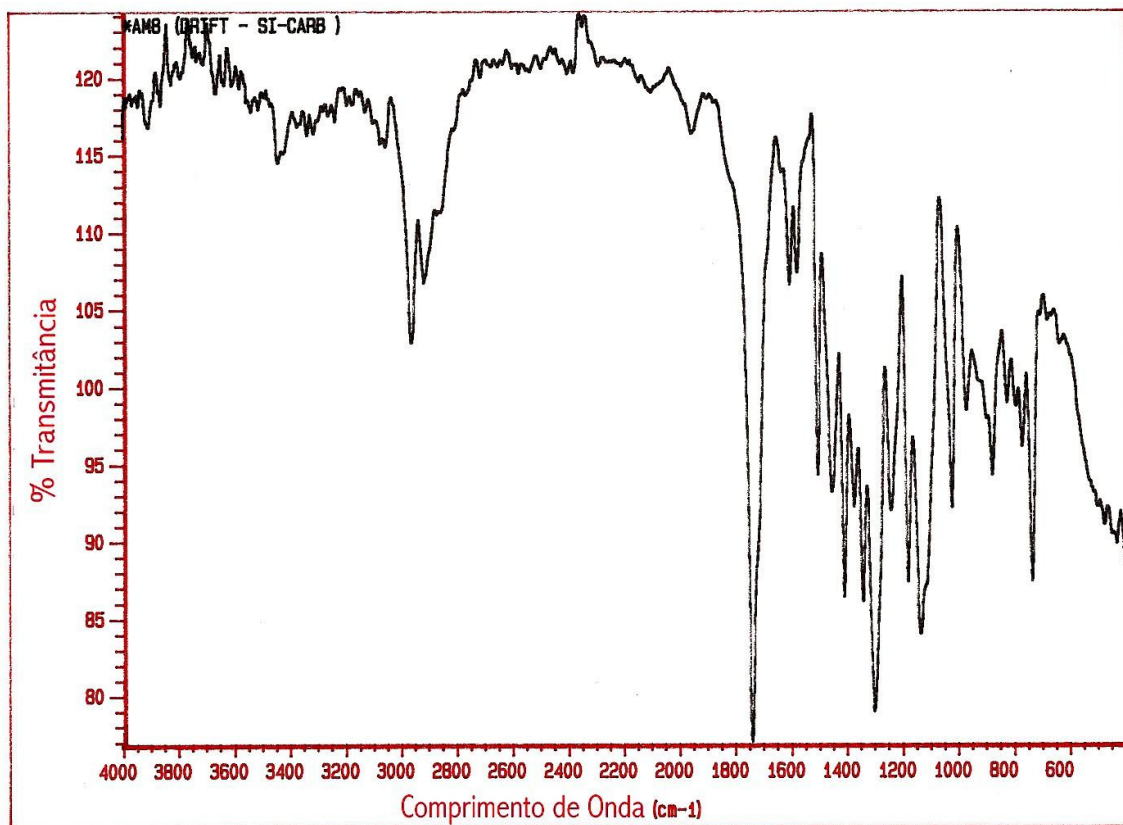


Figura 4.21 Espectro de IV da blenda PET Mitsui / PEN Eastman (85/15).

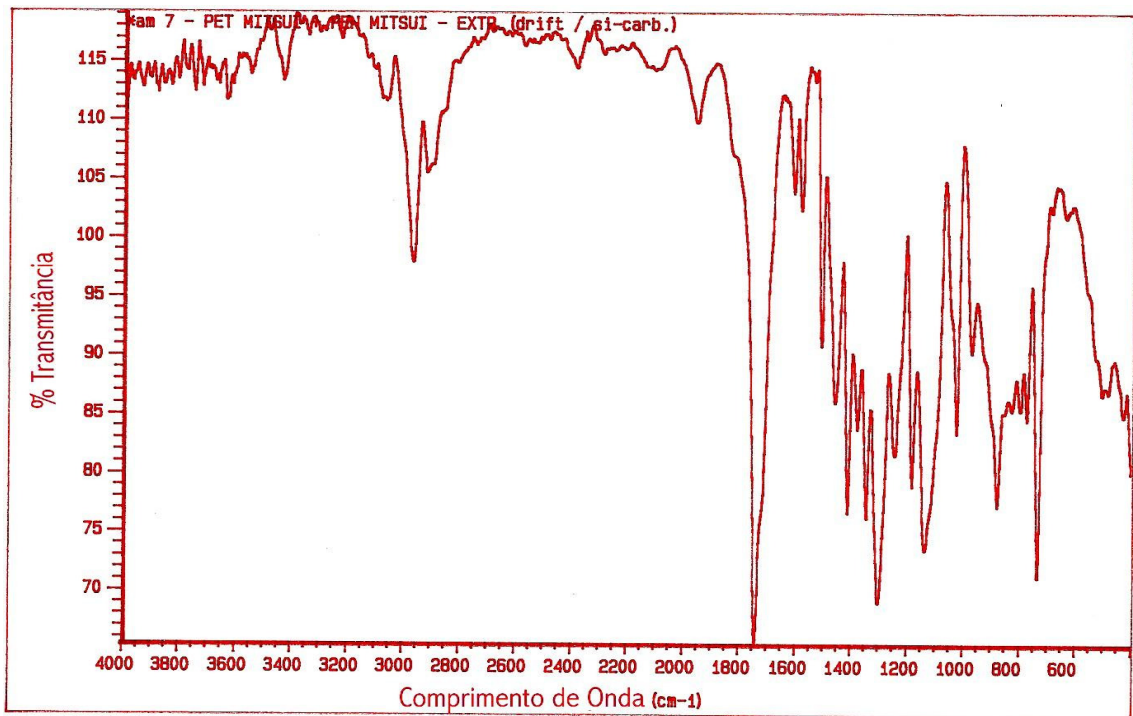


Figura 4.22: Espectro de IV da blenda PET Mitsui / PEN Mitsui (85/15).

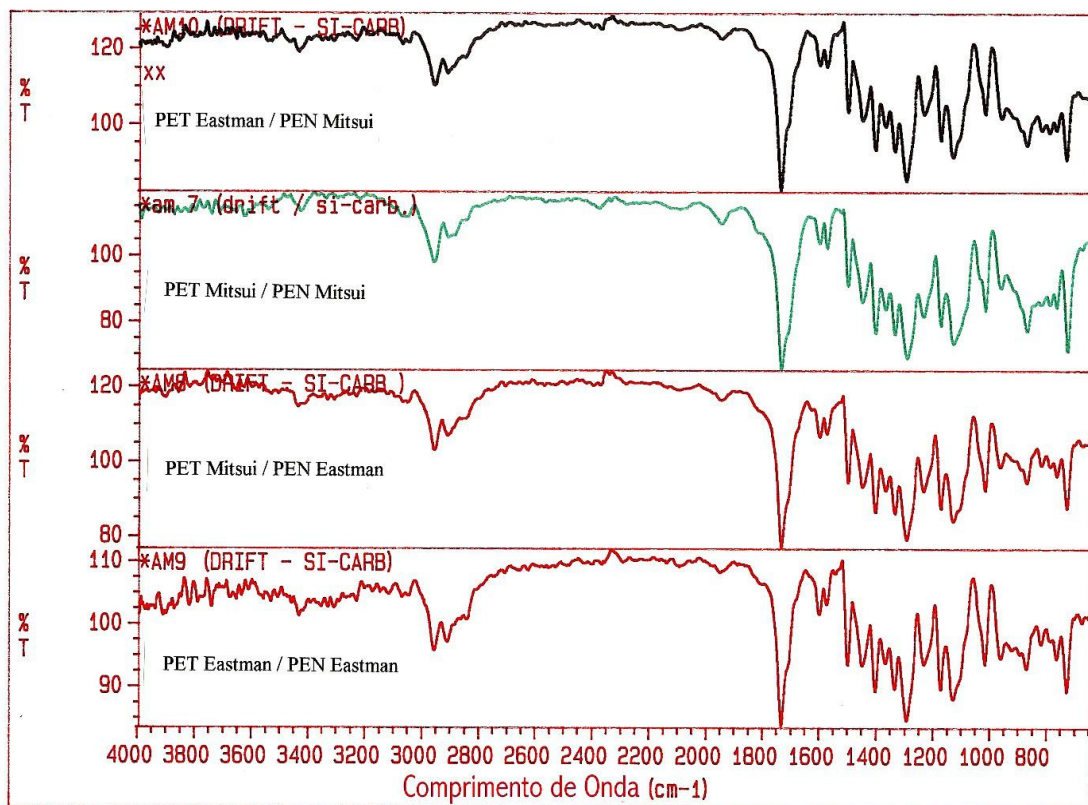


Figura 4.23 Espectros de IV das quatro blendas PET/PEN (85/15).

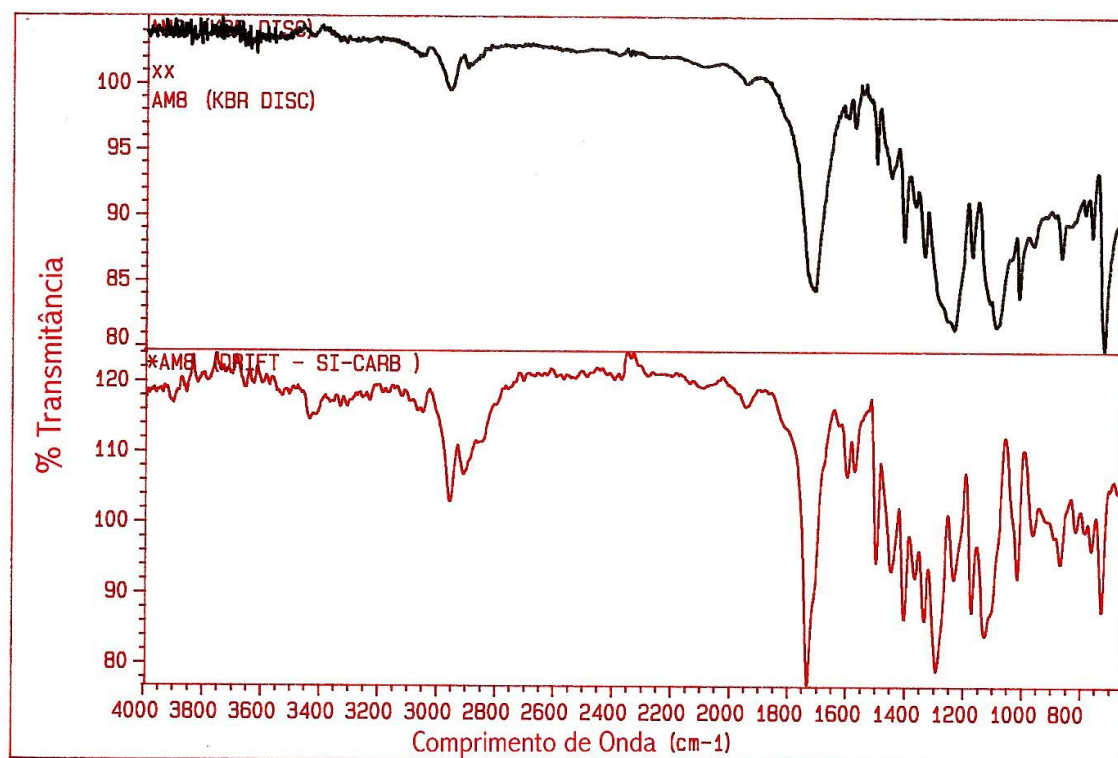


Figura 4.24 Espectros de IV da blenda PET Mitsui/PEN Eastman (85/15): pastilha em KBr (espectro superior) e DRIFT / SiC (espectro inferior).

Nesta fase do trabalho, a técnica de FTIR com DRIFT/SiC foi considerada a mais adequada, isto é, de preparação mais fácil e que fornece espectros bem resolvidos. Esta afirmação pode ser confirmada na Figura 4.24 que compara os espectros de IV da blenda PET Mitsui / PEN Eastman obtidos a partir de pastilha com KBr e com DRIFT/SiC, tendo este último procedimento fornecido um resultado mais satisfatório.

4.2.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 4.25 a 4.36 apresentam as curvas térmicas traçadas para o 1^o aquecimento, 1^o resfriamento e 2^o aquecimento, para os polímeros puros. O Anexo I apresenta as curvas térmicas traçadas para o 1^o aquecimento, 1^o resfriamento e 2^o aquecimento para as blendas.

A Tabela 4.1 lista os valores dos principais parâmetros extraídos das curvas térmicas de DSC.

Tabela 4.1 Principais parâmetros extraídos das curvas térmicas de DSC das resinas, PET e PEN, e das blendas PET/PEN (85/15).

AMOSTRA	Tg (°C)	Tg (°C)	Tm (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)
	1º Aquec.	2º Aquec.	1º Aquec.	2º Aquec.	1º Resfr.
PET Eastman	75,2	72,8	245,2	250,2	170,0
PET Mitsui	71,9	81,1	245,1 ^a	253,4	174,3
PEN Eastman	120,3	118,4	252,7 ^b	264,8	191,1
PEN Mitsui	114,8	107,5	–	252,0	indefinida
PET Eastman/PEN Eastman	108,8	102,7	251,7	240,2	170,7
PET Eastman/PEN Mitsui	91,6	95,9	247,6	240,5	165,3
PET Mitsui/PEN Eastman	107,5	85,5	255,7	243,7	179,1
PET Mitsui/PEN Mitsui	112,4	87,5	251,5	244,5	177,6

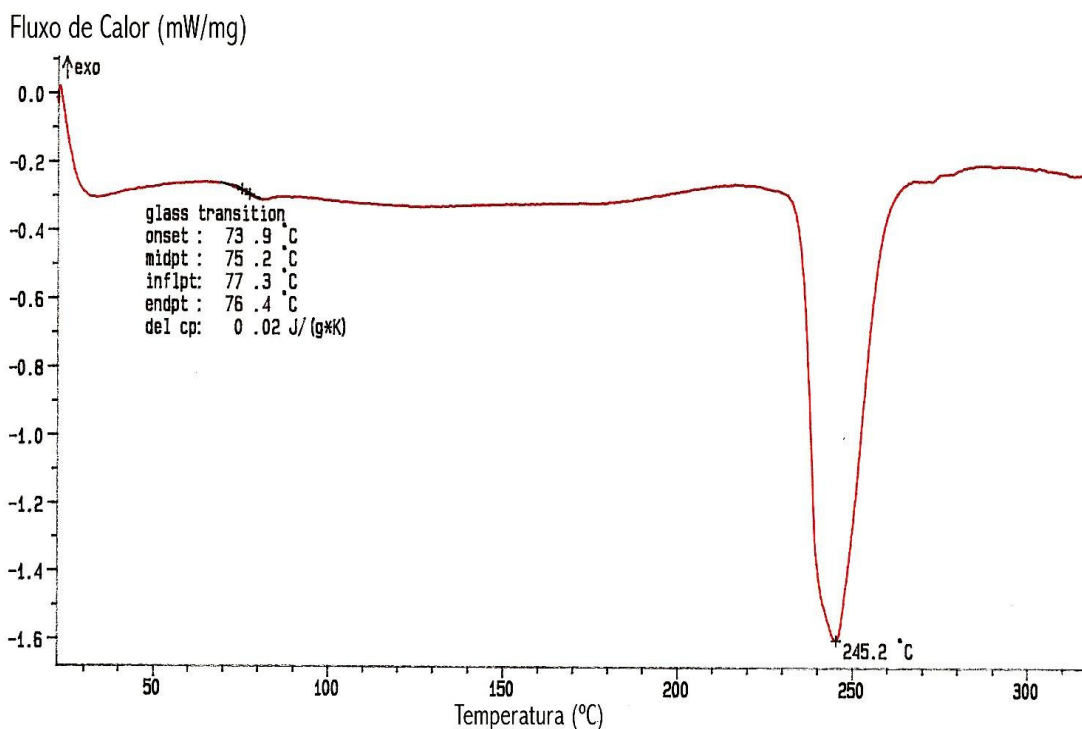


Figura 4.25 Curva térmica de DSC do PET Eastman (1º aquecimento).

Fluxo de Calor (mW/mg)

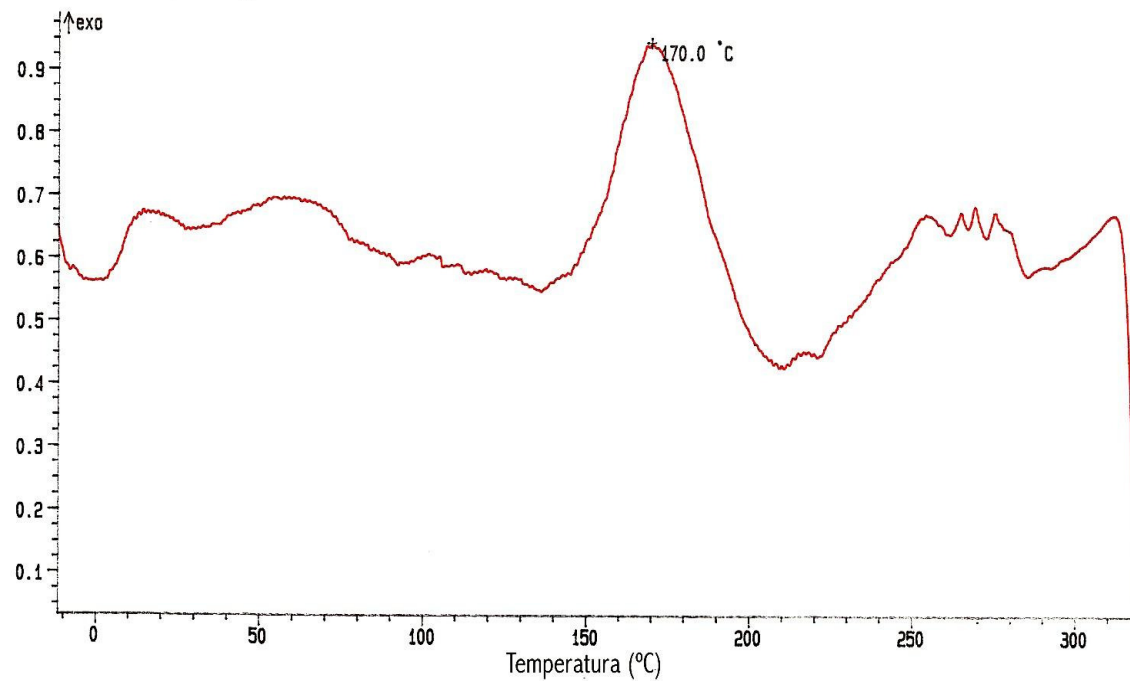


Figura 4.26 Curva térmica de DSC do PET Eastman (1^o resfriamento).

Fluxo de Calor (mW/mg)

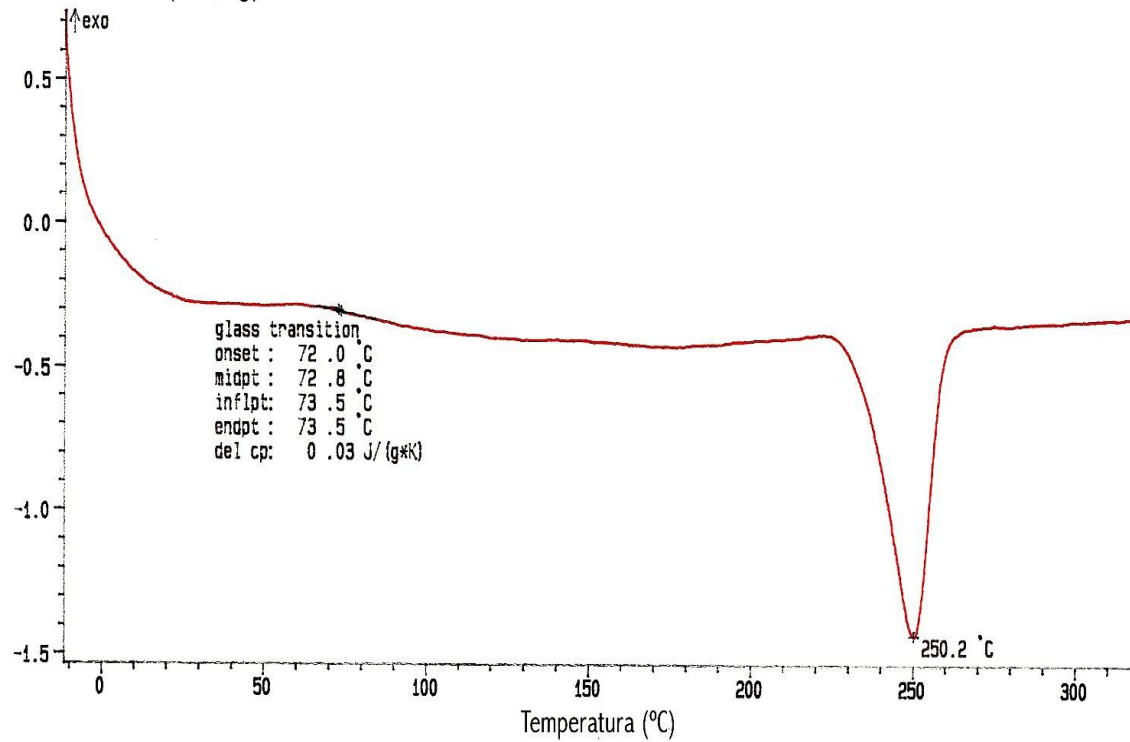


Figura 4.27 Curva térmica de DSC do PET Eastman (2^o aquecimento).

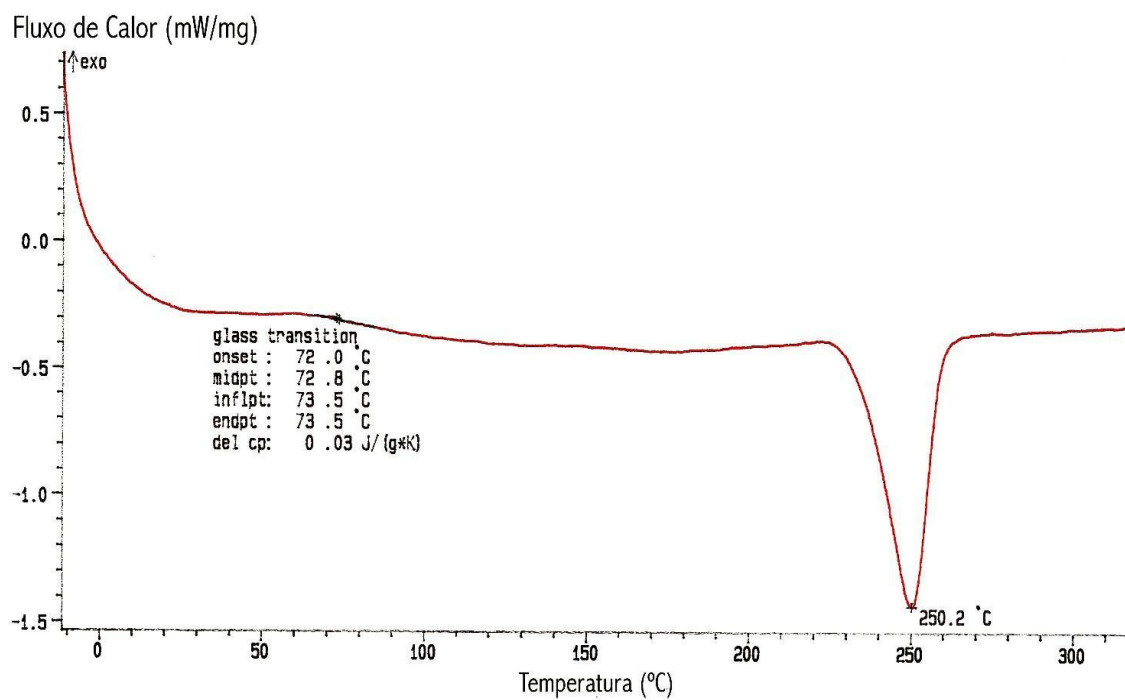


Figura 4.28 Curva térmica de DSC do PET Mitsui (1^o aquecimento).

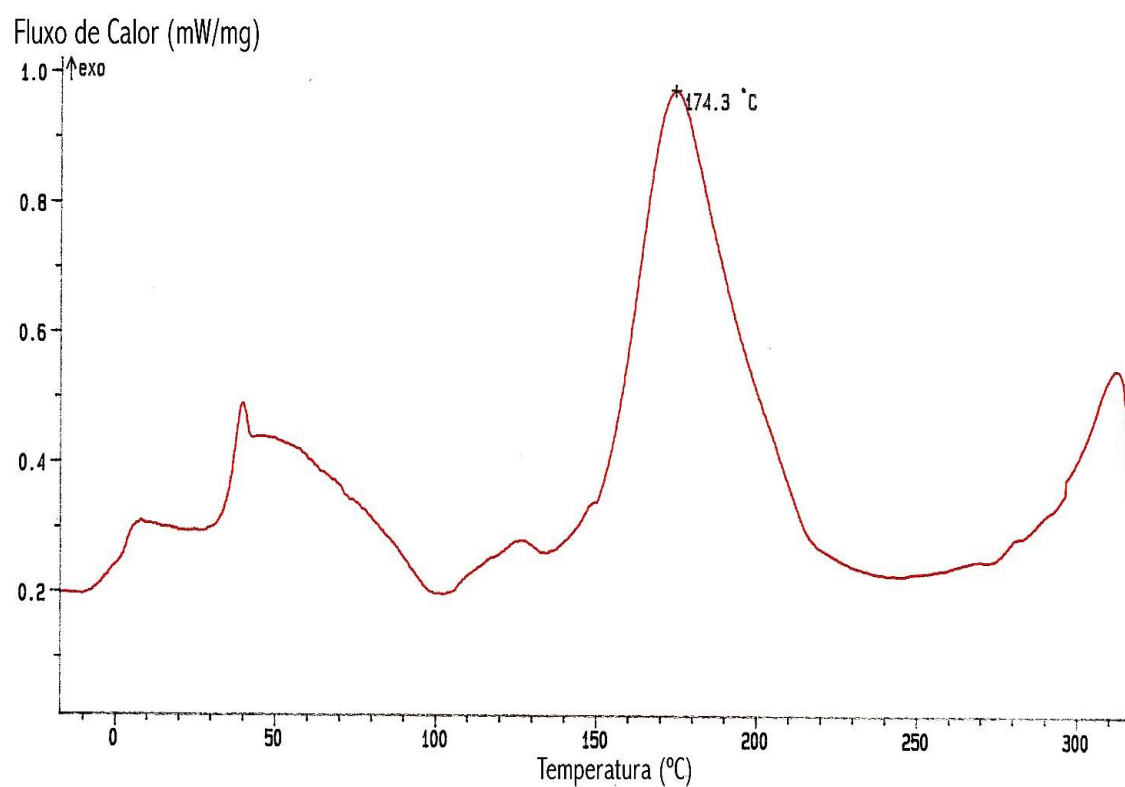


Figura 4.29 Curva térmica de DSC do PET Mitsui (1^o resfriamento).

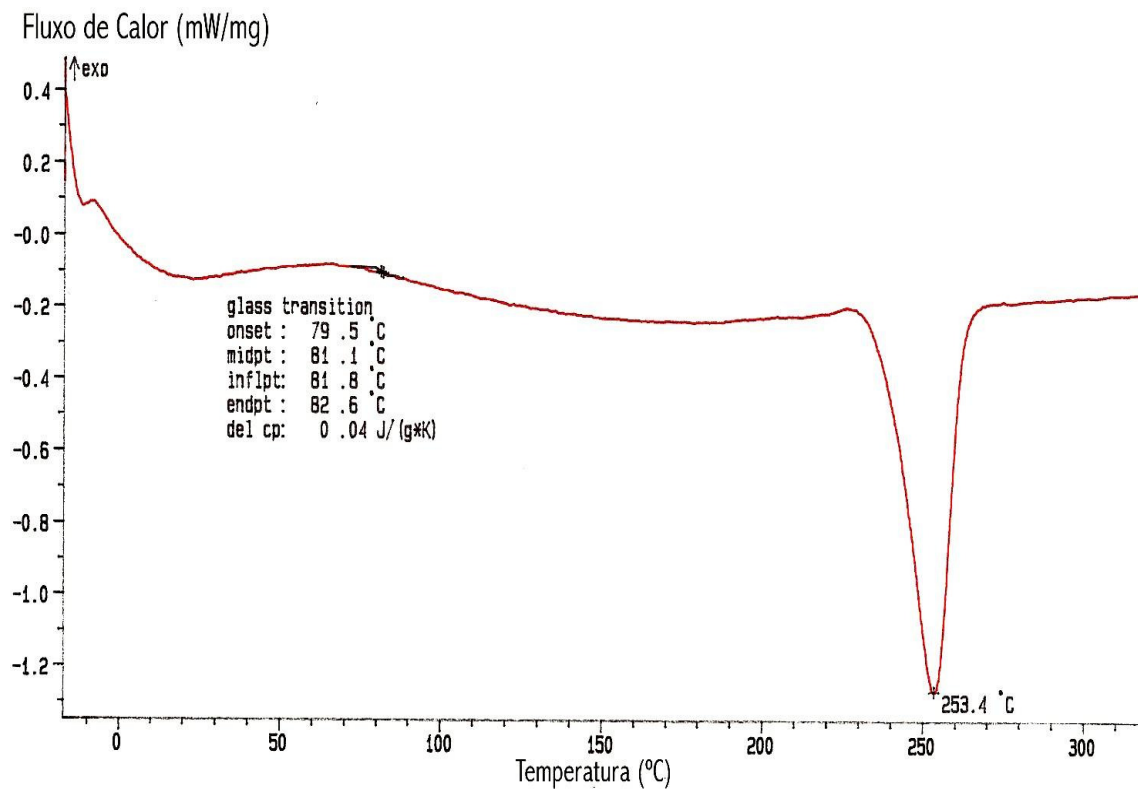


Figura 4.30 Curva térmica de DSC do PET Mitsui (2^o aquecimento).

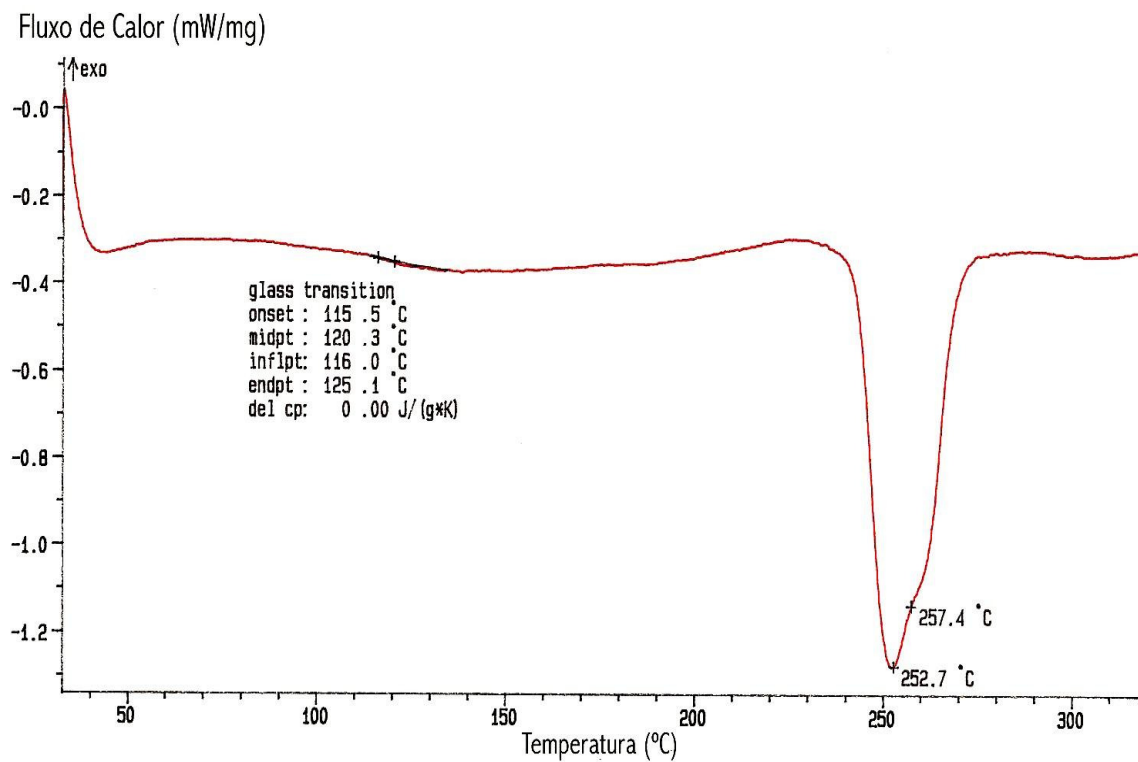


Figura 4.31 Curva térmica de DSC do PEN Eastman (1^o aquecimento).

Fluxo de Calor (mW/mg)

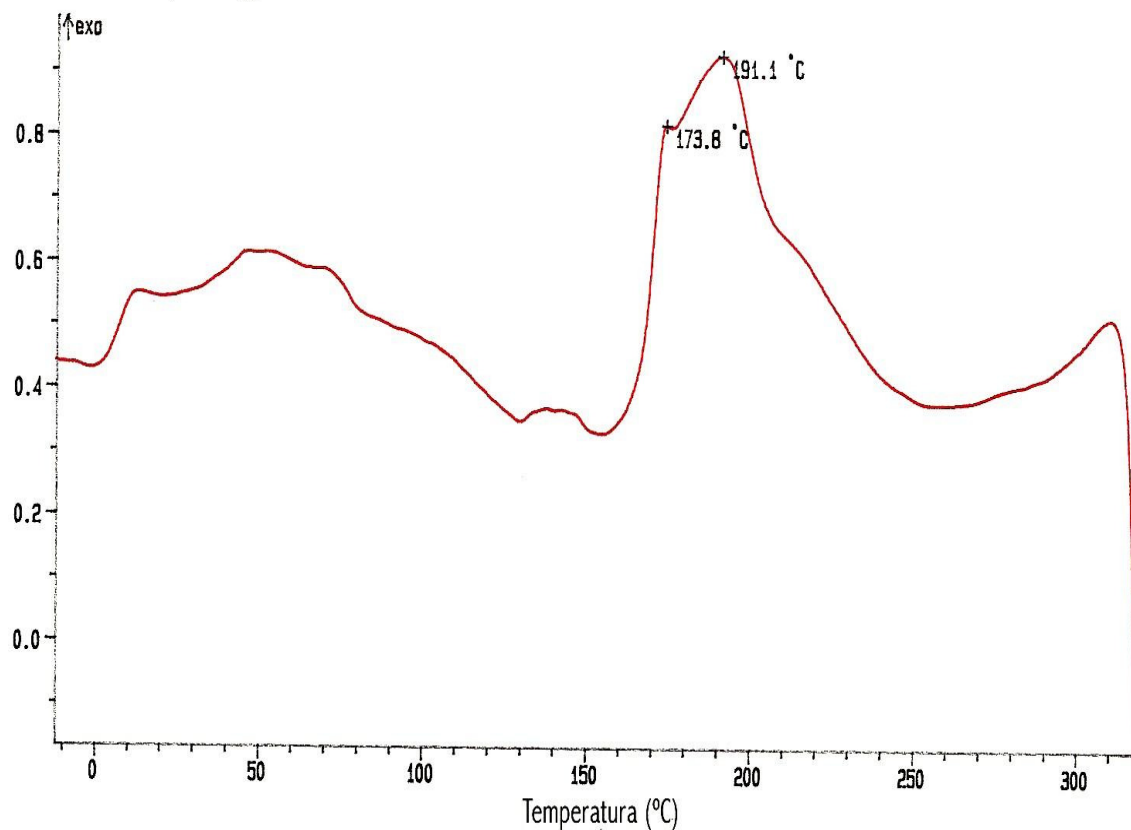


Figura 4.32 Curva térmica de DSC do PEN Eastman (1^o resfriamento).

Fluxo de Calor (mW/mg)

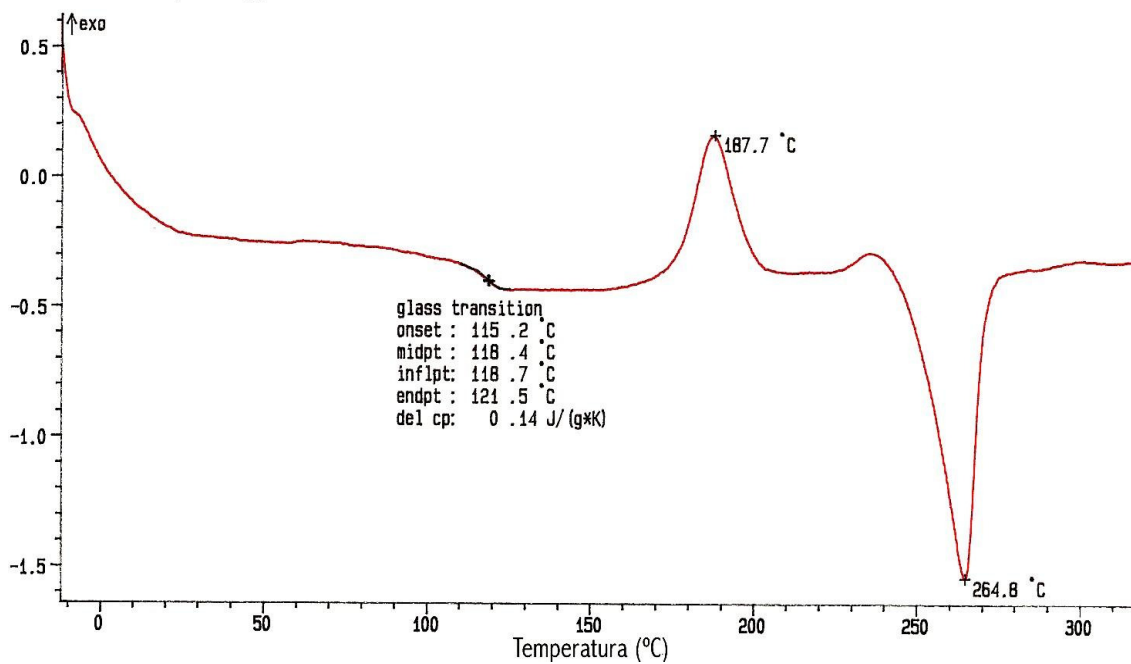


Figura 4.33 Curva térmica de DSC do PEN Eastman (2^o aquecimento).

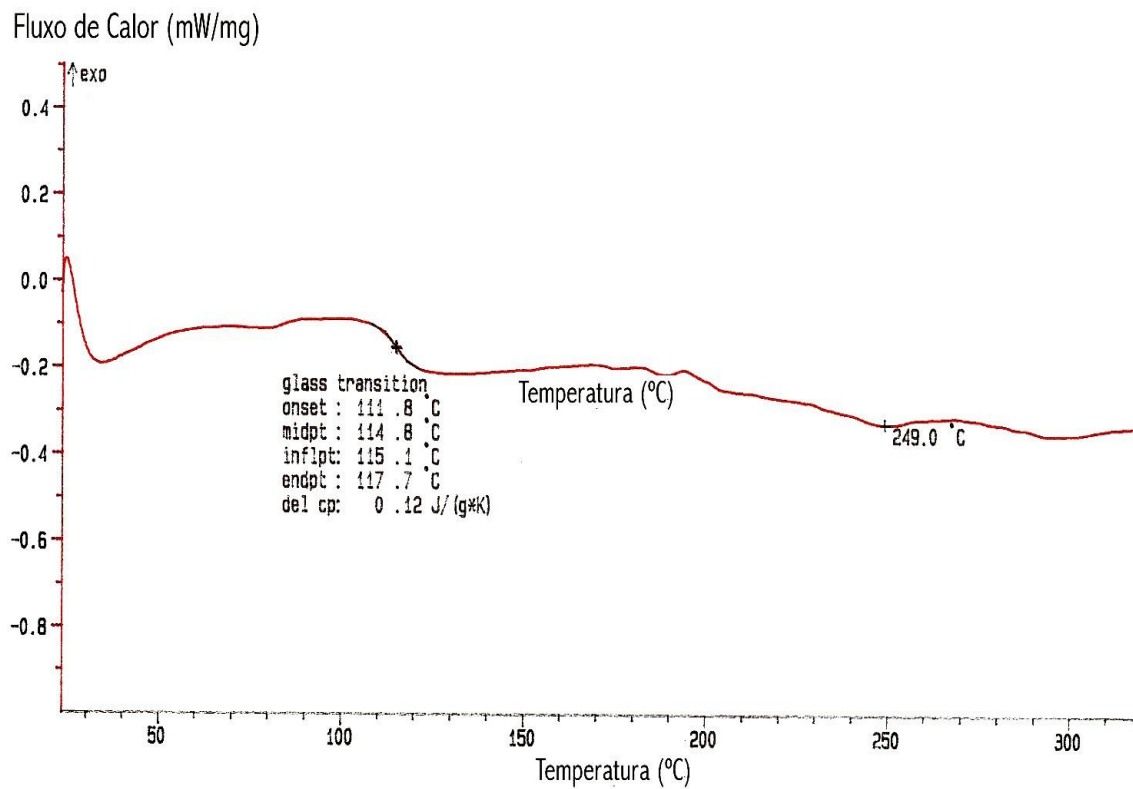


Figura 4.34 Curva térmica de DSC do PEN Mitsui (1^o aquecimento).

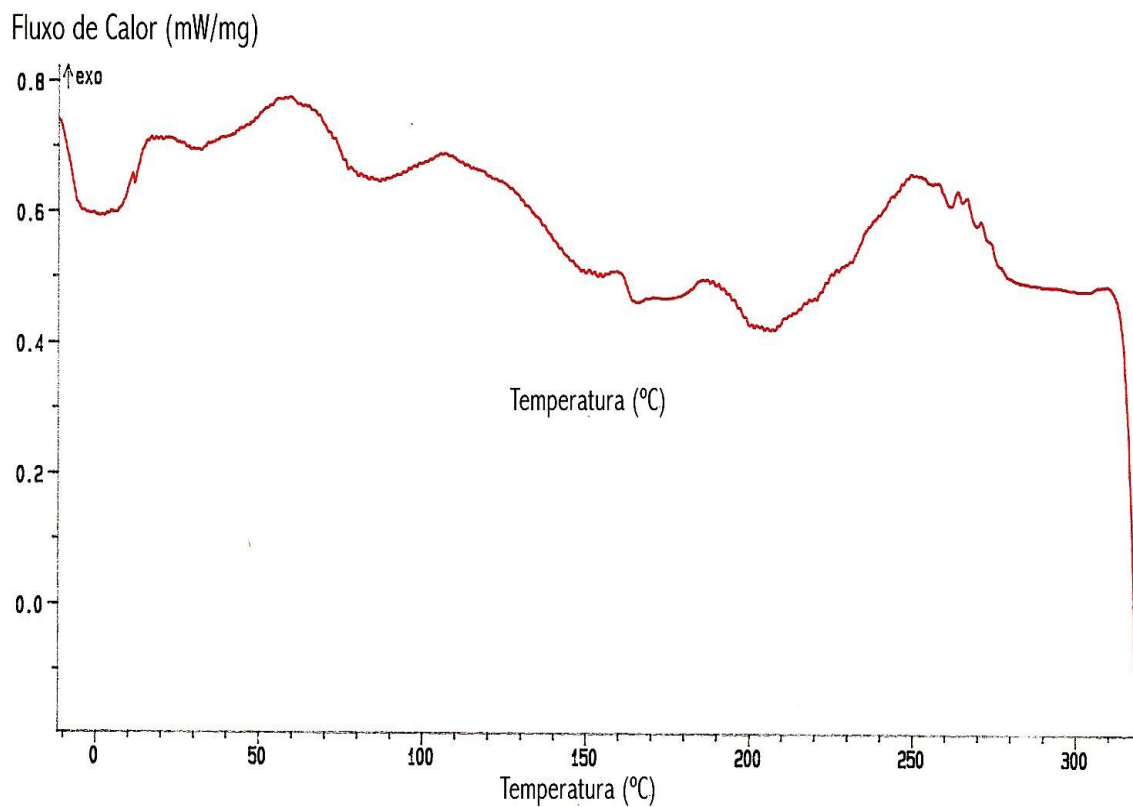


Figura 4.35 Curva térmica de DSC do PEN Mitsui (1^o resfriamento).

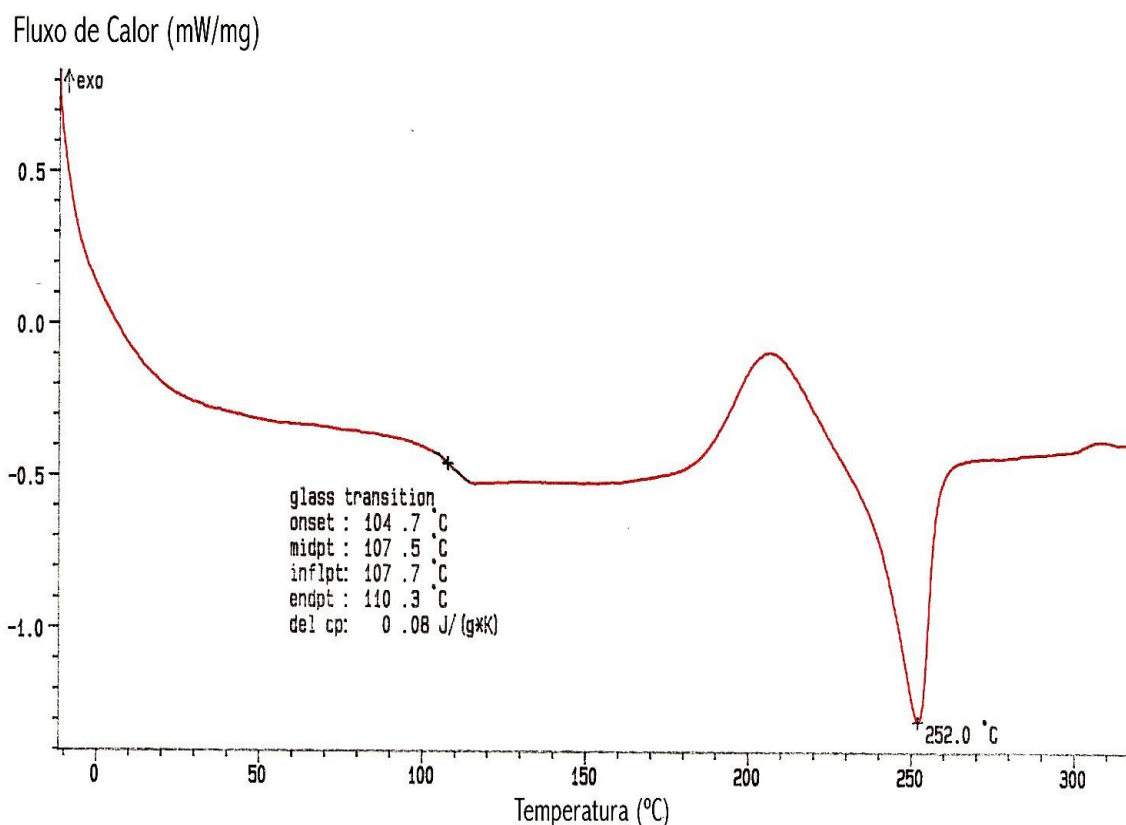


Figura 4.36 Curva térmica de DSC do PEN Mitsui (2^o aquecimento).

Analisando-se as curvas térmicas das resinas puras como também de todas as blendas, observou-se que a blenda PET/PEN (85/15) não é totalmente imiscível, pois não apresentou duas temperaturas de transição vítrea (T_g) e duas temperaturas de fusão (T_m) bem definidas e idênticas aos polímeros puros. Foi observado também que somente ocorreu uma T_m , bem definida, em todos os pares de blendas.

Em quase todos os casos, o pico de cristalização no resfriamento é bem definido e este ocorreu em estreita faixa de temperatura, indicativos de cristais mais uniformes.

No segundo aquecimento das resinas PET e das blendas PET/PEN não ocorreu cristalização (ausência de pico exotérmico), comprovando que essa cristalização no resfriamento foi efetiva.

Nas curvas térmicas de DSC do PEN Eastman e PEN Mitsui, durante o segundo aquecimento, ocorreram picos exotérmicos, indicativos de cristalização. Supõe-se que durante o resfriamento, não houve a cristalização

completa das resinas PEN e esta só foi concluída no segundo aquecimento, comprovando que o PEN cristaliza mais lentamente do que o PET.

A técnica de DSC mostrou que as Tg das blendas apresentaram valores entre as Tg das resinas puras. Este é um indicativo de que ocorre um certo grau de transesterificação entre o PET e o PEN. Não se pode concluir o mesmo com base na Tm.

Em todas as blendas, durante o primeiro aquecimento, ocorreu um pico endotérmico na faixa de temperatura de 168°C a 173°C.

Supõe-se que ocorreu relaxação de tensões durante este aquecimento e que estas tensões foram geradas durante o processo de extrusão das blendas, uma vez que nenhum dos polímeros puros apresentou tal comportamento.

No segundo aquecimento, o pico endotérmico não foi registrado.

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada desde 50°C até 700°C, ou seja, até a obtenção do resíduo.

As Figuras 4.37 a 4.48 apresentam as curvas térmicas de TGA e a Tabela 4.2 fornece os valores da temperatura de início de composição (T_{id}) e da temperatura final de decomposição (T_{fd}) – menos de 10% em peso, para todas as amostras.

No estudo das quatro blendas PET/PEN foram analisadas duas condições: blendas apenas misturadas e blendas já processadas.

Tabela 4.2 Temperatura de início de decomposição (T_{id}) e Temperatura final de decomposição (T_{fd}), para as resinas, PET e PEN, e blendas PET/PEN (85/15).

AMOSTRAS	T_{id} (°C)	T_{fd} (°C)
PET Eastman – PET E	413.3	466.6
PET Mitsui – PET M	400.0	460.0
PEN Eastman – PEN E	423.3	475.0
PEN Mitsui – PEN M	423.3	475.0
PET E / PEN E - Misturada	413.3	465.0
PET E / PEN M - Misturada	411.6	463.3
PET M / PEN E -Misturada	400.0	460.0
PET M/ PEN M – Misturada	423.3	475.0
PET E/ PEN E - Processada	420.0	463.3
PET E/ PEN M - Processada	420.0	465.0
PET M/ PEN E - Processada	415.0	466.6
PET M / PEN M - Processada	410.0	466.6

A partir da análise dos dados das curvas térmicas de TGA pode-se dizer observar que:

- 1 - Entre os 2 tipos de PET, o PET Eastman apresenta uma temperatura de início de decomposição (T_{id}) superior, em torno de 13°C.
- 2 - Ambos os tipos de PEN apresentaram a mesma T_{id} , ou seja, para estas resinas PEN a procedência não interferiu na estabilidade térmica via TGA.
- 3 - Comparando-se as resinas PET com as resinas PEN, estas últimas apresentaram T_{id} superiores de 10°C (em comparação ao PET Eastman) e de 20°C (quanto ao PET Mitsui). Isto implica que quando submetidos a um aquecimento, o PEN somente começará a se decompor a uma temperatura superior àquela em que o PET começa a sua decomposição.

- 4 - As blendas com PET Mitsui, apenas misturadas, apresentaram uma diferença significativa na T_{id} , ou seja, a blenda com PET Mitsui / PEN Mitsui tem um valor de T_{id} 23°C maior do que a blenda com PEN Eastman.
- 5 - Quanto às blendas com PET Eastman, apenas misturadas, entre elas houve uma pequena variação de estabilidade térmica.
- 6 - Nas blendas com PEN Mitsui, apenas misturadas, a blenda com PET Mitsui apresentou uma T_{id} 12°C superior ao valor obtido para a blenda com PET Eastman.
- 7 - Nas blendas com PEN Eastman, apenas misturadas, a blenda com o PET Eastman apresentou uma T_{id} maior em 13°C.
- 8 - Analisando as observações anteriores (4, 5, 6 e 7) nota-se que em todos os casos os melhores desempenhos foram obtidos quando as resinas PET e as resinas PEN têm a mesma procedência.
- 9 - As blendas com PET Mitsui processadas não apresentaram diferenças na T_{id} , como também as blendas com PET Eastman processadas, ou seja, para o mesmo tipo de PET a variação no tipo de PEN não causou alteração na estabilidade térmica da blenda. Entre os dois tipos de PET, as blendas com o PET Eastman mostraram uma T_{id} 5°C superior ao valor fornecido pelas blendas com PET Mitsui.
- 10 - Comparando-se as blendas, apenas misturadas e processadas, observou-se que apenas para a blenda PET Mitsui / PEN Mitsui, ocorreu uma pequena diminuição na T_{id} , enquanto que para todas as outras blendas, o processamento causou um pequeno aumento na T_{id} .
- 11 - Com relação à temperatura final de decomposição (T_{fd}), entre os 2 tipos de PET há uma pequena variação, enquanto que para os dois tipos de PEN não há variação, o que também ocorreu para a T_{id} .
- 12 - Para as blendas misturadas: a blenda PET Mitsui / PEN Mitsui apresentou T_{fd} 15°C superior ao valor obtido com a blenda PET Mitsui / PEN Eastman; as blendas com PET Eastman mostraram uma pequena variação em T_{fd} .

- 13 - O processamento quase não alterou a temperatura final de decomposição para todas as blendas, com exceção da blenda PET Mitsui / PEN Mitsui, a qual teve uma pequena diminuição na T_{id} .
- 14 - Entre as 4 blendas processadas não houve variação na T_{fd} , sendo que este valor é aproximadamente 465°C.
- 15 - De um modo geral, as pequenas diferenças que as blendas apenas misturadas apresentavam entre si, desapareceram com o processamento, sendo que há um pequeno aumento na T_{id} . Este fato pode ser um forte indício de que com o processamento ocorreu alguma reação entre as cadeias poliméricas, provocando um aumento na temperatura em que há o início da decomposição térmica das blendas.

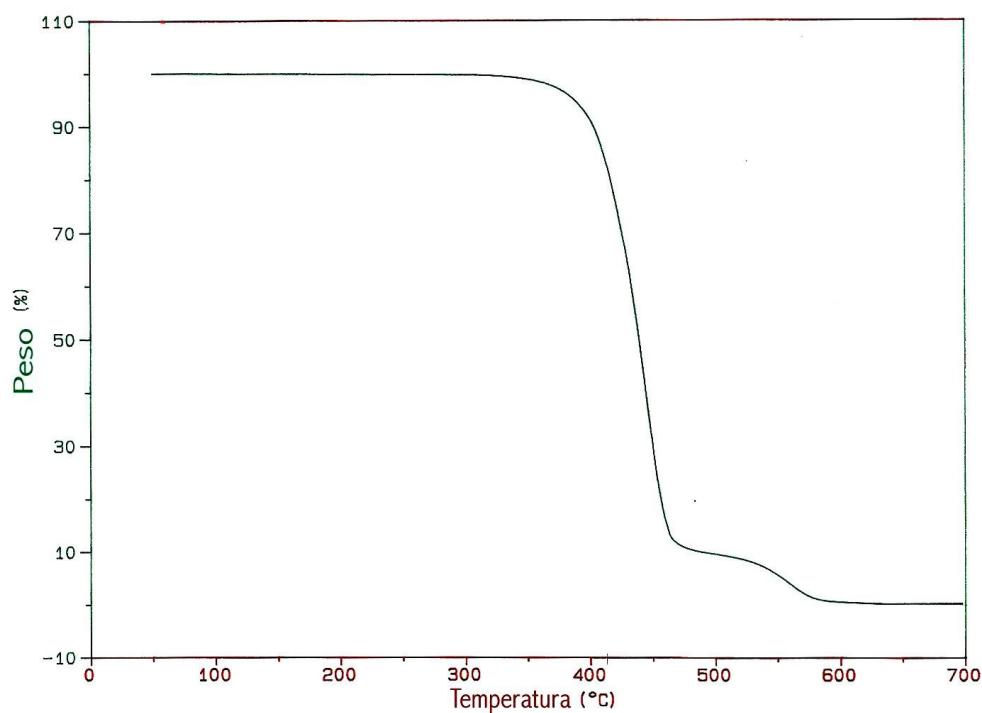


Figura 4.37 Curva termogravimétrica do PET Eastman – PET E.

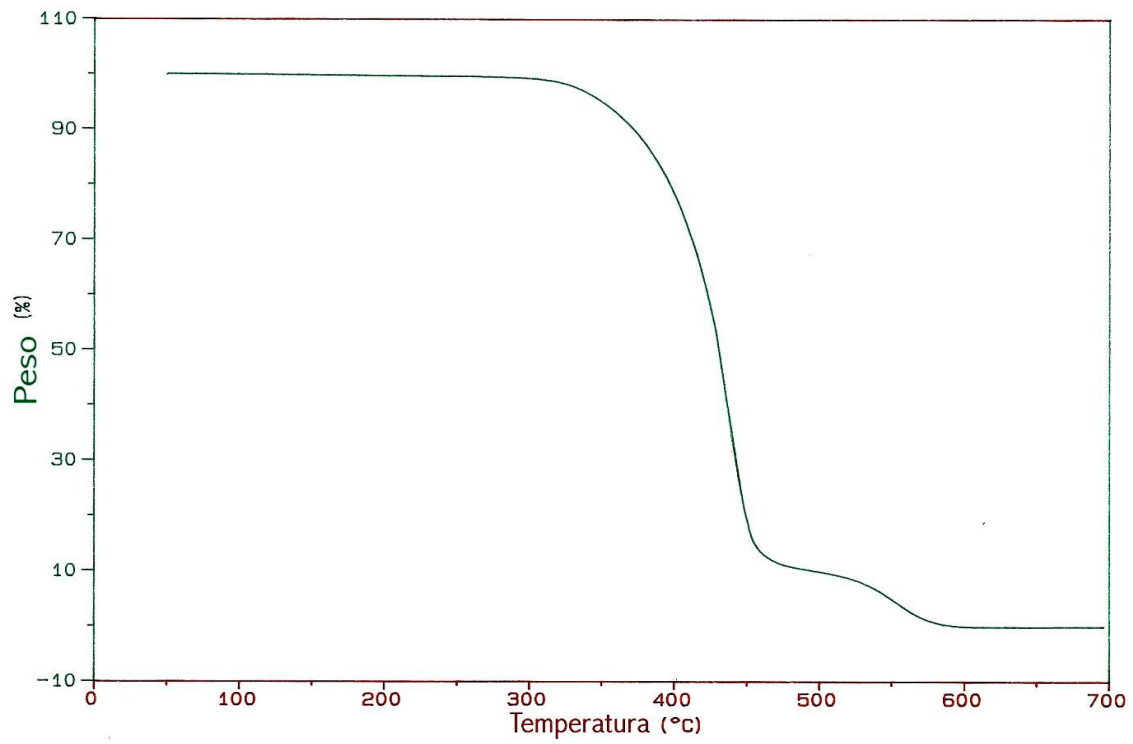


Figura 4.38: Curva termogravimétrica do PET Mitsui – PET M.

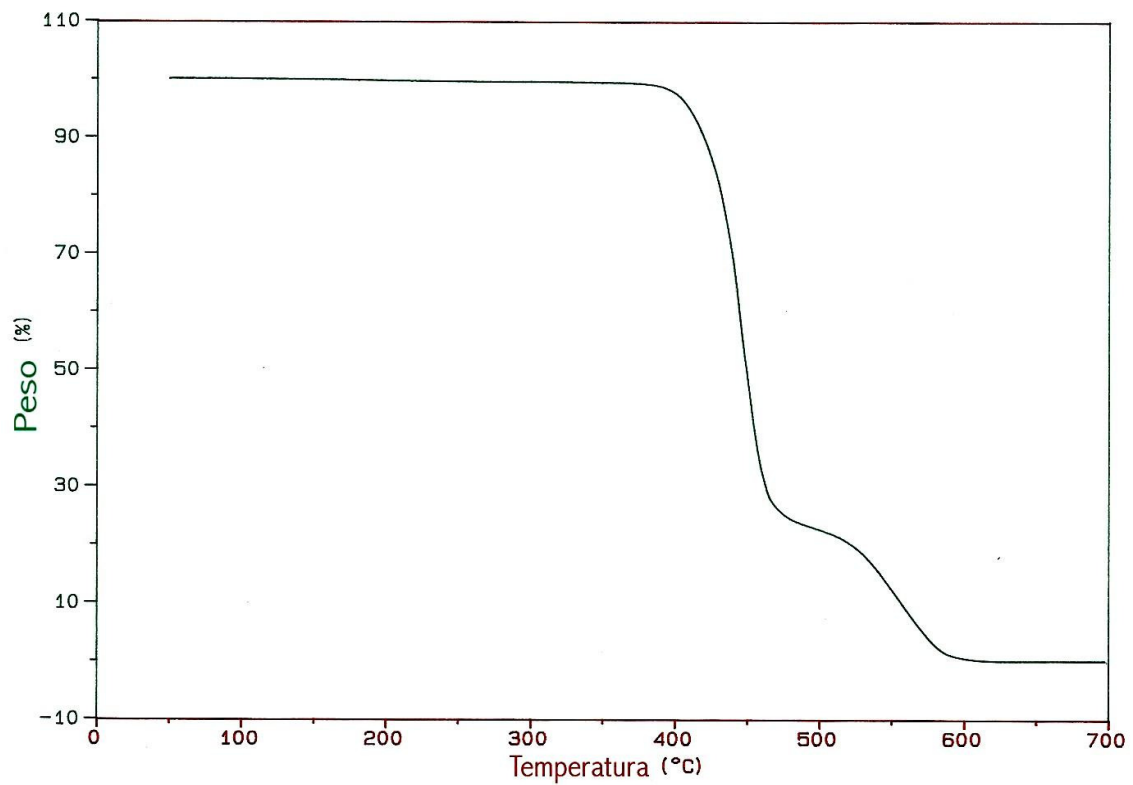


Figura 4.39 Curva termogravimétrica do PEN Eastman – PEN E.

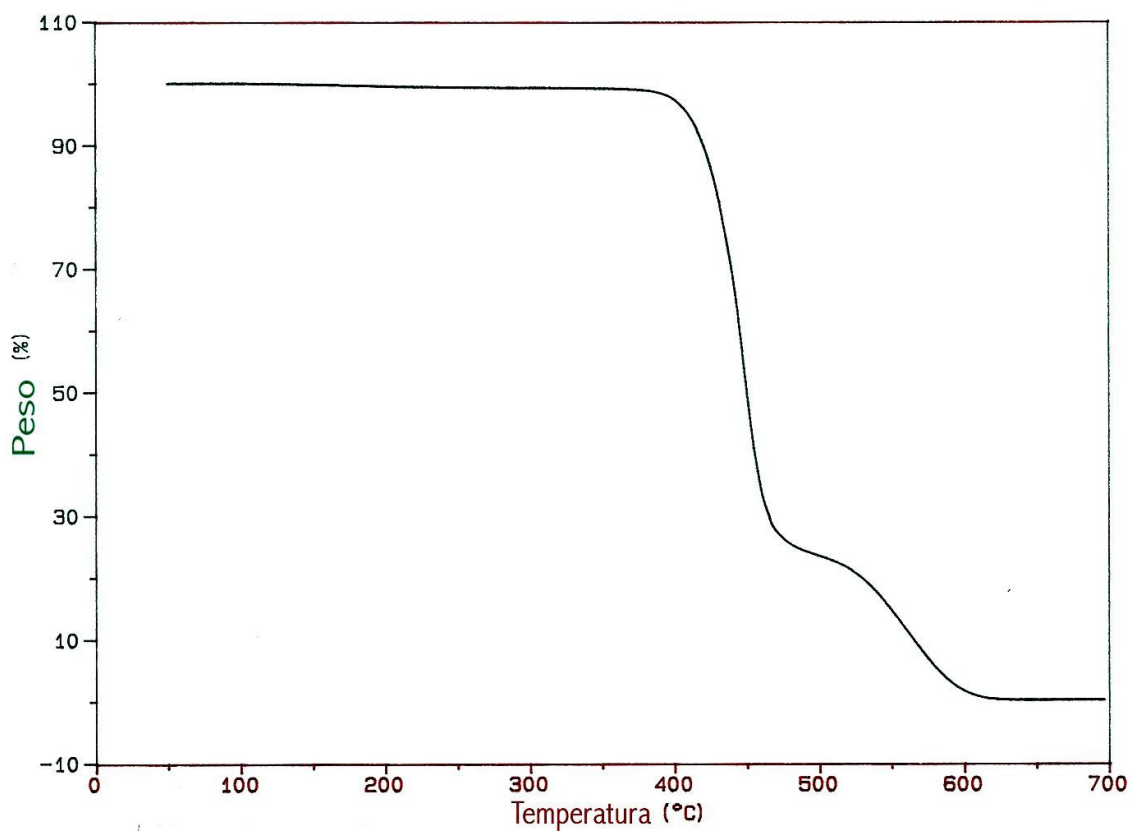


Figura 4.40 Curva termogravimétrica do PEN Mitsui – PEN M.

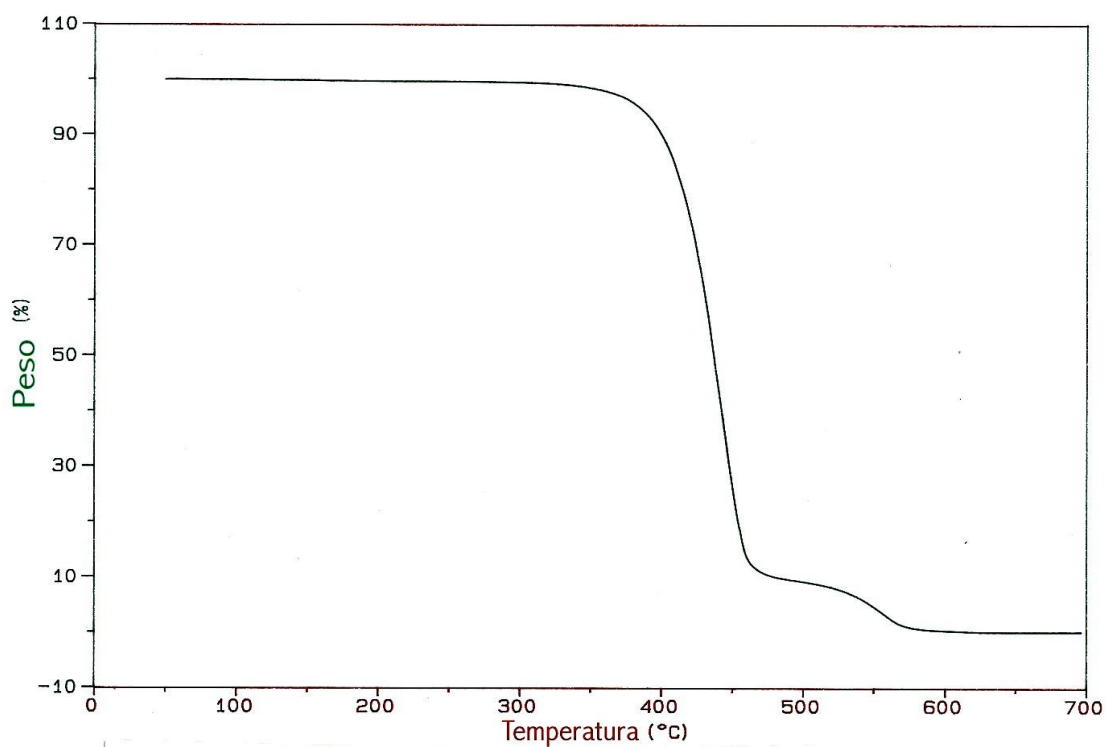


Figura 4.41 Curva termogravimétrica do PET E / PEN E (misturada).

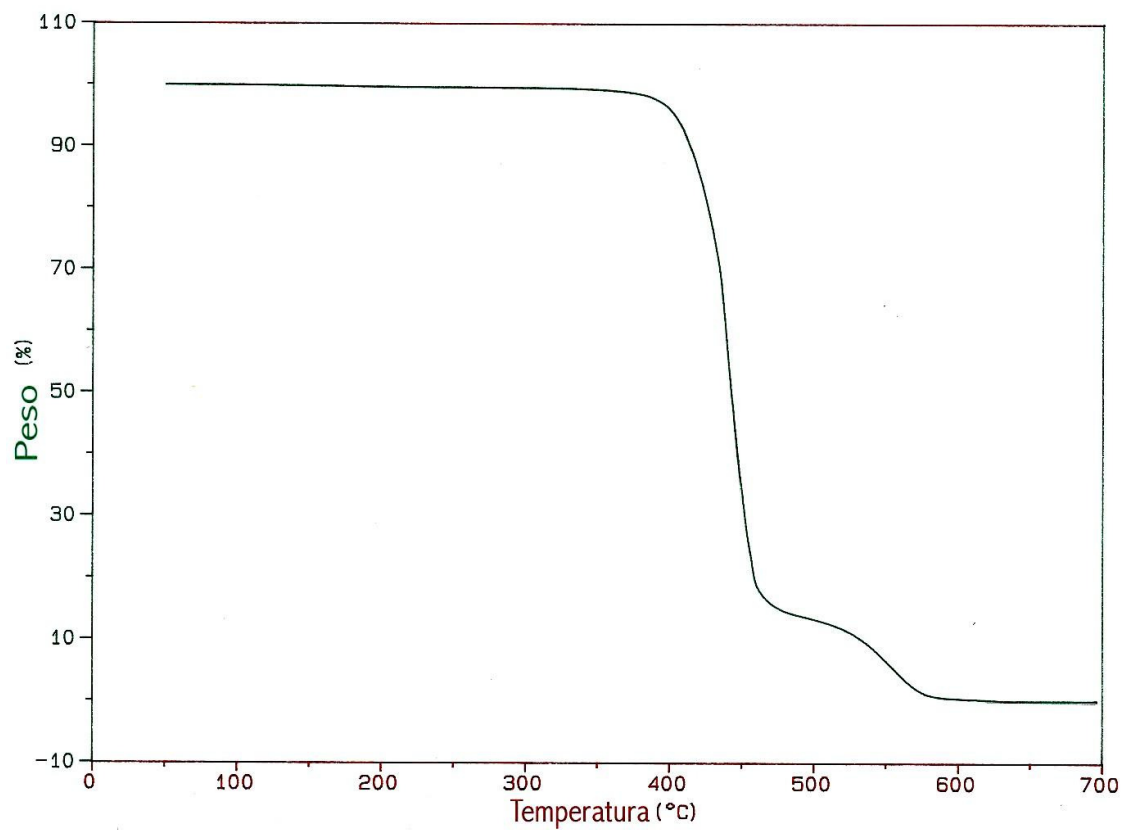


Figura 4.42 Curva termogravimétrica do PET E/ PEN E (processada).

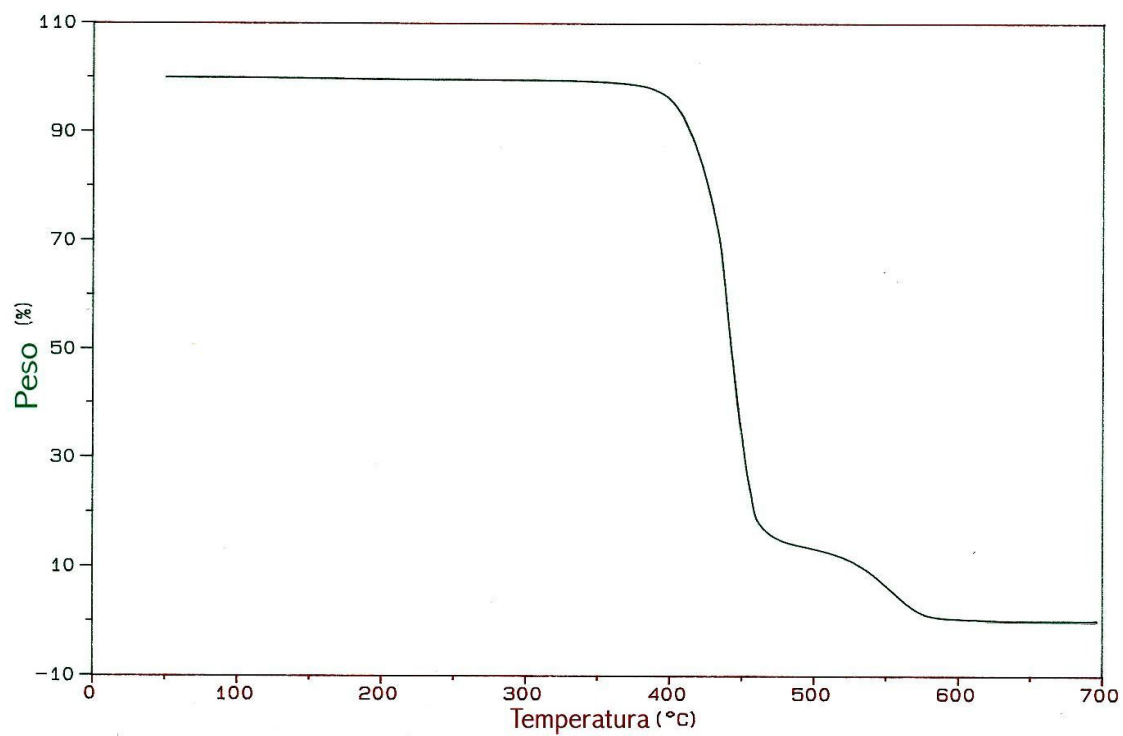


Figura 4.43 Curva termogravimétrica do PET E / PEN M (misturada).

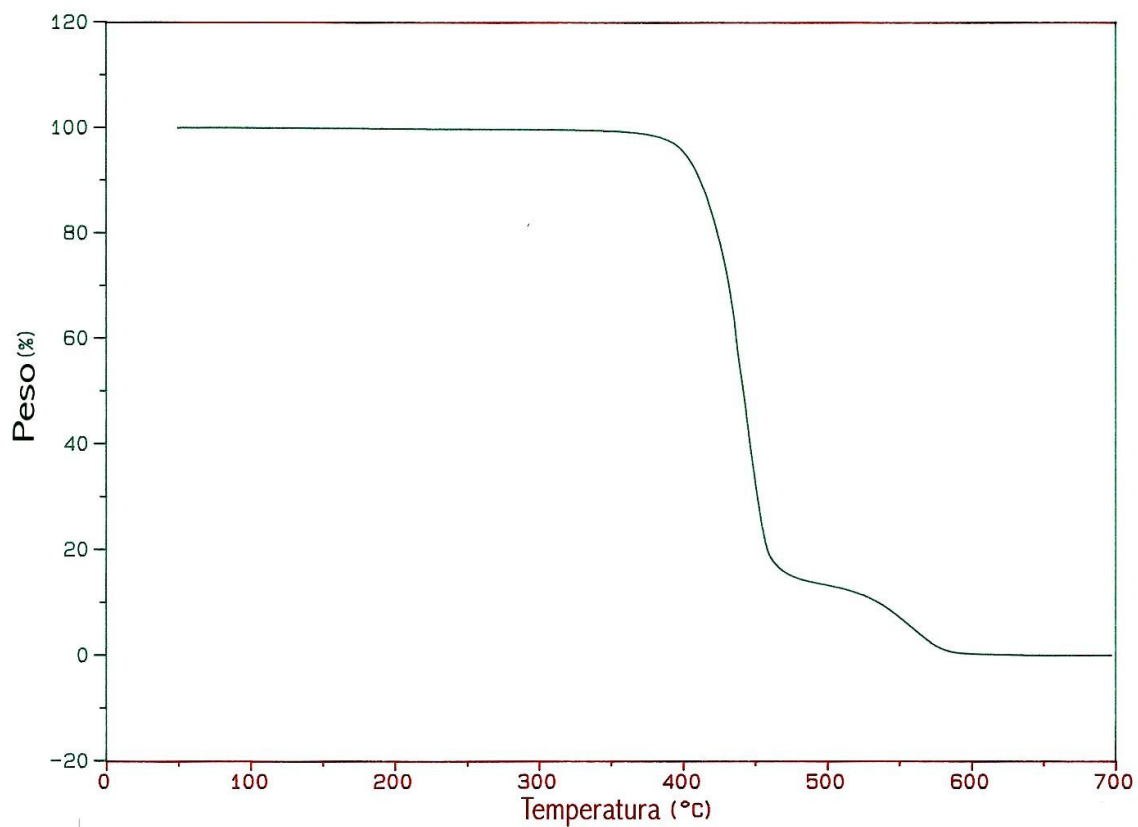


Figura 4.44 Curva termogravimétrica do PET E / PEN M (processada).

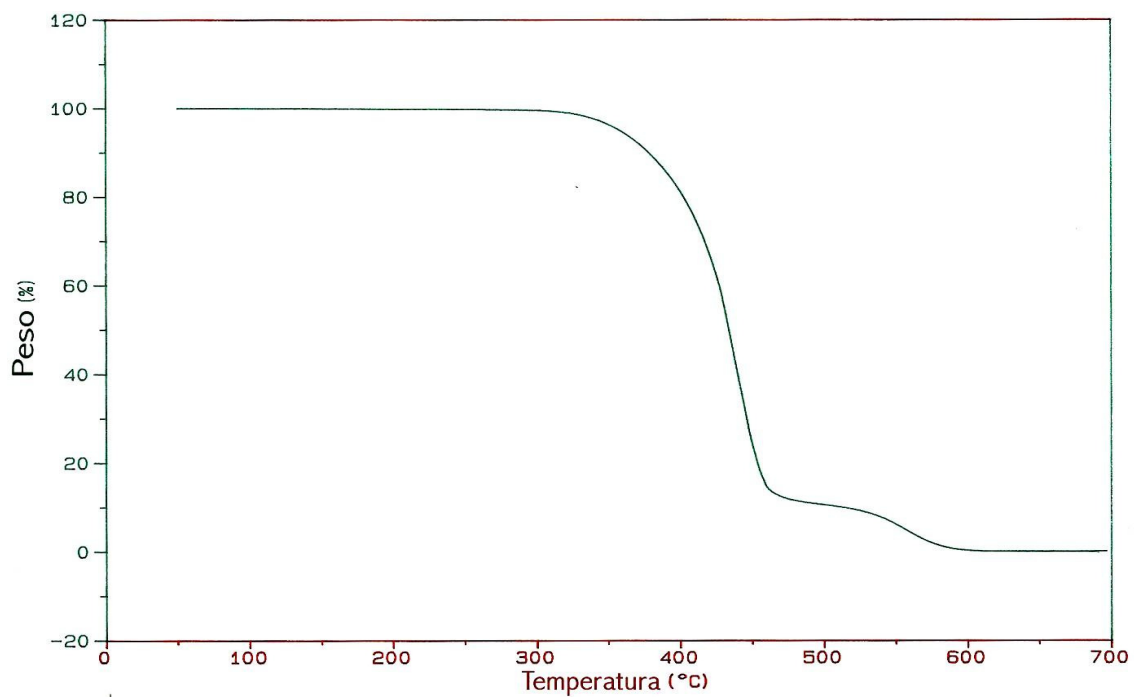


Figura 4.45 Curva termogravimétrica do PET M / PEN E (misturada).

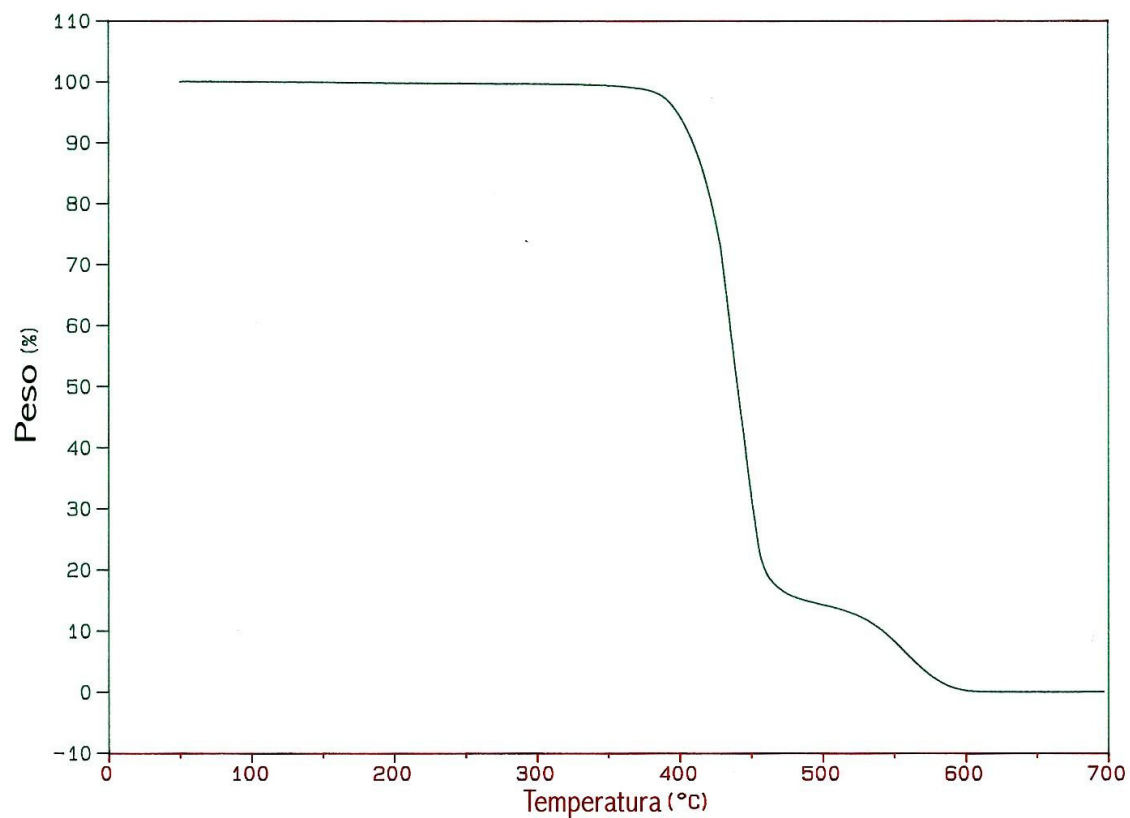


Figura 4.46 Curva termogravimétrica do PET M / PEN E (processada).

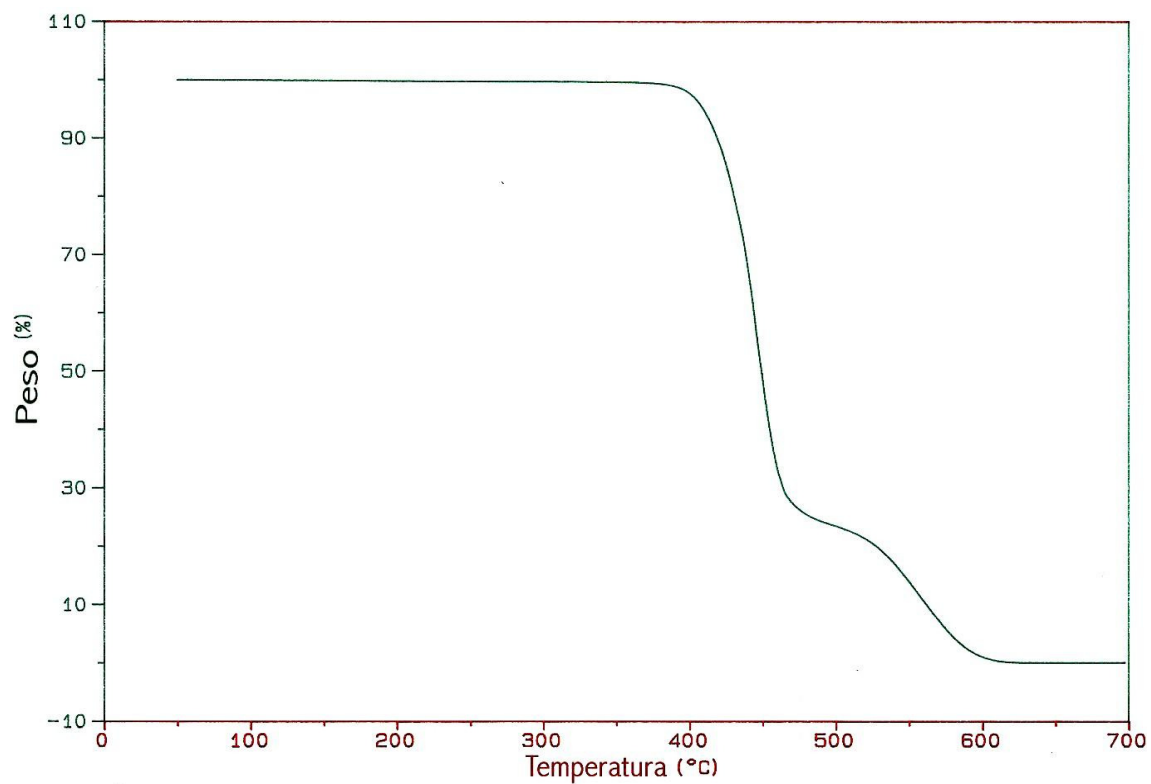


Figura 4.47 Curva termogravimétrica do PET M/ PEN M (misturada).

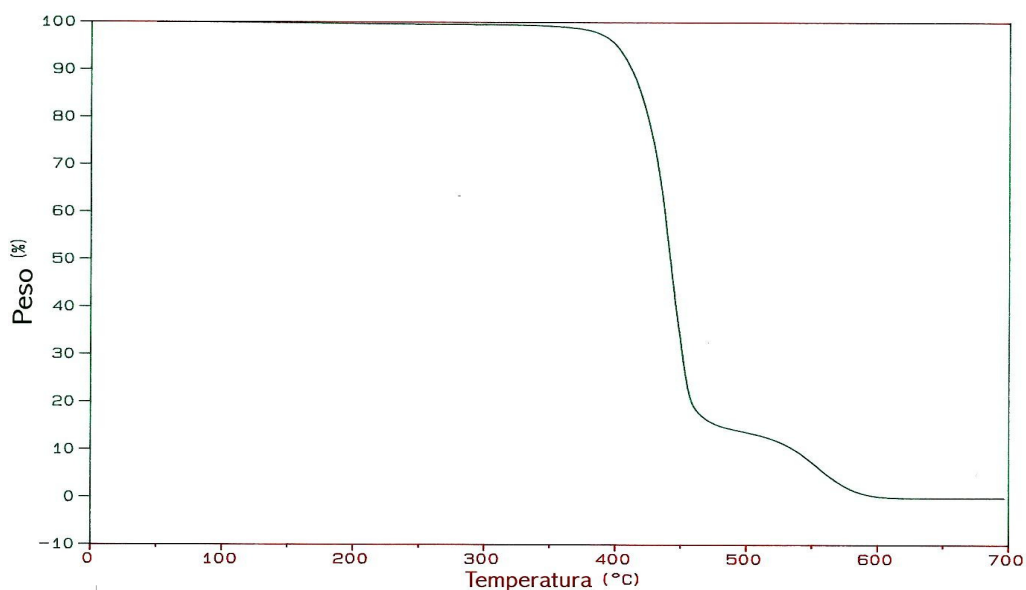


Figura 4.48 Curva termogravimétrica do PET M / PEN M (processada).

4.3 Resultados da análise das blendas poliméricas PET/PEN (85/15) processadas na injetora de maior dimensão – Semeraro/Sandretto

4.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 4.49 a 4.54 mostram as curvas térmicas para o PET Eastman puro, PEN Eastman puro e para as blendas.

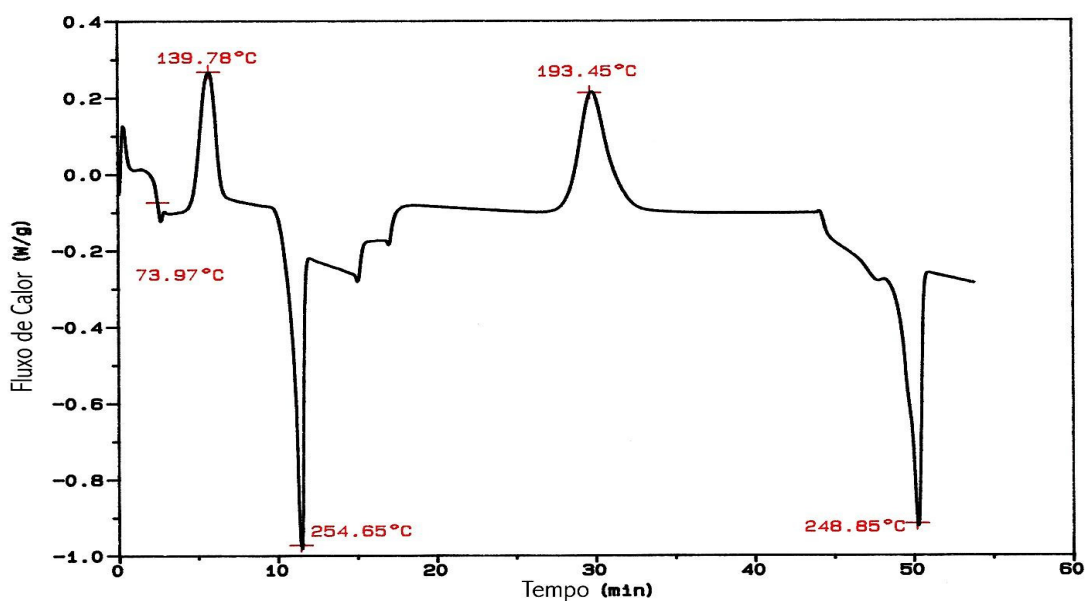


Figura 4.49 Curva térmica de DSC para o PET Eastman.

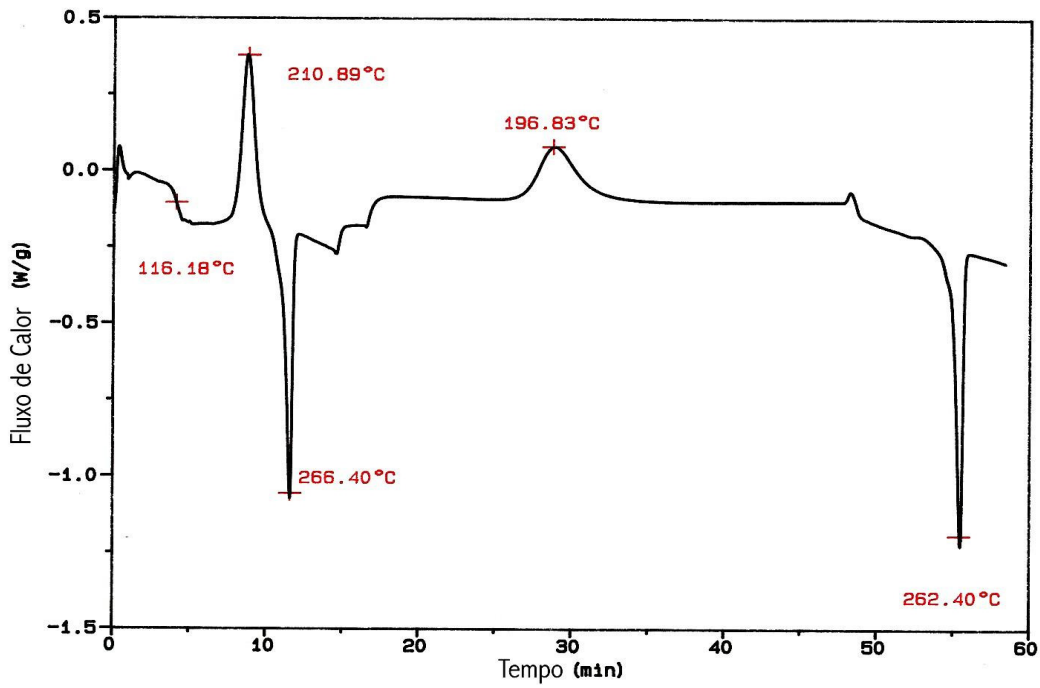


Figura 4.50: Curva térmica de DSC para o PEN Eastman.

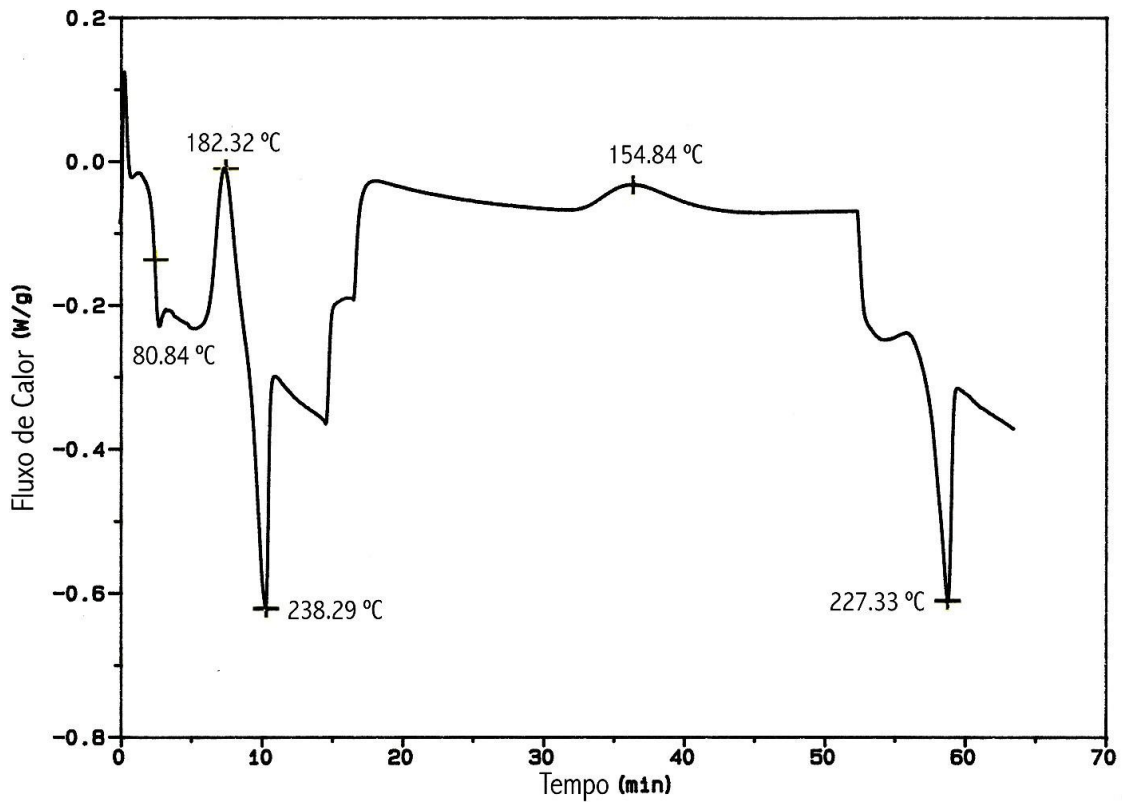


Figura 4.51 Curva térmica de DSC para o PET E / PEN E.

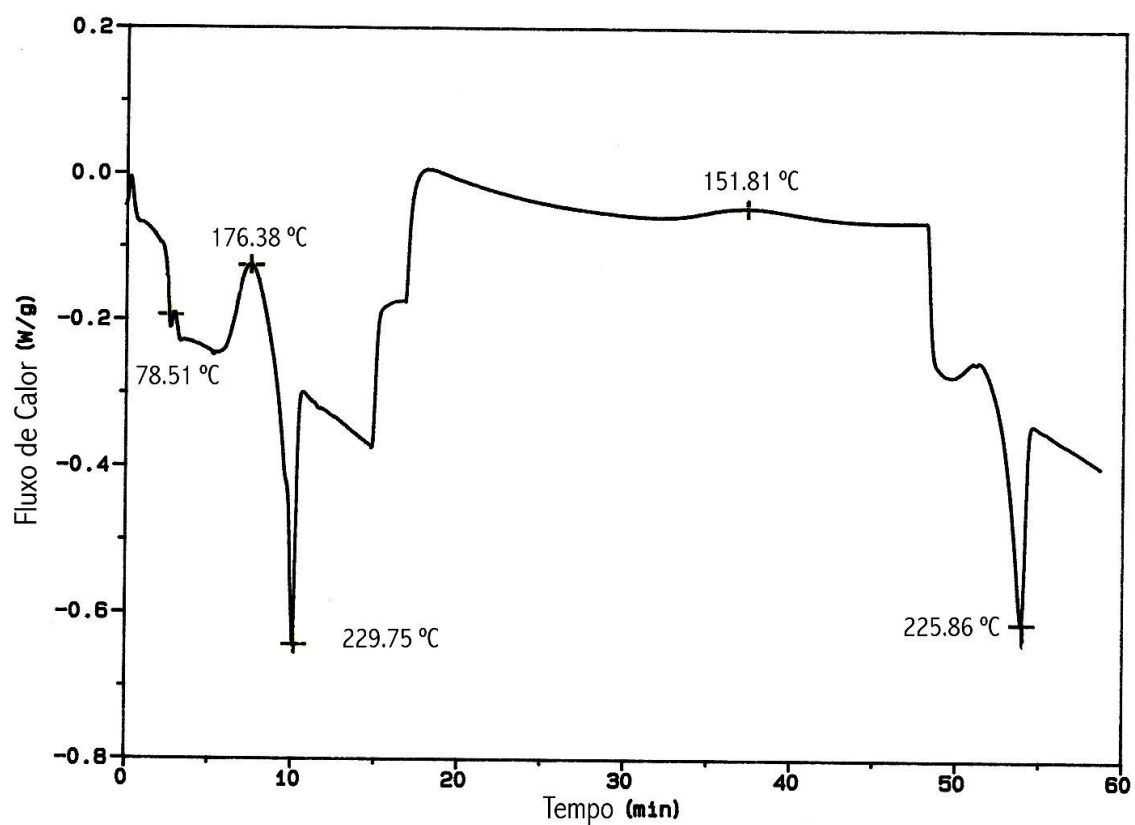


Figura 4.52 Curva térmica de DSC para o PET E / PEN M.

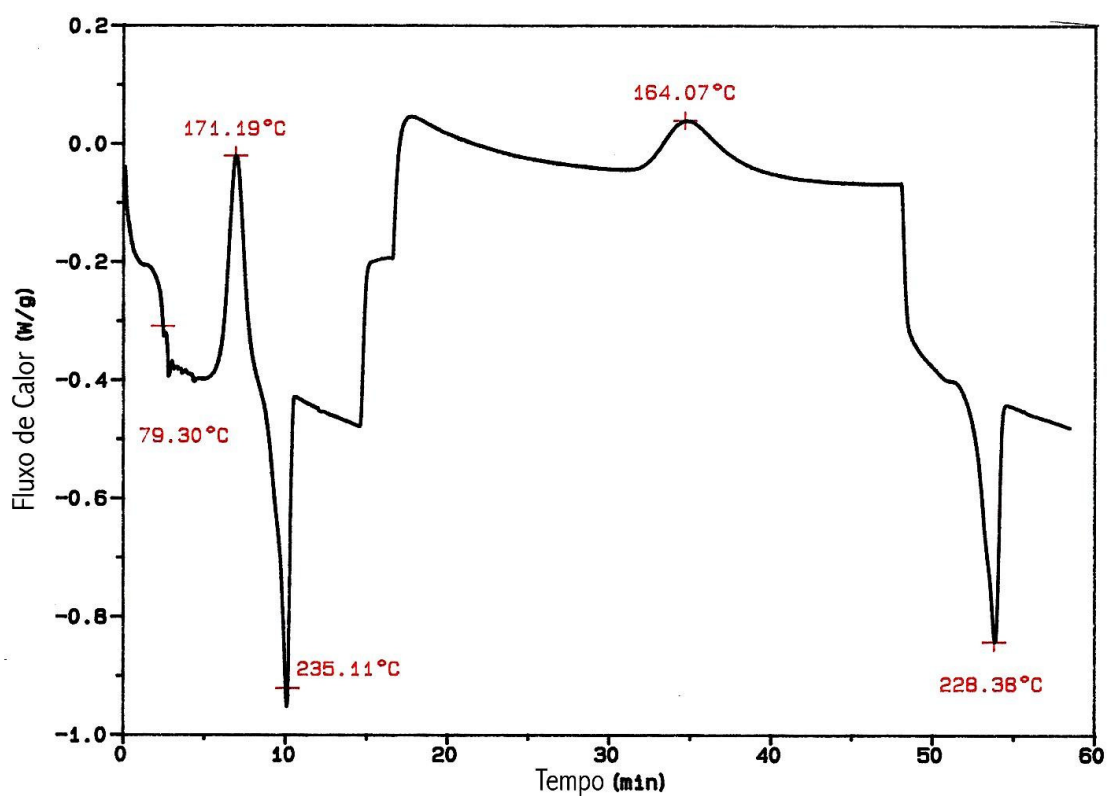


Figura 4.53 Curva térmica de DSC para o PET M / PEN E.

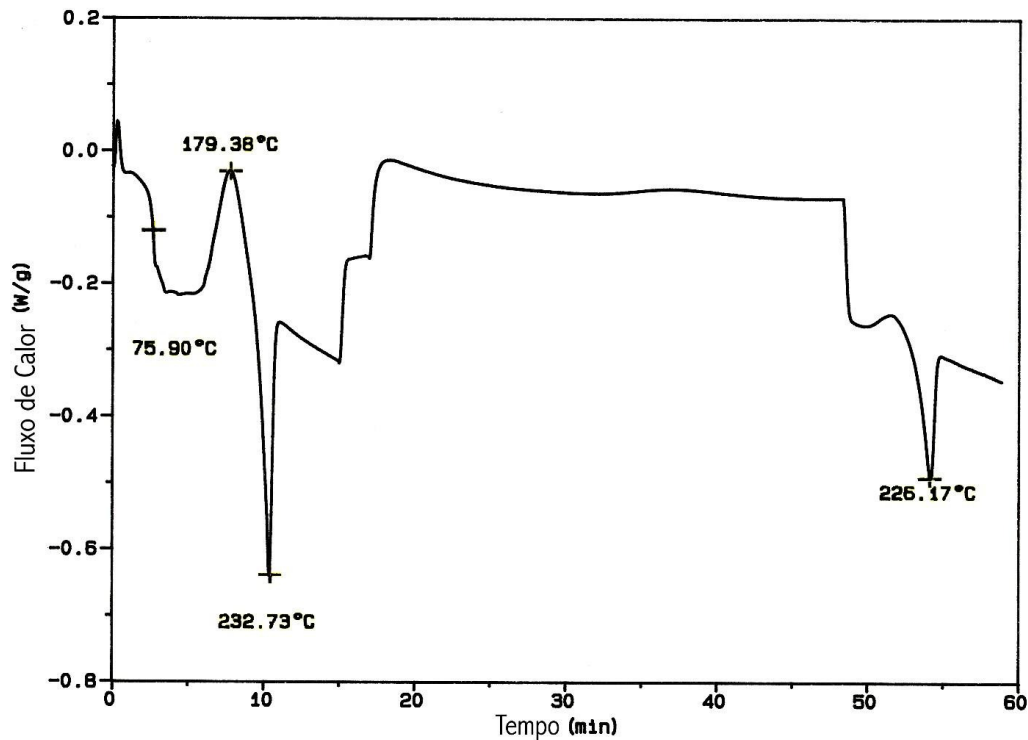


Figura 4.54 Curva térmica de DSC para o PET M / PEN M.

Analisando-se as curvas térmicas das blendas injetadas (figuras 4.51 a 4.54), observa-se que estas apresentam apenas uma temperatura de transição vítrea (T_g) e uma temperatura de fusão cristalina (T_m) bem definidas.

Deve-se salientar que tanto para o primeiro quanto para o segundo aquecimento tem-se uma única T_m . Somente se as moléculas encontram-se misturadas numa escala de segmentos, a mistura resultará numa única T_g intermediária àquela dos dois polímeros puros.

Um ponto que deve ser verificado com relação à miscibilidade é se a blenda polimérica encontrava-se ou não no estado de equilíbrio quando foi analisada.

Em alguns casos, uma blenda transparente, o que pode ser um indicativo de miscibilidade, é definida como miscível, e após algum tempo esta torna-se translúcida, ou seja, quando foi obtida ela não havia atingido seu estado de equilíbrio e após algum tempo pode separar-se em duas fases.

Outro fato que pode ocorrer é que a blenda pode ser miscível no estado fundido e com o resfriamento rápido da mesma abaixo das T_g s de ambos os

componentes, congela-se a estrutura miscível na temperatura ambiente. No entanto, ao se elevar a temperatura da blenda acima da temperatura de transição vítrea de um dos componentes, poderá ocorrer a separação de fases o que provocará imiscibilidade.

A partir desse ponto analisou-se as amostras quanto à transparência, sendo que quando obtidas eram transparentes e continuaram neste estado após muito tempo (1 ano) quando foram realizados as análises nas mesmas.

Após ter sido realizada a análise de DSC, onde ocorreu um tratamento térmico nos polímeros que foram aquecidos a temperaturas de 320°C, verificou-se que para as blends em que foi empregado o PEN Eastman, mesmo após terem sido aquecidas acima da Tg dos componentes, o que poderia provocar a separação de fases, com conseqüente perda da transparência, tornando as amostras translúcidas, ou até mesmo, opacas, as amostras permaneceram transparentes.

Já as blends com PEN Mitsui (polímero amorfo) – PET E / PEN M e PET M / PEN M (Figuras 4.52 e 4.54, respectivamente) – após terem sido analisadas via DSC, que eram transparentes apresentaram uma diminuição na transparência, tornando-se opacas. Isto pode ser conseqüência da separação de fases entre os polímeros, o que ocorreu devido ao aquecimento acima da temperatura de transição vítrea dos mesmos.

Com relação aos picos de cristalização no resfriamento, pode-se verificar que o PET (Figura 4.49) apresenta pico mais estreito e bem definido, característica de formação de cristais mais uniforme, do que no caso do PEN, cujo pico é bem mais largo (Figura 4.50), o que confirma a maior dificuldade de cristalização do PEN com relação ao PET.

Nas blends com PEN Mitsui, os picos de cristalização são muito largos e para a blenda PET M/PEN M (Figura 4.54) não pode ser definido claramente, como ocorre nas blends com o PEN Eastman (Figuras 4.51 e 4.53), que apresentam picos mais estreitos e melhor definidos. O pico de cristalização no 1º aquecimento é bem definido e ocorreu numa faixa estreita de temperatura, o que é um indício de uniformidade dos cristais.

Quando a blenda é miscível a correlação entre o Tg da blenda e a composição pode ser determinada utilizando-se a equação de Fox:

$$1/T_g = w_1 / T_{g1} + w_2 / T_{g2} \quad (4.1)$$

onde w_1 e w_2 são a fração em massa dos respectivos componentes na blenda, e T_g , T_{g1} e T_{g2} as temperaturas de transição vítrea para a blenda, para o componente 1 e o componente 2, respectivamente.

A partir dos valores obtidos por DSC pode-se calcular o valor teórico de Tg para a blenda PET / PEN.

A Tg calculada teoricamente apresentou um valor de 78,3°C, enquanto que o valor obtido experimentalmente para as blendas foi de 75,9 - 80,8°C, ou seja, o valor experimental ficou muito próximo do valor teórico para esta blenda.

A Tabela 4.3 apresenta os valores de Tc, Tg e Tm para os polímeros puros (PET E e PEN E) e para as blendas, calculados a partir das curvas térmicas de DSC.

Tabela 4.3 Valores das temperaturas de transição vítrea (Tg), temperaturas de cristalização no aquecimento (Tc_{aq.}) e no resfriamento (Tc_{resf.}), entalpias de cristalização no aquecimento (ΔHc_{aq.}) e no resfriamento (ΔH_{resf.}), temperaturas de fusão no 1º e no 2º resfriamento (Tm₁ e Tm₂, respectivamente), e entalpias de fusão para o 1º (ΔHm₁) e para o 2º aquecimento (ΔHm₂).

AMOSTRA	Tg (°C)	Tc _{aq.} (°C)	ΔHc _{aq.} (J/g)	Tm ₁ (°C)	ΔHm ₁ (J/g)	Tc _{resf.} (°C)	ΔHc _{resf.} (J/g)	Tm ₂ (°C)	ΔHm ₂ (J/g)
PET E	74,0	139,8	24,0	254,7	31,7	193,5	40,8	248,9	34,5
PEN E	116,2	210,9	32,2	266,4	30,1	196,8	29,0	262,4	35,0
PET E/PEN E	80,8	182,3	20,9	238,3	18,3	154,8	11,1	227,3	20,2
PET E/PEN M	78,5	176,4	12,6	229,8	13,8	151,8	4,8	225,9	16,2
PET M/PEN E	79,3	171,2	24,9	235,1	26,0	164,1	19,2	228,4	26,1
PET M/PEN M	75,9	179,4	21,5	232,7	15,9	-	-	226,2	11,6

4.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Tabela 4.4 fornece os dados obtidos da análise termogravimétrica para as blendas injetadas na máquina de maior dimensão.

Tabela 4.4 Valores das temperaturas de decomposição (T_d) dos materiais e as respectivas quantidades percentuais (Q_1 e Q_2) e de resíduos (Q_r).

AMOSTRA	T_{d1} (°C)	T_{d2} (°C)	Q_1 (%)	Q_2 (%)	Q_r (%)
PET E	437	728	88,02	11,84	0,13
PEN E	440	738	74,83	21,59	3,45
PET E/PEN E	430	726	84,92	14,32	0,76
PET E/PEN M	435	724	84,31	13,73	1,88
PET M/PEN E	438	724	84,81	13,20	1,96
PET M/PEN M	435	726	86,66	14,56	0,79

A temperatura de decomposição 1 é aquela em que ocorre a decomposição da parte orgânica do material, quer seja para o polímero puro ou para as blendas, sendo que esta temperatura foi muito próxima (430 – 438°C) variando muito pouco entre elas.

As Figuras 4.55 a 4.60 apresentam as curvas termogravimétricas para os polímeros puros e para as blendas.

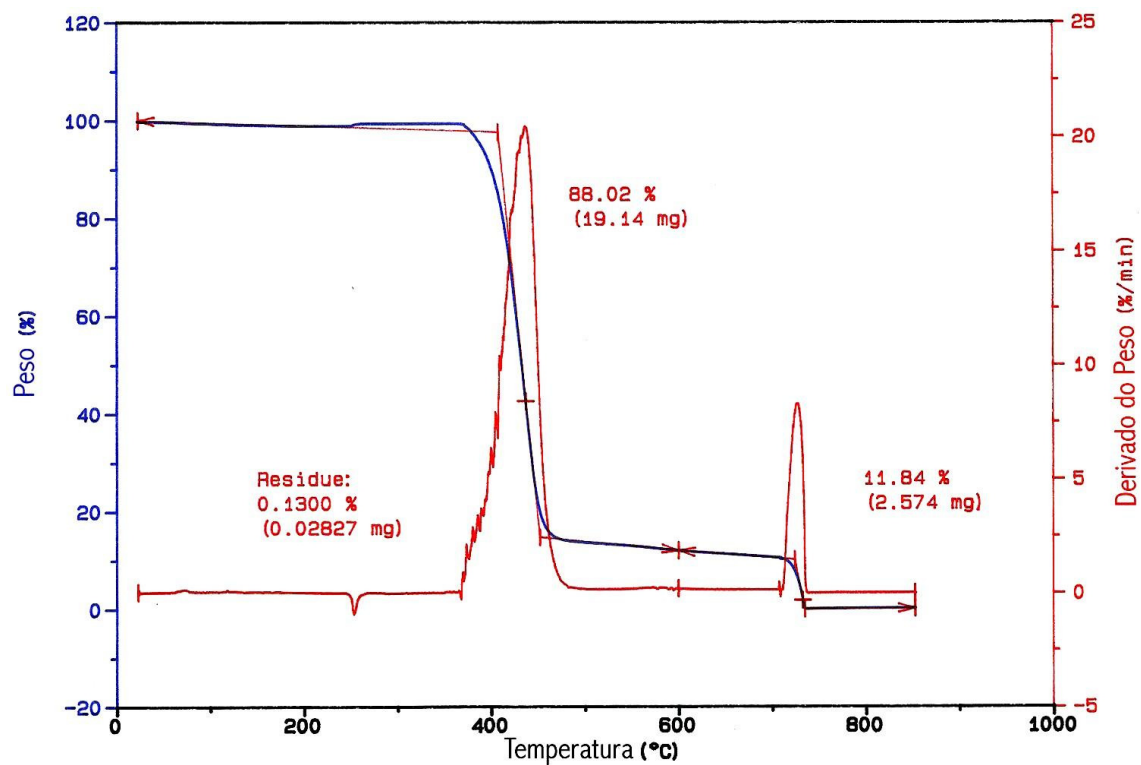


Figura 4.55 Curva termogravimétrica para o PET Eastman.

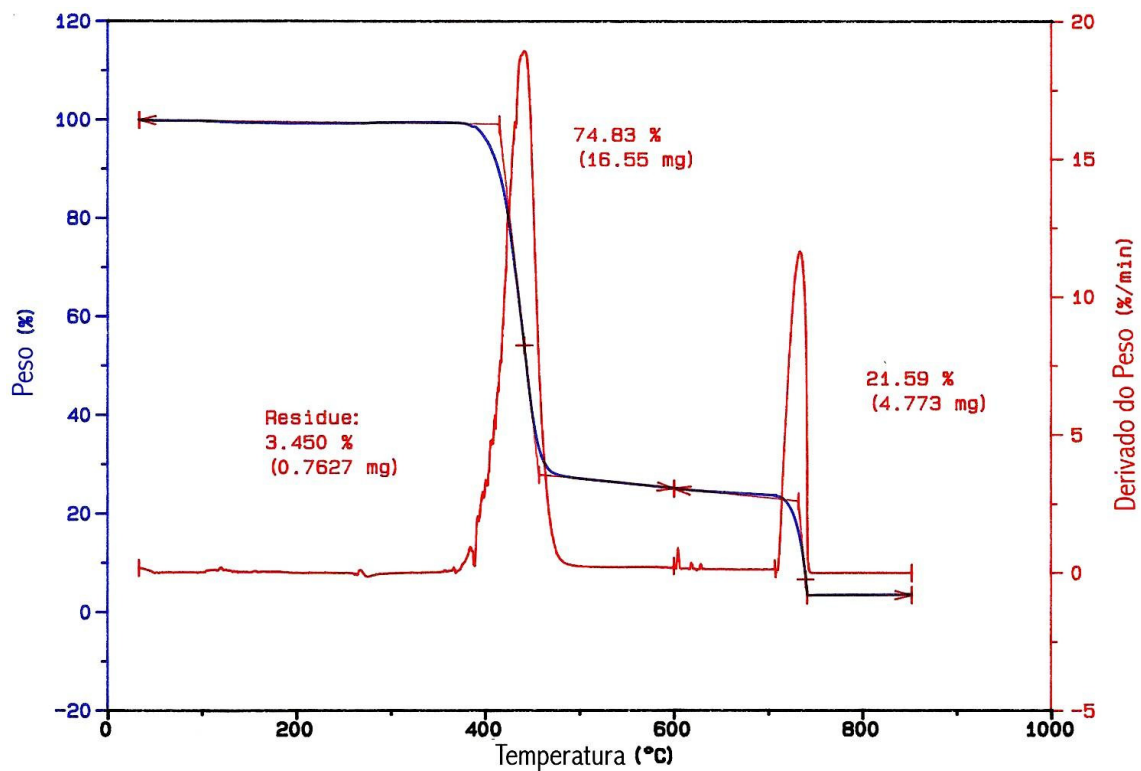


Figura 4.56 Curva termogravimétrica para o PEN Eastman.

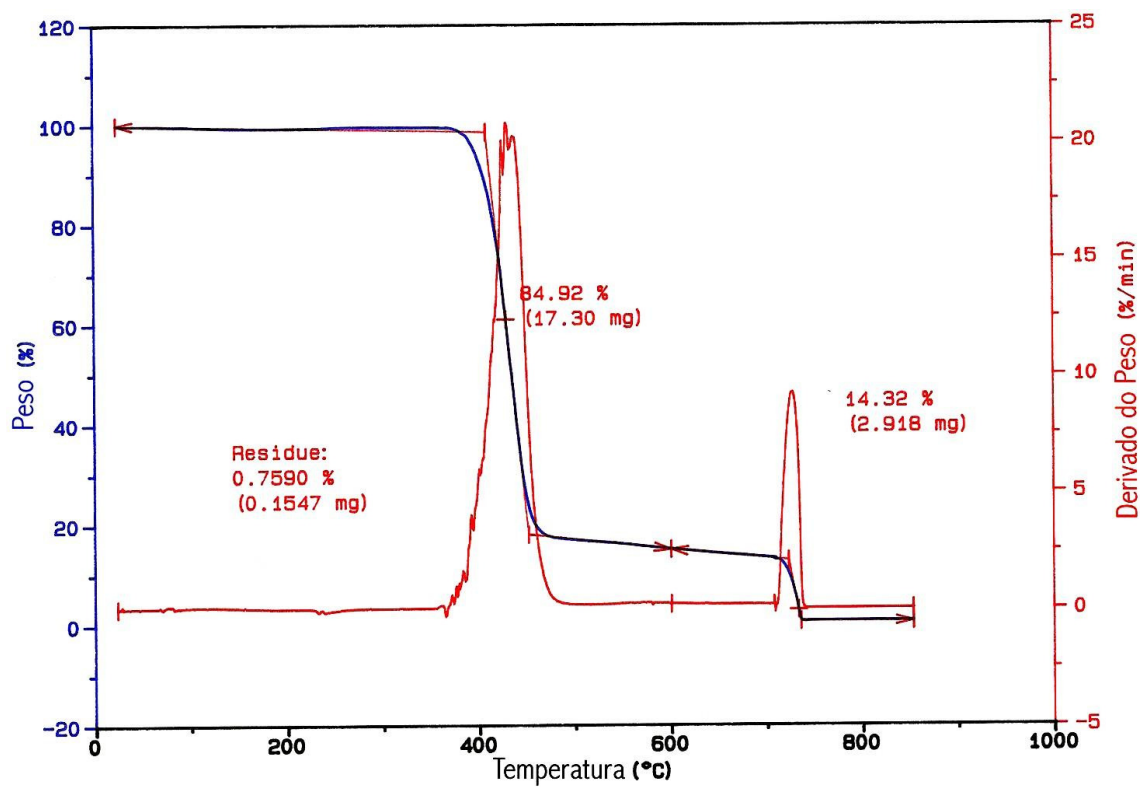


Figura 4.57 Curva termogravimétrica para o PET E / PEN E.

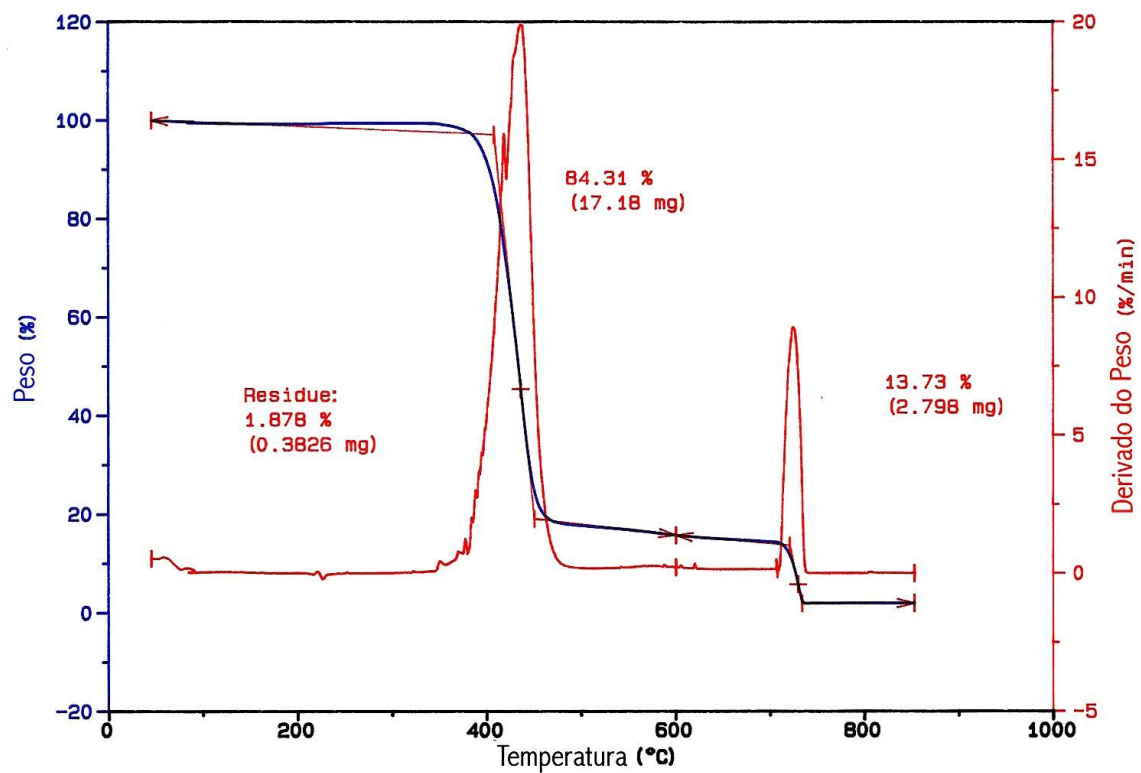


Figura 4.58 Curva termogravimétrica para o PET E / PEN M.

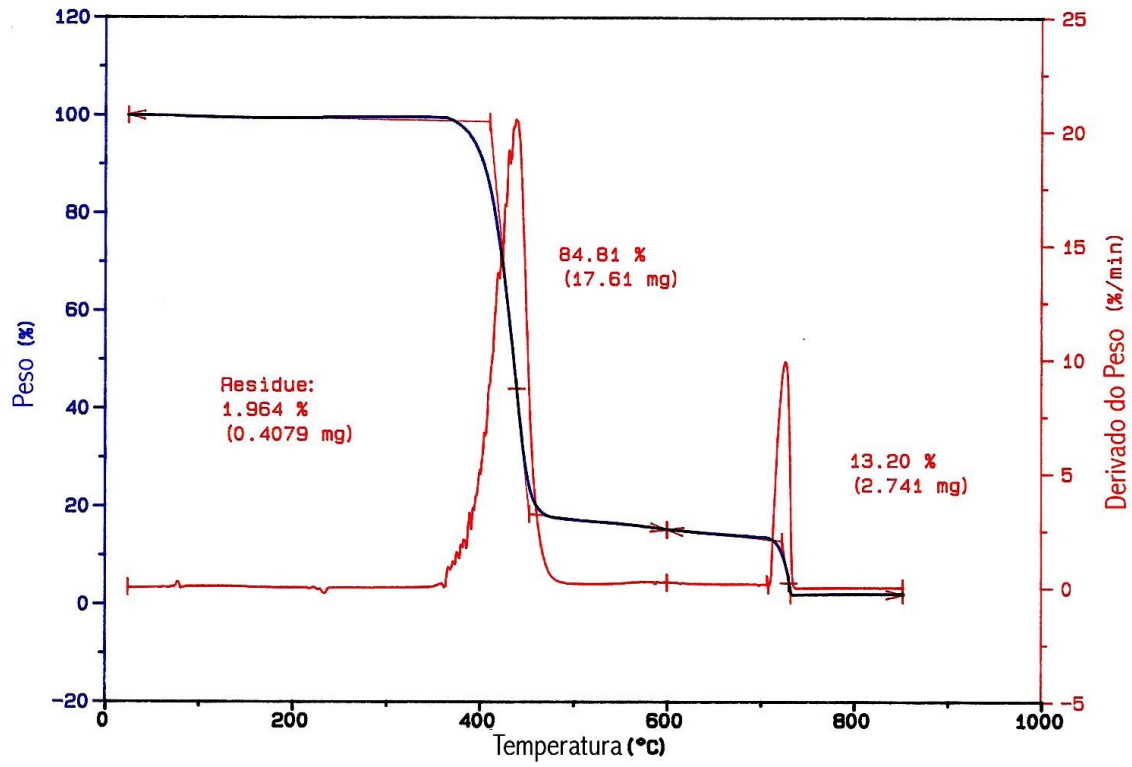


Figura 4.59 Curva termogravimétrica para o PET M / PEN E.

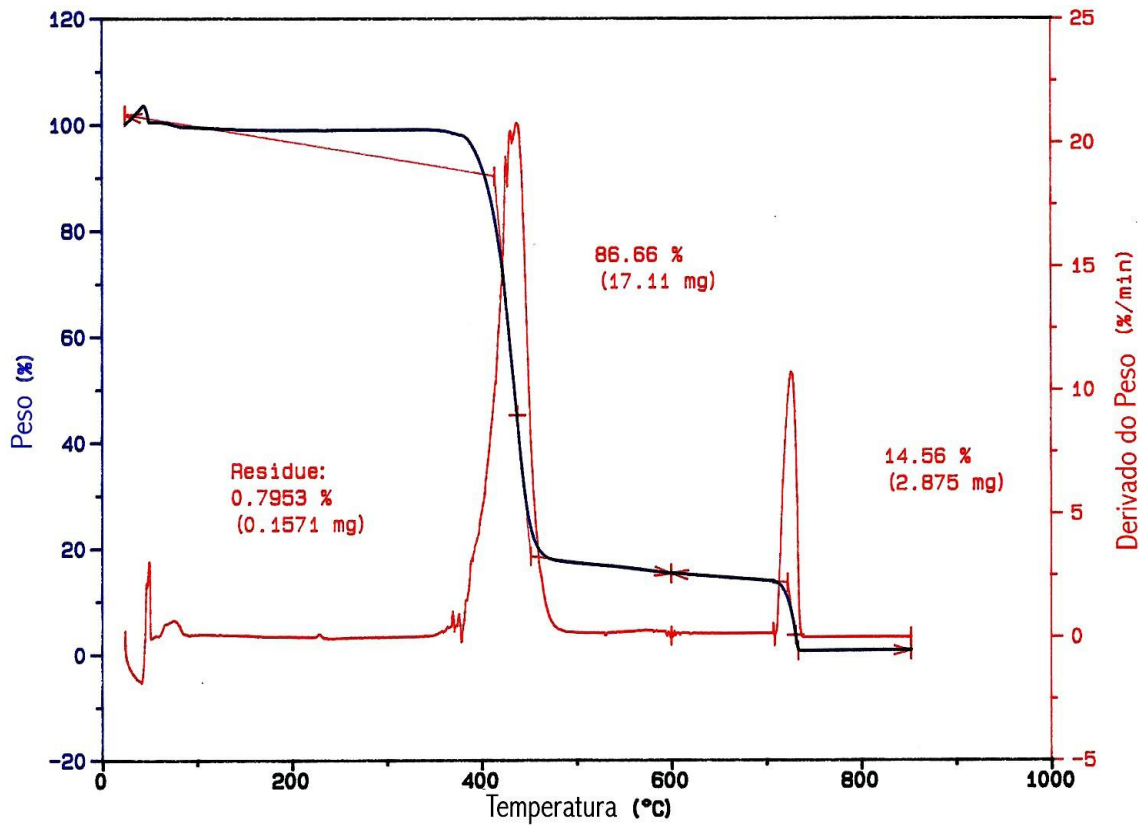


Figura 4.60 Curva termogravimétrica para o PET M/ PEN M.

Com exceção do PEN que apresentou uma perda de massa de aproximadamente 75% na 1ª reação e 21% na 2ª reação (Figura 4.56), o comportamento dos outros materiais foi muito similar. Todas as amostras apresentaram uma 2ª temperatura de decomposição, sendo que na 1ª entre 84-88 % em massa foi decomposto e de 11-14% foi decomposto nesta 2ª reação (Figuras 4.55, 4.57 a 4.60). No entanto, não foi possível identificar que tipo de reação ocasionou esta 2ª perda de massa.

4.3.3 – Ressonância Nuclear Magnética (RMN)

A técnica de RMN H^1 foi empregada para medir a extensão das reações entre os polímeros, utilizando a região correspondente ao etileno. Cada um dos homopolímeros exibe um único pico associado aos prótons etilênicos. O pico para o PET ocorre a, aproximadamente, 4,8 ppm, enquanto que para o PEN ocorre a, aproximadamente, 4,9 ppm.

A Figura 4.61 mostra a região do espectro de RMN para a mistura dos dois homopolímeros preparados em solução, ou seja, utilizou-se 85% em massa de grânulo de PET e 15% em massa de grânulo de PEN, os quais foram solubilizados conjuntamente e, posteriormente, analisados. Observa-se que existem apenas dois picos associados aos homopolímeros.

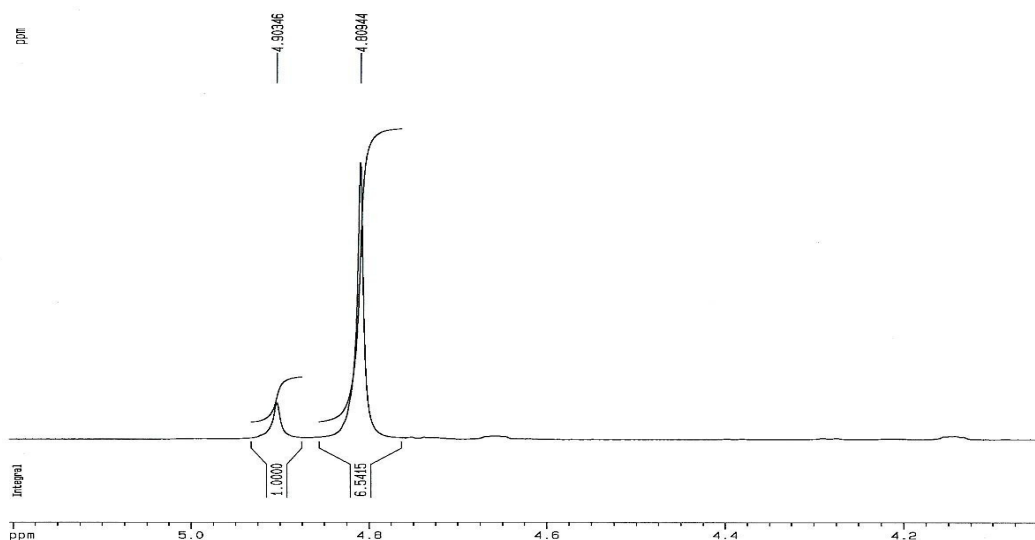


Figura 4.61 Espectro de RMN H^1 para a solução de PET e PEN.

Esta mesma região do espectro é apresentada nas Figuras 4.62 a 4.66, para as blends preparadas por injeção e, posteriormente, solubilizadas.

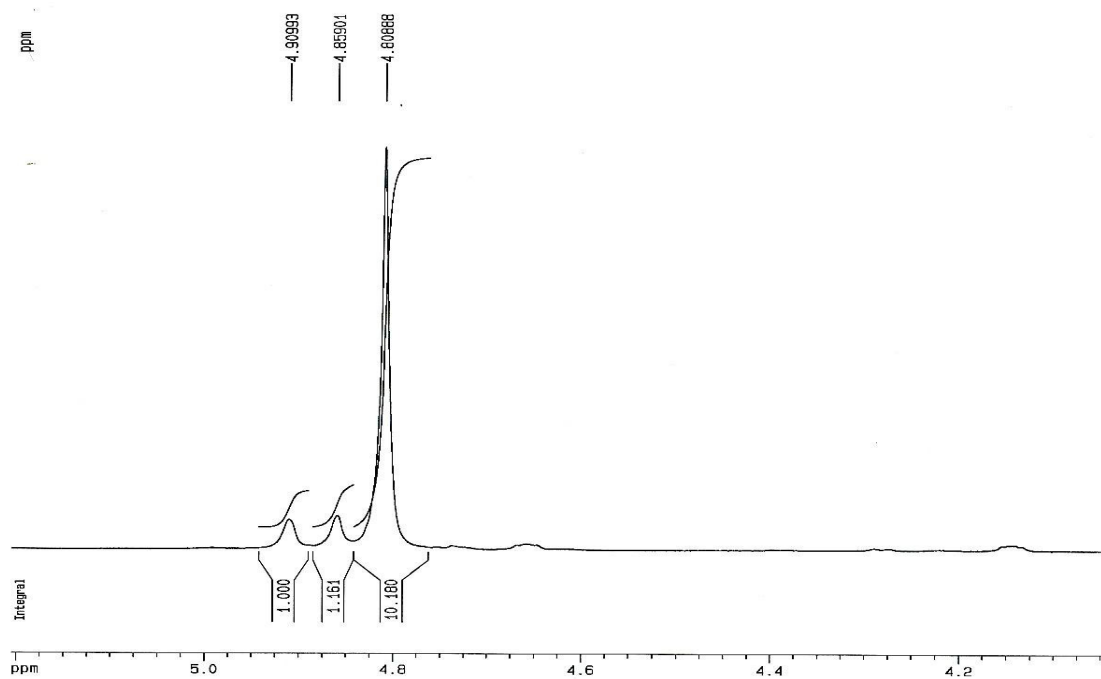


Figura 4.62 Espectro de RMN ^1H para a blenda PET E / PEN E injetada.

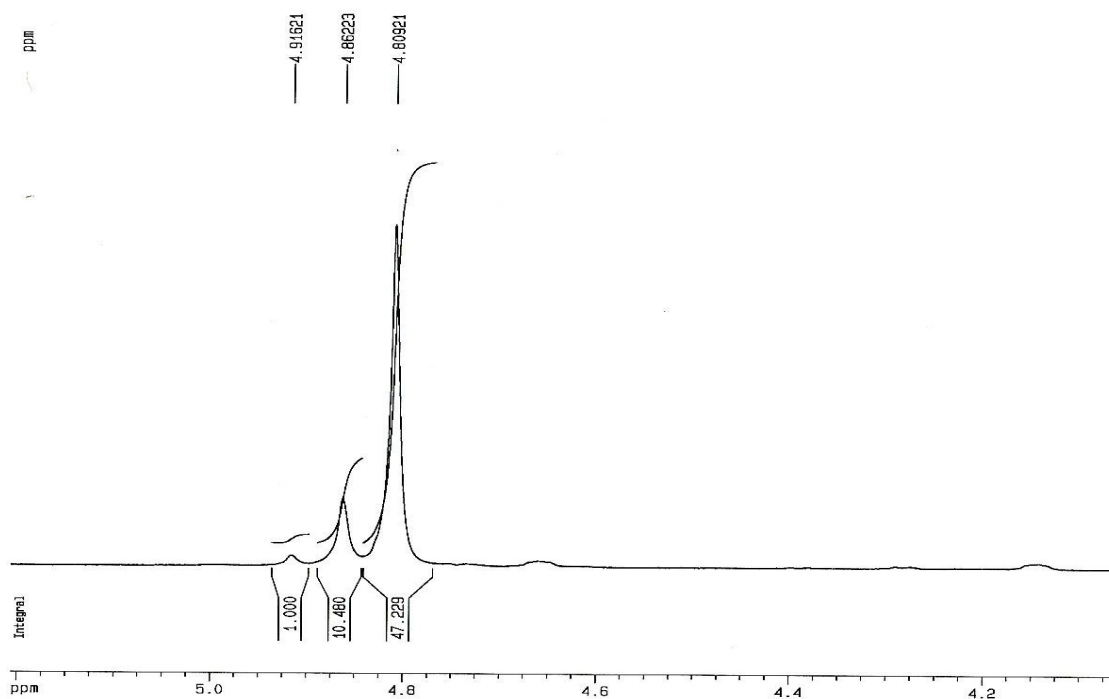


Figura 4.63 Espectro de RMN ^1H para a blenda PET E / PEN M injetada.

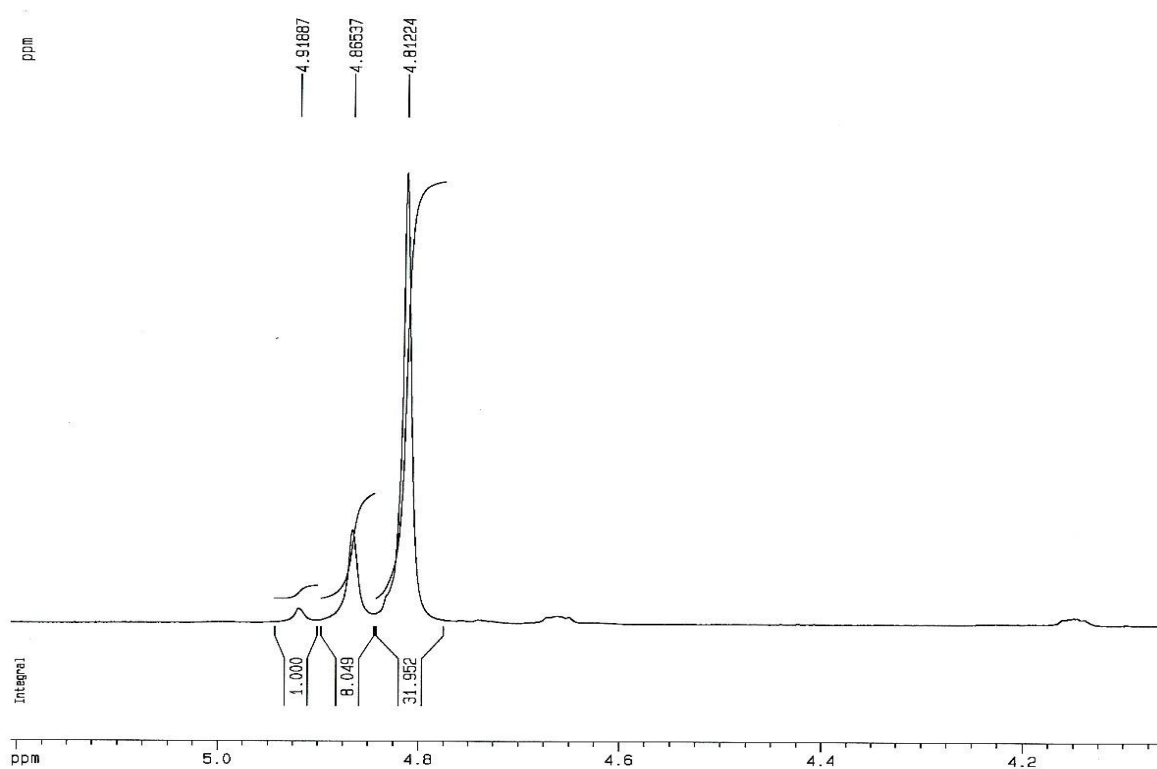


Figura 4.64 Espectro de RMN ^1H para a solução de PET M / PEN E injetada.

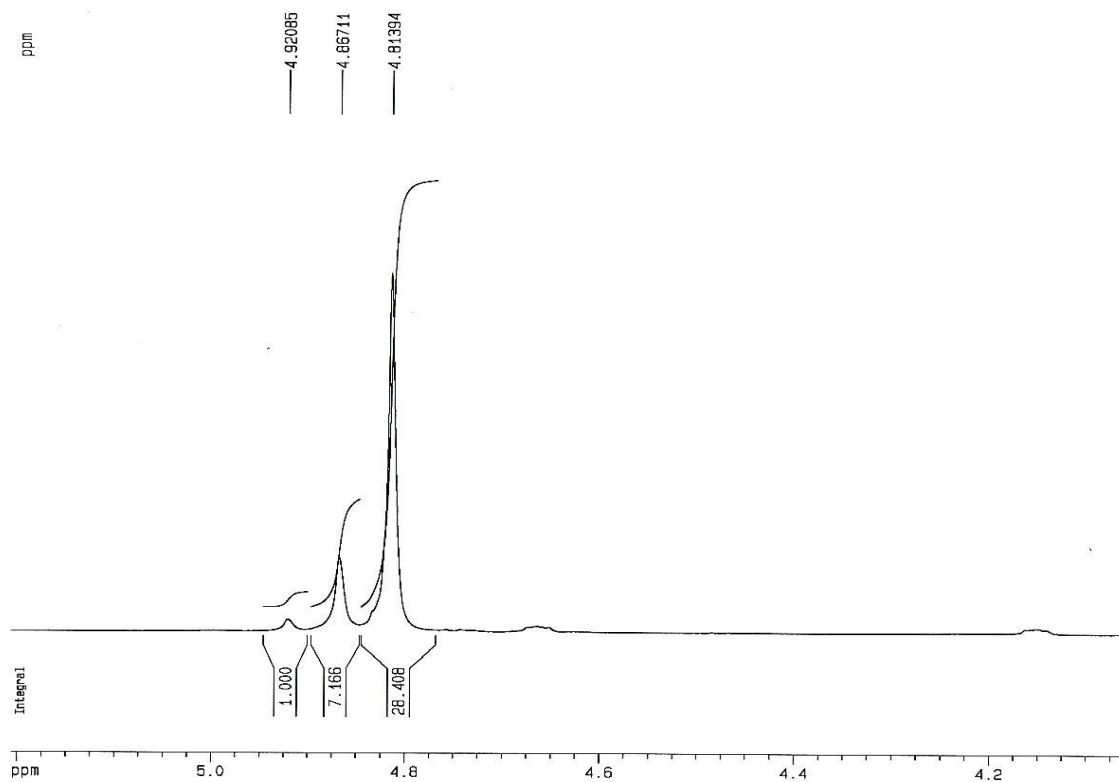


Figura 4.65 Espectro de RMN ^1H para a blenda PET M / PEN M injetada.

Em todos os espectros aparece um 3^o pico a, aproximadamente, 4,85 ppm, ou seja, com um deslocamento químico intermediário ao do PET puro (4,80 ppm) e do PEN puro (4,90 ppm).

Este novo pico é devido aos prótons etilênicos que estão entre unidades de naftalato e tereftalato na cadeia principal do polímero, ou seja, para aparecer este novo pico é necessário que tenha ocorrido uma reação de intertroca entre os polímeros, isto é, uma reação de transesterificação durante o processamento das blendas [80].

A constatação desse 3^o pico nos espectros de RMN, conjuntamente com as análises de DSC, onde aparece apenas uma Tg para as blendas, são indícios para a suposição de que durante o processamento as reações de transesterificação ocasionam a formação de um copolímero, o qual provoca a mistura dos homopolímeros, provocando a miscibilidade do sistema polimérico.

Este fato pode explicar a transparência das amostras, que mesmo espessas (3mm) apresentaram-se claras com elevada transparência, mesmo após vários meses de processamento e após serem tratadas termicamente, como foi o caso das amostras que foram analisadas em DSC.

A Tabela 4.5 apresenta os valores das unidades de etileno em cada análise e os valores médios das unidades

Analisando-se os resultados pode-se observar que, com exceção da blenda PET E/ PEN E, as blendas apresentaram uma f_{TEN} entre 17-19%, tendo um comportamento muito similar.

Tabela 4.5 Valores das frações de unidades de etileno de 3 análises (1ª, 2ª e 3ª análise) e os valores médios (V_m) destas unidades TET (unidade de etileno entre 2 grupos de tereftalato), NEN (unidade de etileno entre 2 grupos naftalato) e TEN (unidade de etileno entre 1 grupo tereftalato e 1 grupo naftalato).

AMOSTRA	Unidades TET				Unidades TEN				Unidades NEN			
	f_{TET} (%)				f_{TEN} (%)				f_{NEN} (%)			
	1ª	2ª	3ª	V_m	1ª	2ª	3ª	V_m	1ª	2ª	3ª	V_m
PET E/ PEN E (sem processamento)	88.0	88.5	86.7	87.7	-	-	-	-	12.0	11.5	13.3	12.3
PET E / PEN E	83.4	82.5	82.1	82.7	8.6	9.4	9.9	9.3	8.0	8.1	8.0	8.0
PET E / PEN M	80.8	80.1	80.4	80.4	15.5	17.9	17.9	17.1	3.6	2.0	1.7	2.4
PET M / PEN E	78.0	78.4	78.3	78.2	19.6	19.4	18.8	19.3	2.4	2.2	2.9	2.5
PET M / PEN M	77.7	78.7	79.6	78.7	19.6	18.8	18.0	18.8	2.7	2.5	2.4	2.5

A Tabela 4.6 apresenta os valores P_{NT} , P_{TN} , L_{NPET} , L_{NPEN} e B calculados para as blendas, com seus respectivos valores médios e desvios-padrão.

Tabela 4.6 Valores de P_{TN} , P_{NT} , L_{NPET} , L_{NPEN} e B calculados para as blendas, com seus respectivos valores médios e desvios-padrão.

AMOSTRA	P_{TN}	P_{NT}	L_{NPET}	L_{NPEN}	B
PET E/PEN E	0.37±0.01	0.05±0.01	18.8±1.16	2.73±0.09	0.42±0.02
PET E/ PEN M	0.78±0.07	0.09±0.01	10.46±0.69	1.29±0.12	0.88±0.08
PET M/ PEN E	0.79±0.02	0.11±0.01	9.13±0.17	1.26±0.03	0.90±0.02
PET M/ PEN M	0.79±0.01	0.11±0.01	9.37±0.37	1.27±0.01	0.89±0.01

Para estes valores repete-se o comportamento obtido para a fração do conteúdo de heteroseqüências, com exceção da blenda PET E/PEN E, as blendas apresentaram valores bem próximos.

O grau de aleatoriedade calculado para a blenda PET E/PEN E é de 0,42±0,02 [113], o que teoricamente significa que o copolímero formado

durante o processamento está mais próximo ao comportamento de copolímeros em bloco, enquanto que para as outras blendas os valores estão próximos a 1, o que caracteriza um copolímero aleatório.

Verifica-se que o comprimento da seqüência dos segmentos dos homopolímeros diminui e o grau de aleatoriedade aumenta quando a reação de transesterificação é maior, ou seja, quando f_{TEN} aumenta, indicando que as “transreações” produzem um copolímero em bloco no início das reações e, então, com o prosseguimento da reação, forma-se um copolímero aleatório, como é verificado a partir dos valores do grau de aleatoriedade obtido para as blendas.

4.3.4 – Análise Térmica Dinâmico – Mecânica (DMTA)

A temperatura correspondente aos máximos das curvas (E'' x T) e das curvas ($\tan\delta$ x T) é atribuída a temperatura de transição vítrea. No entanto, é mais aceito relacionar o máximo da curva E'' x T, pois o módulo de perda indica uma medida da energia que é perdida ou transformada em calor. Para homopolímeros, os máximos de $\tan\delta$ e de E'' são próximos, enquanto que para copolímeros e blendas homogêneas esta distância é um pouco maior, da ordem de 10-15°C.

As Figuras 4.66 a 4.71 apresentam as curvas térmicas de DMTA para o PET E puro, PEN E puro e para as blendas injetadas na máquina de maior dimensão, com indicação dos valores do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e de amortecimento ($\tan \delta$).

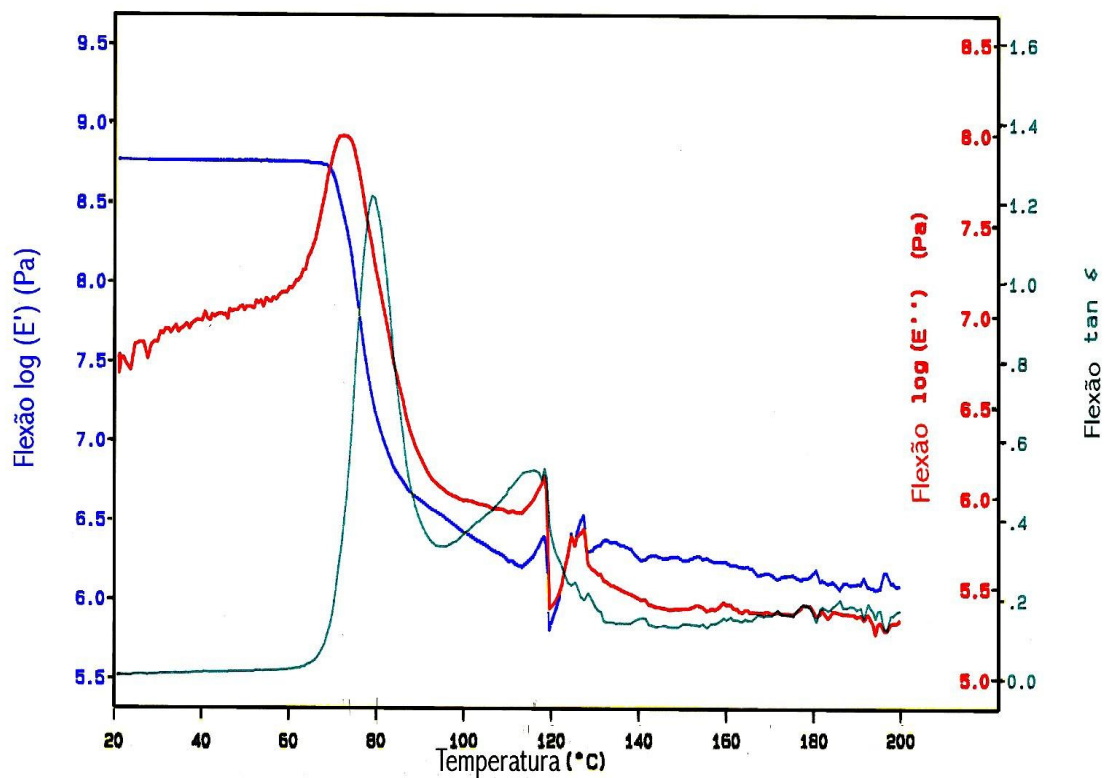


Figura 4.66 Curvas térmicas de DMTA para o PET Eastman.

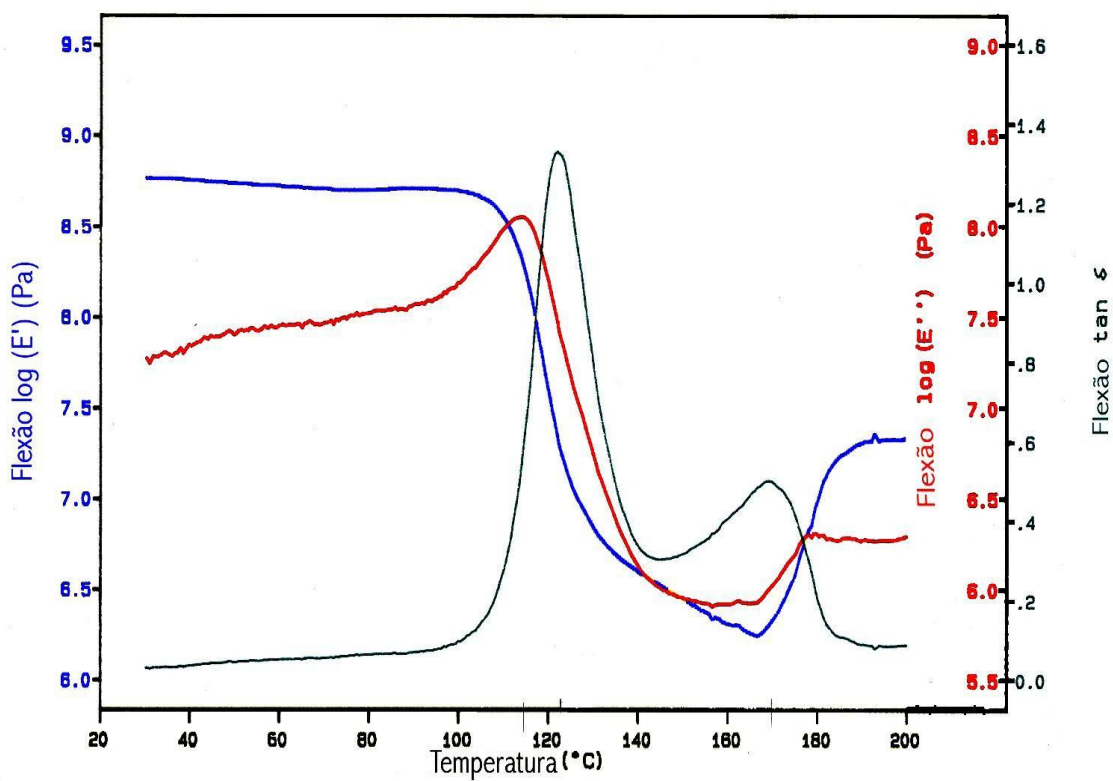


Figura 4.67 Curvas térmicas de DMTA para o PEN Eastman.

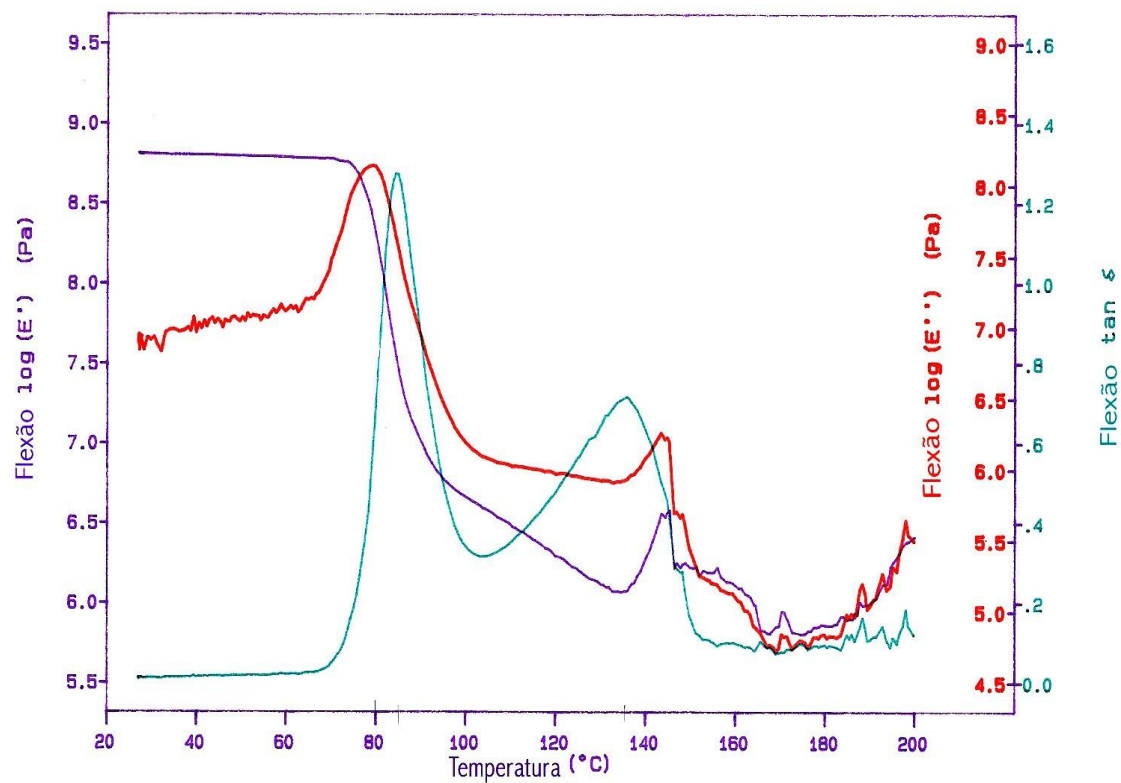


Figura 4.68 Curvas térmicas de DMTA para a blenda PET E / PEN E.

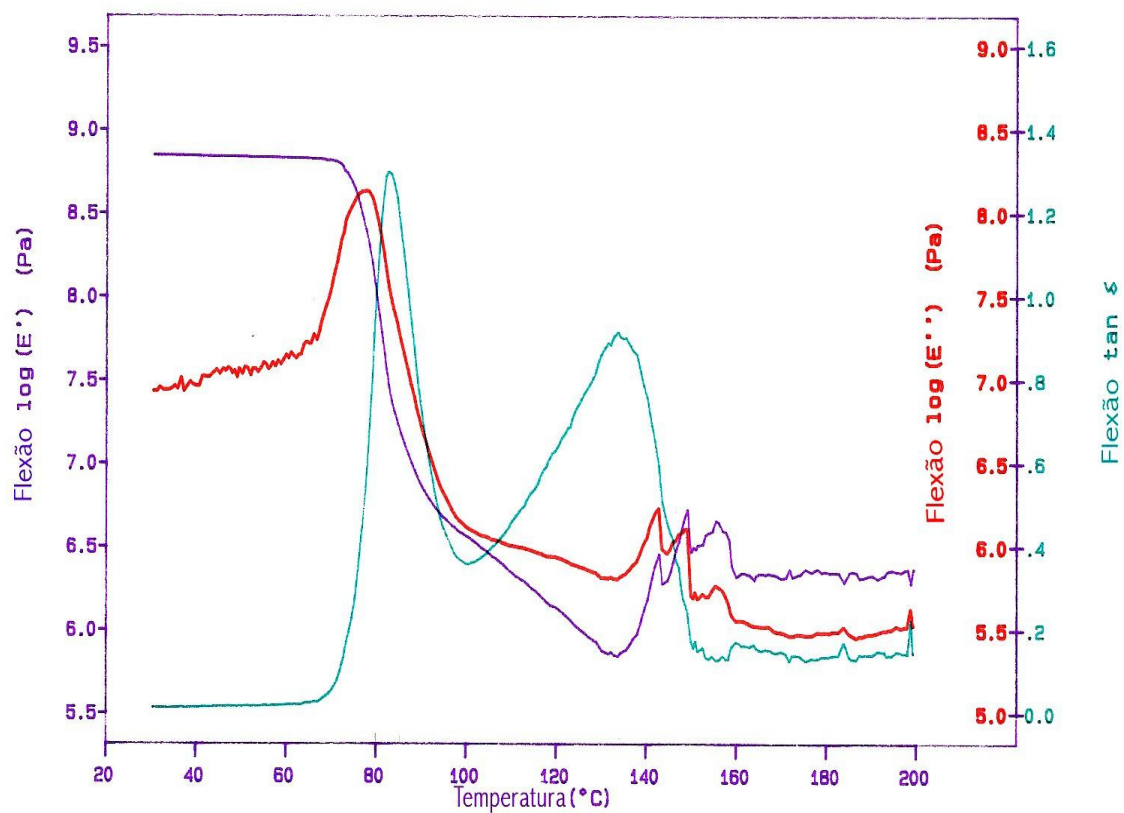


Figura 4.69 Curvas térmicas de DMTA para a blenda PET E / PEN M.

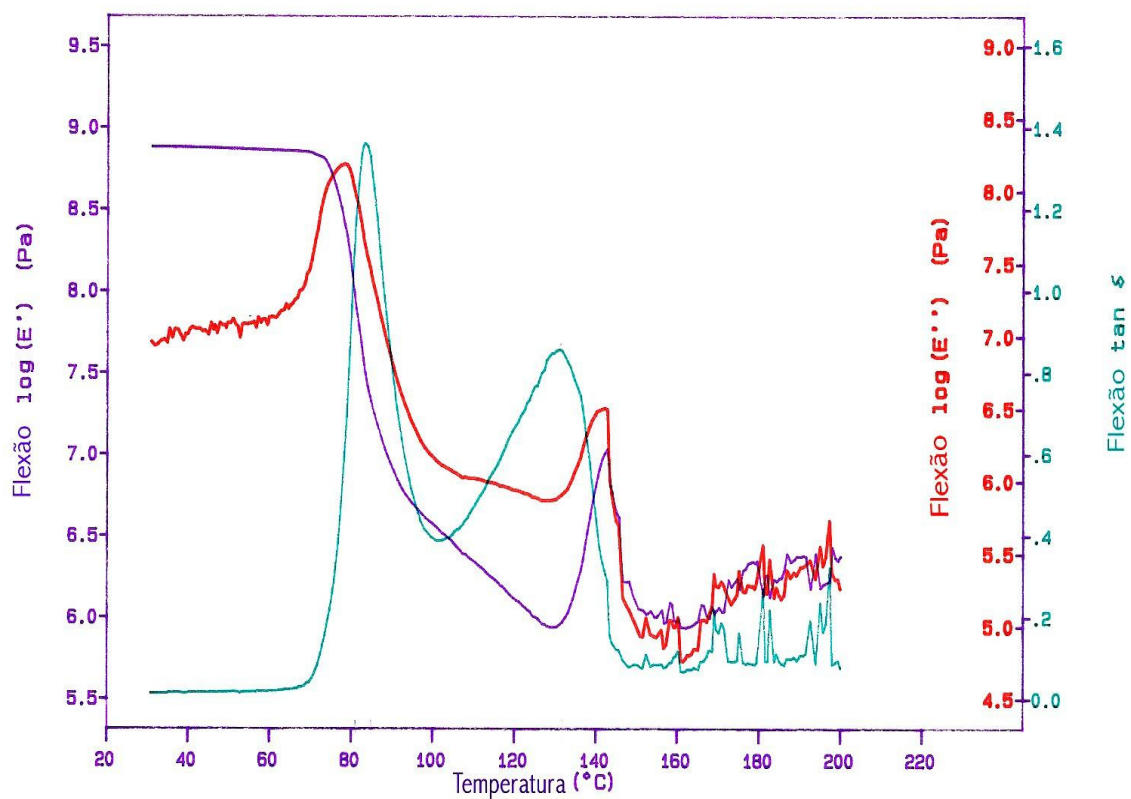


Figura 4.70 Curvas térmicas de DMTA para a blenda PET M / PEN E.

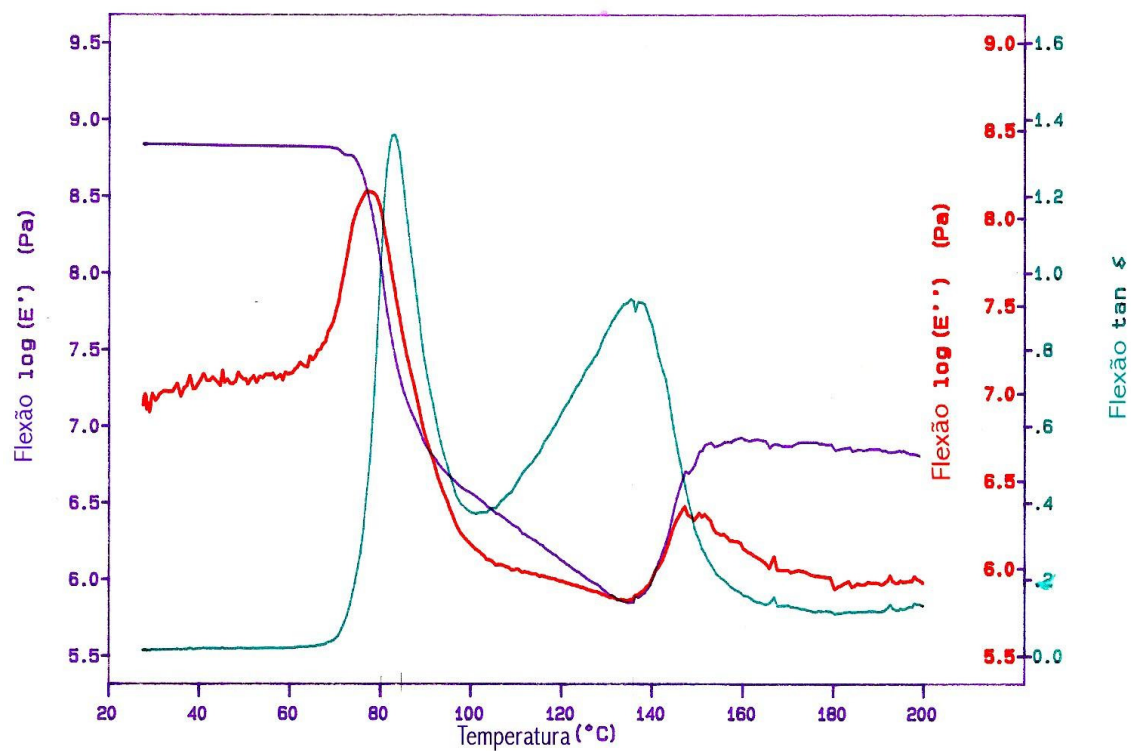


Figura 4.71 Curvas térmicas de DMTA para a blenda PET M / PEN M.

Analisando-se as curvas de $\tan \delta \times T$ verifica-se que para os polímeros puros estas apresentaram um único pico, ou seja, existe apenas uma temperatura de transição vítrea para estes materiais.

Para o PET puro as temperaturas encontradas foram de 80°C e para o PEN puro de 121°C.

Pela análise da curva de E'' , onde aparece também apenas um pico, os valores encontrados foram de 73°C para o PET e de 114°C para o PEN, ou seja, os valores são muito próximos para os materiais puros.

Observa-se que as curvas de $\tan \delta$ apresentam um outro pico a 116°C para o PET e 170°C para o PEN, sendo que estes são possivelmente devido a um rearranjo cristalino (aumento na cristalinidade) da amostra, o que é suportado pelo aumento no módulo de armazenamento (E').

Para polímeros que possuem T_g acima da temperatura ambiente e resfriados a uma alta velocidade, na faixa de temperatura entre T_g e T_m , podem sofrer processos de cristalização a frio, ou seja, acima de T_g as moléculas possuem energia suficiente para se cristalizarem.

As curvas térmicas para as blendas apresentaram exatamente o mesmo comportamento observado para os dois polímeros puros, ou seja, um pico máximo em E'' ou $\tan \delta$, quando ocorre um decaimento em E' , sendo que existe um segundo pico em $\tan \delta$, para um aumento em E' .

A Tabela 4.7 apresenta os valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) correspondentes aos valores máximos das curvas de E'' e $\tan \delta$ para os polímeros puros e para as blendas.

Tabela 4.7 Valores das temperaturas de transição vítrea (T_g) correspondentes aos máximos das curvas de E'' e $\tan \delta$, para o PET e o PEN puros e para as respectivas blendas.

MATERIAL	T_g ($^{\circ}\text{C}$) – E'' máximo	T_g ($^{\circ}\text{C}$) – $\tan \delta$ máximo	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) para $\tan \delta - 2^{\circ}$ pico
PET puro	74	80	116
PEN puro	115	123	170
PET E / PEN E	80	85	136
PET E / PEN M	80	85	134
PET M / PEN E	81	86	132
PET M / PEN M	80	85	136

Analisando-se a Tabela 4.7 pode-se perceber que os valores de T_g para as blendas estão um pouco acima do valor para o PET puro e são bem menores do que a T_g para o PEN puro, ou seja, apesar dos dois polímeros serem imiscíveis existe uma miscibilidade na blenda para promover a existência de uma única temperatura de transição vítrea para as blendas e que esta T_g apresenta um valor intermediário entre as respectivas T_g s dos dois polímeros puros, sendo que a T_g da blenda é mais próxima da T_g do polímero de maior concentração na blenda.

4.3.5 Ensaios Mecânicos

A Tabela 4.8 apresenta os valores para os ensaios mecânicos realizados na Máquina de Ensaios EMIC. Os valores de resistência à tração para as blendas, comparados com os do PET puro, são praticamente os mesmos, já com relação ao módulo de elasticidade, para as blendas este foi um pouco superior. No caso do alongamento na ruptura, as blendas apresentaram um valor inferior ao do PET puro, isto provavelmente devido as tensões internas presentes nos corpos de prova.

Tabela 4.8 Valores para a resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade em tração para as blendas processadas na injetora de maior dimensão – ensaios realizados segundo ASTM – 638.

AMOSTRA	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade em tração (MPa)
PET E (1ª condição)*	54,6	36,5	1.160
Blenda PET E / PEN E (1ª condição)*	55,8	23,6	1.305
Blenda PET E / PEN E (3ª condição)*	54,2	32,8	1.300
Blenda PET E / PEN E (4ª condição)*	54,7	28,0	1.295
Blenda PET E / PEN E (6ª condição)*	55,0	27,5	1.280
Blenda PET E / PEN E (7ª condição)*	55,3	26,2	1.295
Blenda PET E / PEN M (1ª condição)*	53,9	23,5	1.245
Blenda PET E / PEN M (7ª condição)*	49,9	10,3	1.190
Blenda PET M / PEN E (1ª condição)*	53,5	27,7	1.275
Blenda PET M / PEN E (2ª condição)*	51,6	24,0	1.245
Blenda PET M / PEN E (3ª condição)*	53,8	27,3	1.275
Blenda PET M / PEN M (1ª condição)*	52,6	29,8	1.265

* condição de injeção definidas na Tabela 3.10.

De modo geral, o comportamento mecânico das blendas foi muito similar ao do PET puro. Com as propriedades mecânicas obtidas pode-se dizer que as blendas de PET com PEN são compatíveis, já que não houve um decréscimo considerável nas propriedades da blenda quando comparada com o PET puro.

A Tabela 4.9 apresenta os valores dos ensaios mecânicos realizados na Máquina de Ensaio Instron, para os materiais puros e para as blendas,

obtidas na injetora de menor dimensão (PIC-BOY).

Tabela 4.9 Valores de força máxima, módulo secante a 1%, alongação na ruptura e resistência à tração na ruptura para os polímeros puros e para as blendas.

AMOSTRA	Força Máxima (kgf)	Módulo Secante a 1% (MPa)	Elongação na Ruptura (%)	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)
PET EASTMAN	100,2	1901	10,99	68,23
PET MITSUI	57,3	1940	1,8	39,0
PEN MITSUI	298,6	1799	22,0	75,7
PET E/PEN E	259,8	1681	26,0	63,7
PET E/PEN M	264,6	1713	15,0	64,9
PET M/PEN E	268,5	1765	6,2	65,8
PET M/PEN M	279,4	1649	54,6	68,0

Com relação à força máxima as blendas apresentaram um comportamento similar ao do PEN puro, superior ao apresentado pelos dois tipos de PET puro. Os resultados para o módulo e resistência à tração os valores obtidos são muito próximos ao do PET puro, sendo que o alongação na ruptura das blendas teve um aumento considerável com relação ao PET puro.

Para a blenda PET M/PEN E, se considerarmos o resultado apresentado pelo PET Mitsui puro, verifica-se que também houve uma melhoria no comportamento mecânico do material: ocorreu um aumento na resistência à tração e na alongação na ruptura e o módulo secante teve uma pequena diminuição.

4.3.6 Temperatura de Amolecimento Vicat

A Tabela 4.10 apresenta os valores do ponto de amolecimento Vicat para o PET puro e para as blendas.

Tabela 4.10 Valores do ponto de amolecimento Vicat para o PET puro e para as blendas processadas na injetora de maior dimensão.

AMOSTRA	Ponto de Amolecimento Vicat (°C) (Valores individuais**)			Ponto de Amolecimento Vicat (°C) (valor médio)
PET E (1ª condição)*	78/78	79/79	80/80	79
Blenda PET E/PEN E (1ª condição)*	81/82	82/82	82/83	82
Blenda PET E/PEN E (3ª condição)*	82/82	83/83	83/83	83
Blenda PET E/PEN E (4ª condição)*	82/82	83/83	83/83	83
Blenda PET E/PEN E (6ª condição)*	82/81	82/81	82/82	81,5
Blenda PET E/PEN E (7ª condição)*	83/84	84/84	85/85	84
Blenda PET E/PEN M (1ª condição)*	82/82	82/83	83/84	82,5
Blenda PET E/PEN M (7ª condição)*	80/80	80/81	81/81	80,5
Blenda PET M/PEN E (1ª condição)*	84/84	84/85	84/85	84,5
Blenda PET M/PEN E (2ª condição)*	81/81	82/82	83/83	82
Blenda PET M/PEN E (3ª condição)*	81/81	80/80	84/84	82
Blenda PET M/PEN M (1ª condição)*	80/81	82/82	82/82	82

* condição de injeção

**valores de 6 ensaios, realizados 2 a 2.

O ponto de amolecimento para as blendas permaneceu muito próximo do valor apresentado para o PET puro, sendo que foi em média cerca de 3 a 5°C superior para as blendas, ou seja, a adição de PEN ao PET, nas condições testadas alterou muito pouco o comportamento do polímero com relação ao ponto de amolecimento, sendo que para algumas aplicações o aumento de 3 a 5,5°C é muito importante.

4.3.7 Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

A tabela 4.11 apresenta os valores para a temperatura de distorção ao calor ou temperatura de deflexão térmica (HDT) para o PET puro e para as blendas.

Tabela 4.11 Temperatura de distorção ao calor ou temperatura de deflexão térmica (HDT) para o PET puro e para as blendas processadas na injetora de maior dimensão.

AMOSTRA	Temperatura de Distorção ao Calor (HDT) (°C)
PET E (1ª condição)*	72
Blenda PET E/ PEN E (1ª condição)*	79
Blenda PET E / PEN E (3ª condição)*	79
Blenda PET E / PEN E (4ª condição)*	79
Blenda PET E / PEN E (6ª condição)*	78
Blenda PET E / PEN E (7ª condição)*	80
Blenda PET E / PEN M (1ª condição)*	79
Blenda PET E / PEN M (7ª condição)*	79
Blenda PET M / PEN E (1ª condição)*	80
Blenda PET M / PEN E (2ª condição)*	79
Blenda PET M / PEN E (3ª condição)*	79
Blenda PET M / PEN M (1ª condição)*	79

O valor da temperatura de deflexão térmica para as blendas é superior ao valor para o PET puro em cerca de 8°C, ou seja, a incorporação de PEN ao PET provocou um aumento na resistência à temperatura de distorção do material, sendo que esse aumento foi o mesmo para todas as combinações,

ou seja, o tipo de PET ou de PEN não teve interferência no comportamento das blendas.

4.4 – Resultados da análise das blendas poliméricas PET E/PEN E (85/15) após a injeção das pré-formas e sopro das garrafas

4.4.1 – Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Tabela 4.12 apresenta os resultados de análise térmica em DSC para a pré-forma injetada e para as garrafas sopradas. Deve-se esclarecer que considera-se garrafa clear a que não teve adição de pigmento na sua formulação.

Tabela 4.12 Valores das temperaturas de transição vítrea no 1^o e no 2^o aquecimento (T_{g1} e T_{g2}), temperaturas de cristalização no aquecimento ($T_{C_{aq}}$) e no resfriamento ($T_{C_{resf.}}$), temperaturas de fusão no 1^o e no 2^o resfriamento (T_{m1} e T_{m2} , respectivamente).

AMOSTRA	T_{g1} (°C)	$T_{C_{aq}}$ (°C)	T_{m1} (°C)	$T_{C_{resf.}}$ (°C)	T_{g2} (°C)	T_{m2} (°C)
Pré-forma	81	172	241	-	81	223
Garrafa PET puro clear	82	-	248	170	-	251
Garrafa PET puro verde	82	-	245	163	-	248
Garrafa blenda clear	-	-	243	-	87	227
Garrafa blenda verde	-	-	238	-	87	228
Garrafa blenda âmbar	-	-	242	-	88	230

A pré-forma apresenta um pico exotérmico no 1^o aquecimento, sendo um indicativo de cristalização durante o aquecimento isto porque após ser injetada o resfriamento foi realizado rapidamente inibindo a cristalização do material e durante a análise ao ser aquecida acima de T_g ocorreu a formação de cristais, processo que é chamado de cristalização a frio.

Nas garrafas sopradas não há cristalização durante o aquecimento e a temperatura de fusão, tanto para o PET puro quanto para as blendas são muito próximas para o 1º aquecimento.

No 2º aquecimento verifica-se uma diminuição de aproximadamente 20°C na temperatura de fusão para as blendas com relação ao material puro. Após o 1º aquecimento seguido de resfriamento, toda a história térmica é destruída, sendo que no 2º aquecimento analisa-se apenas o comportamento do material sem a interferência do processamento.

No 2º aquecimento as temperaturas de fusão são menores ($\pm 10^\circ\text{C}$) do que para o 1º aquecimento, isto pode ser explicado pelo fato de que no 1º aquecimento, devido ao processamento (injeção/sopro) que induz a orientação das moléculas foi necessário uma temperatura superior para que o material passasse do estado sólido para o fundido, orientação esta que foi destruída com o processo de aquecimento/resfriamento realizado na amostra.

Ao se comparar os valores obtidos para as garrafas com os obtidos para as amostras injetadas (Tabela 4.3) verifica-se que os resultados são iguais, ou seja, após serem eliminado os efeitos do processo, (injeção e injeção/sopro) obteve-se os valores de T_m do material sem o efeito do tipo de processamento pelo qual a amostra foi obtida, sendo que apenas os fatores moleculares, a estrutura cristalina, a ordem molecular, é que são os responsáveis pelo comportamento térmico da amostra.

4.4.2 – Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Tabela 4.13 apresenta os resultados das análises de RMN para a garrafa de PET puro e das garrafas da blenda clear, verde e âmbar.

Tabela 4.13 Valores das frações de unidades de etileno de 2 análises (1^a, 2^a análises) e os valores médios (Vm) destas unidades TET (unidade de etileno entre 2 grupos de tereftalato), NEN (unidade de etileno entre 2 grupos naftalato) e TEN (unidade de etileno entre 1 grupo tereftalato e 1 grupo naftalato).

AMOSTRA	Unidades TET f_{TET} (%)			Unidades TEN f_{TEN} (%)			Unidades NEN f_{NEN} (%)		
	1 ^o	2 ^o	Vm	1 ^o	2 ^o	Vm	1 ^o	2 ^o	Vm
Pré-forma blenda	84.7	85.3	85.0	8.6	6.2	7.4	6.7	8.4	7.6
Garrafa blenda clear	87.0	85.7	86.3	5.7	6.4	6.1	7.3	7.9	7.6
Garrafa blenda verde	84.1	85.2	84.7	7.8	7.5	7.7	8.1	7.2	7.6
Garrafa blenda âmbar	84.6	86.0	85.3	7.4	7.0	7.2	8.0	7.0	7.5

As condições de processo para os três tipos de garrafas – clear, verde e âmbar – foram as mesmas. No entanto, pode-se perceber pela análise dos dados obtidos que as garrafas verde e âmbar apresentam um valor maior de unidades TEN do que a garrafa clear, ou seja, a reação de transesterificação foi menor na garrafa sem pigmento.

Comparando-se os resultados das garrafas da blenda PET E / PEN E com os das amostras injetadas na máquina de maior dimensão (Tabela 4.5) observa-se que os valores de frações TEN para as garrafas foi menor do que para as amostras apenas injetadas que apresentaram em média 9,3% de fração TEN.

As Figuras 4.72 a 4.77 mostram os espectros de RMN para a pré-forma da blenda, para as garrafas e para uma garrafa de PET puro processada nas mesmas condições que as da blenda.

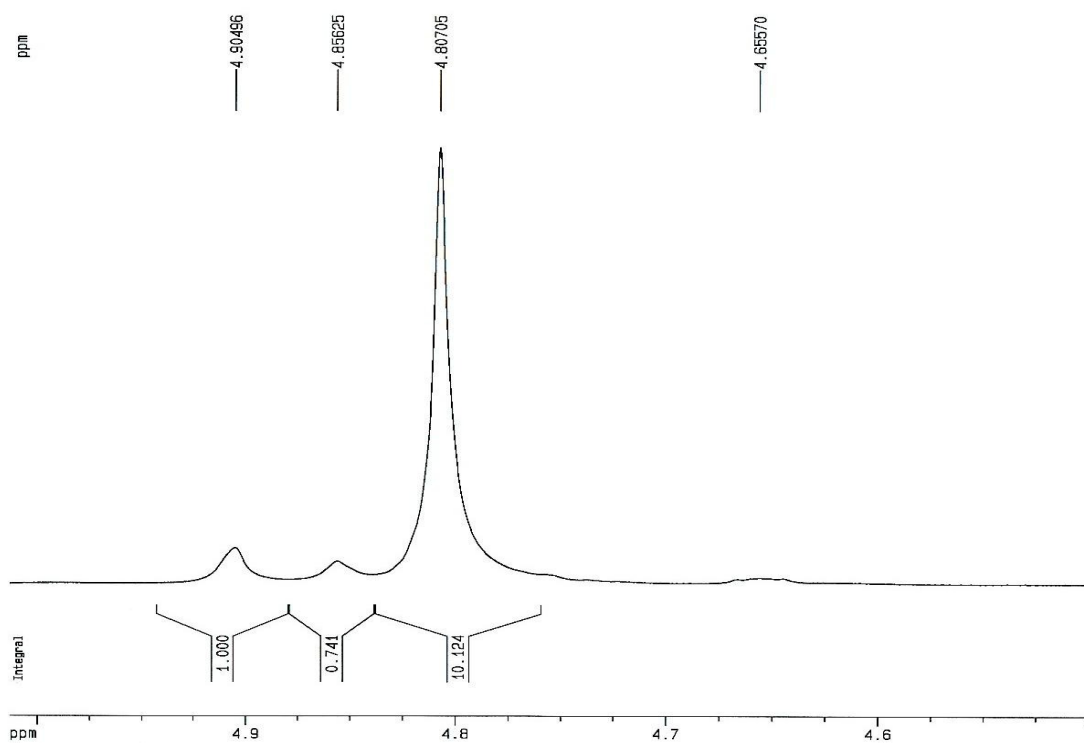


Figura 4.72 Espectro de RMN ^1H da pré-forma da blenda PET E / PEN E.

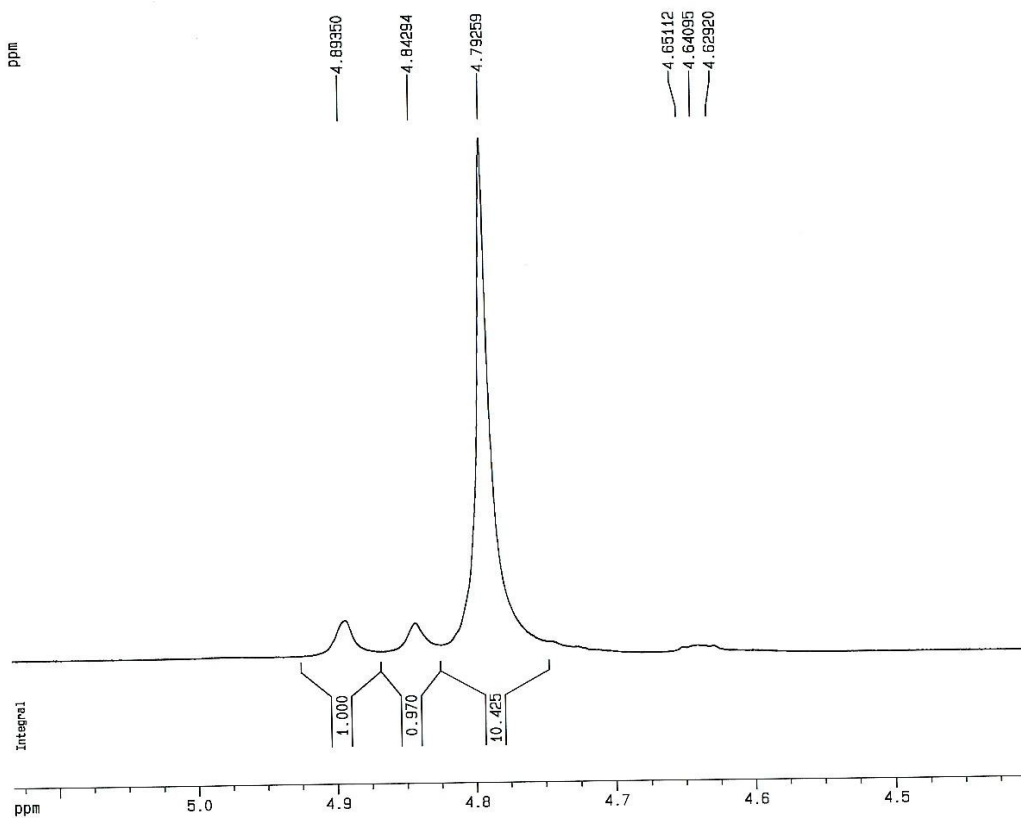
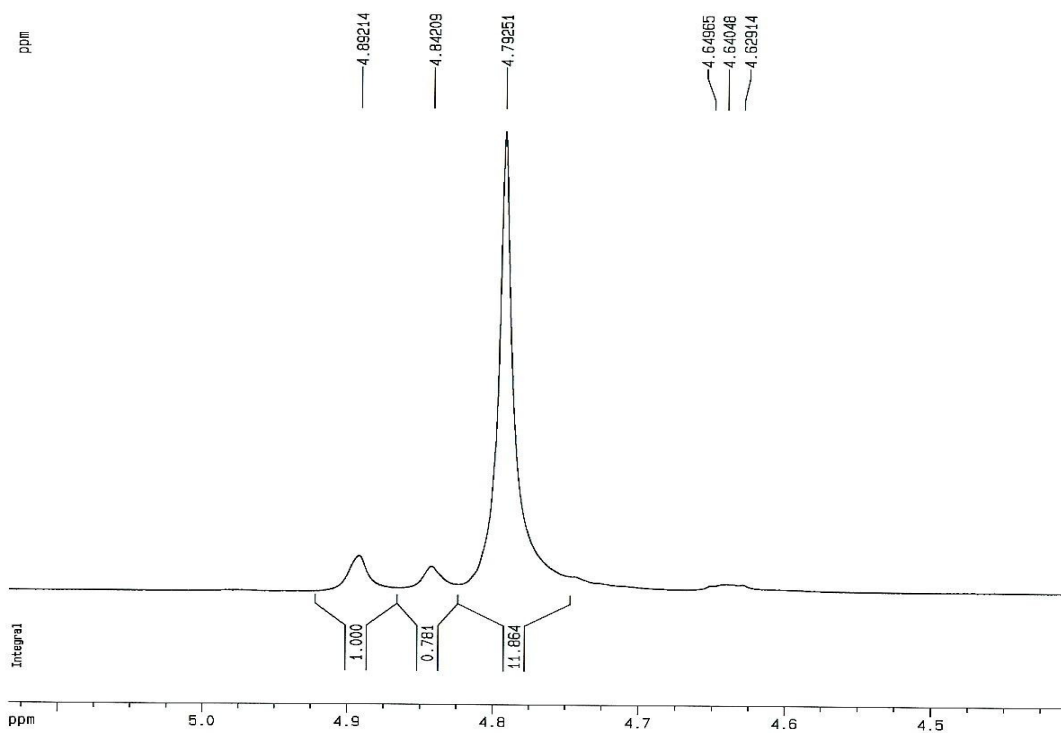
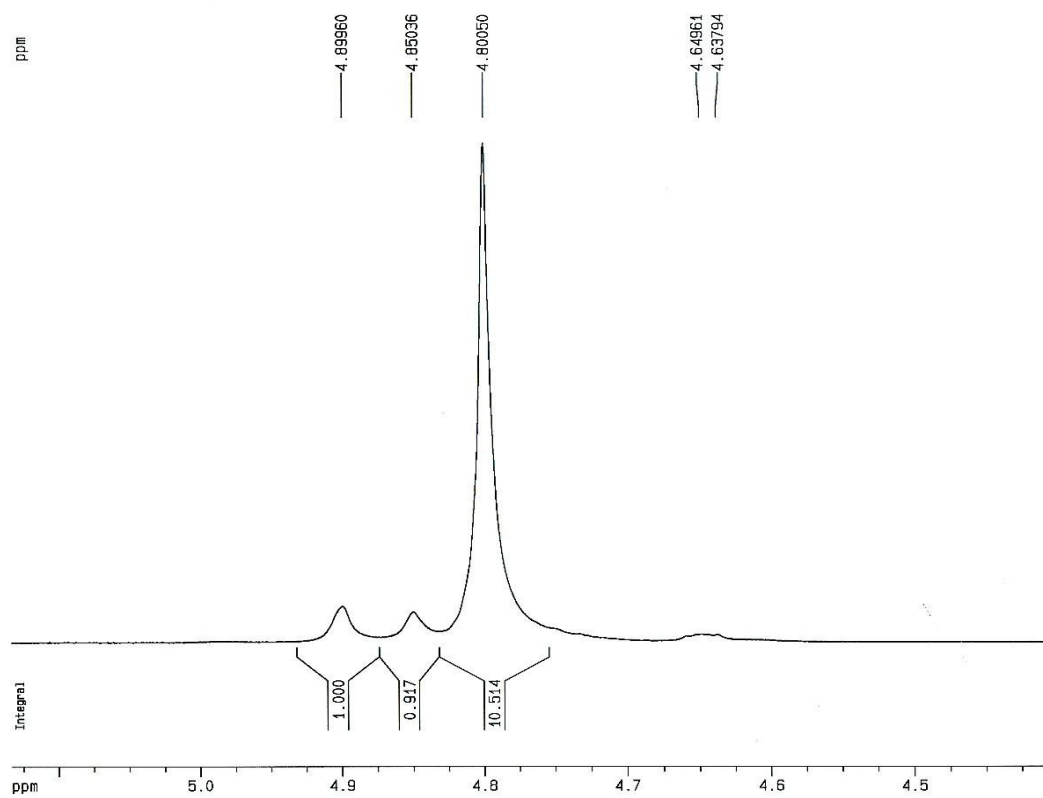


Figura 4.73 Espectro de RMN ^1H da garrafa clear da blenda PET E/PEN E.

Figura 4.74 Espectro de RMN ^1H da garrafa verde da blenda PET E/PEN E.Figura 4.75 Espectro de RMN ^1H da garrafa âmbar da blenda PET E/PEN E.

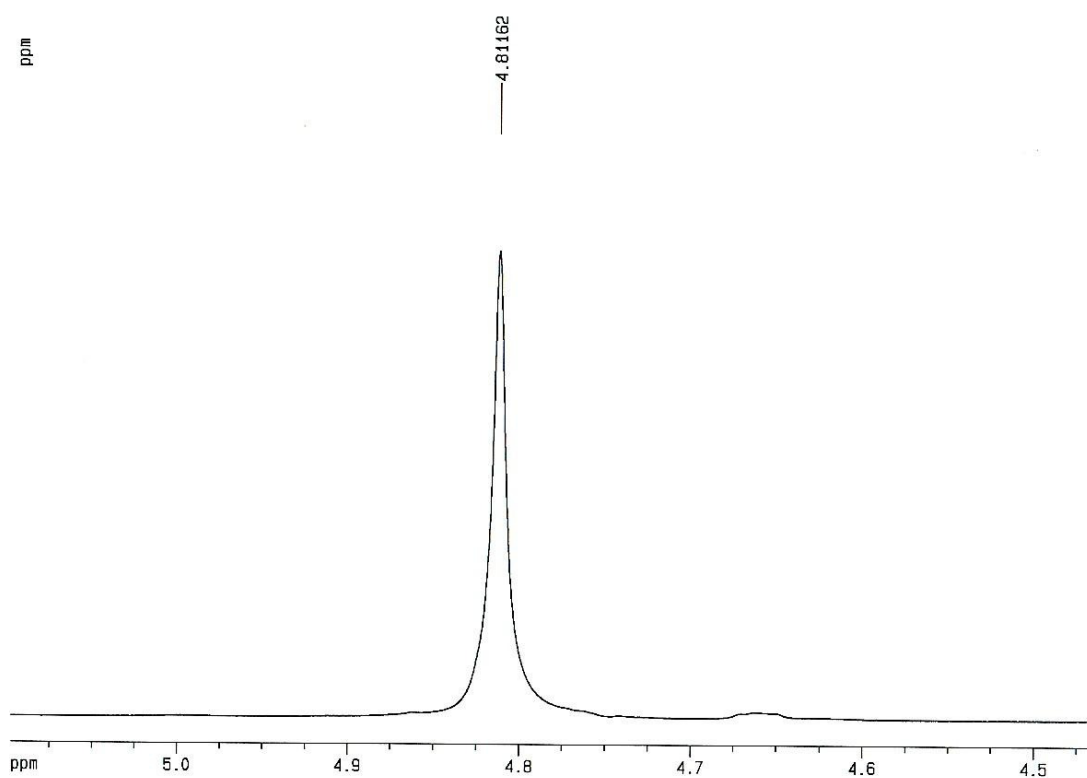


Figura 4.76 Espectro de RMN ^1H da garrafa de PET E puro clear.

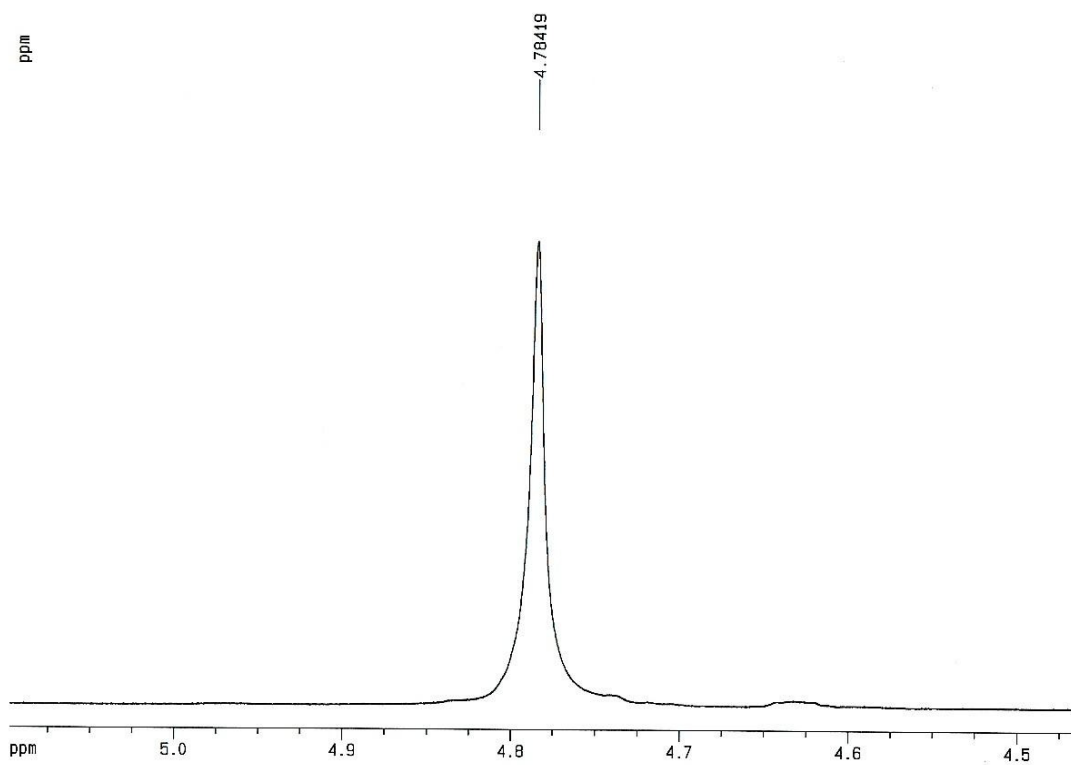


Figura 4.77 Espectro de RMN ^1H da garrafa de PET E puro verde.

A Tabela 4.14 apresenta os valores P_{NT} , P_{TN} , Ln_{PET} , Ln_{PEN} e B calculados para a pré-forma e para as garrafas das blendas, com seus respectivos valores médios e desvios padrões.

Tabela 4.14 Valores de P_{TN} , P_{NT} , Ln_{PET} , Ln_{PEN} e B calculados para a pré-forma as garrafas das blendas, com seus respectivos valores médios e desvios-padrão.

AMOSTRA	P_{TN}	P_{NT}	Ln_{PET}	Ln_{PEN}	B
Pré-forma	0.33±0.06	0.04±0.01	24.51±3.81	3.13±0.57	0.37±0.07
Garrafa clear	0.29±0.01	0.03±0.01	29.53±1.85	3.51±0.05	0.32±0.01
Garrafa verde	0.34±0.01	0.04±0.01	23.44±0.71	2.97±0.07	0.38±0.01
Garrafa âmbar	0.32±0.01	0.04±0.01	24.72±0.79	3.09±0.09	0.36±0.01

Observa-se que o grau de aleatoriedade calculado para todas as garrafas da blenda está mais próximo de zero, o que teoricamente significa que o copolímero formado durante o processamento está mais próximo ao comportamento de copolímeros em bloco, resultado que comparado com os valores obtidos para as amostras injetadas na máquina de maior dimensão (Tabela 4.6) está próximo ao da blenda PET E/ PEN E, cujo valor para o grau de aleatoriedade foi de 0,42.

Verifica-se que o comprimento da seqüência dos segmentos dos homopolímeros diminui e o grau de aleatoriedade aumenta quando a reação de transesterificação é maior, ou seja, quando f_{TEN} aumenta, indicando que as “transreações” produzem um copolímero em bloco no início das reações e, então, com o prosseguimento da reação, forma-se um copolímero aleatório, como é verificado a partir dos valores do grau de aleatoriedade obtido para as blendas.

4.4.3 Ensaios Mecânicos

A Tabela 4.15 apresenta os resultados para os ensaios mecânicos realizados em uma máquina de ensaios Instron, para as garrafas de PET puro e para as blendas.

Tabela 4.15 Valores de força máxima, módulo secante a 1%, alongação na ruptura e resistência à tração na ruptura para amostras das garrafas de PET puro e para as blendas.

AMOSTRA	Força Máxima (kgf)	Módulo Secante a 1% (MPa)	Elongação na Ruptura (%)	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)
Garrafa PET puro clear	21,1	2047	31,7	114,7
Garrafa PET puro verde	20,1	1908	29,0	109,8
Garrafa blenda clear	21,0	2288	27,4	114,4
Garrafa blenda verde	19,8	2428	22,2	108,0
Garrafa blenda âmbar	19,9	3624	23,8	108,5

As garrafas da blenda tiveram um comportamento superior ao obtido para a garrafa de PET puro, com relação ao módulo. Com relação a alongação na ruptura e a resistência à tração na ruptura o comportamento da blenda foi muito próximo ao do PET puro, sendo que a blenda clear teve o melhor comportamento mecânico com relação às outras com pigmento verde e âmbar.

Pelos resultados pode-se dizer que a utilização de diferentes pigmentos causa alterações no comportamento do produto, sendo que as alterações não são muito drásticas, mas a blenda sem pigmento apresentou uma melhoria com relação ao polímero puro, enquanto que as garrafas com pigmentos tiveram uma pequena diminuição das propriedades.

4.4.4 Permeabilidade a gases

Os resultados da taxa de permeabilidade ao oxigênio são apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 Taxas de permeabilidade ao oxigênio a 25°C, a seco e 0,21 atm de pressão parcial de gás permeante.

Amostra	TPO ₂ cm ³ (CNTP) / m ² / dia				
	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	IV*	CV** (%)
Garrafa PET clear (controle)	0,040	0,105	0,073	0,040 - 0,105	63
Garrafa blenda PET/PEN clear	0,070	0,105	0,088	0,070 - 0,105	28
Garrafa PET verde (controle)	0,035	0,035	0,035	-	-
Garrafa blenda PET/PEN verde	0,035	0,035	0,035	-	-
Garrafa blenda PET/PEN âmbar	0,030	0,030	0,030	-	-

*IV – intervalo de variação;

**CV – coeficiente de variação.

Os ensaios foram realizados em duplicata para a confirmação dos resultados, sendo que deve ser ressaltado que para a garrafa de PET clear houve uma grande diferença entre os resultados dos dois ensaios (0,040 e 0,105). Analisando-se os resultados individualmente, para o 1º ensaio, as blendas verde e âmbar apresentaram menor permeabilidade do que a blenda clear, como também em relação ao PET puro, ou seja, estas blendas tiveram melhor desempenho do que o material puro. Com relação ao 2º ensaio, os valores de permeabilidade para a blenda verde e para a âmbar foi repetido, sendo que a blenda clear e a garrafa de PET puro apresentaram um valor de permeabilidade ao oxigênio 3 vezes maior ao obtido com as outras blendas.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- 1 - A análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi fundamental na verificação da miscibilidade dos polímeros nas blendas.
- 2 - Os resultados de DSC mostraram que a blenda PET/PEN (85/15) apresenta miscibilidade, pois as blendas apresentaram apenas uma temperatura de transição vítrea e uma temperatura de fusão cristalina fato característico de polímeros miscíveis.
- 3 - A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) mostrou ser uma técnica importante para a quantificação das reações de transesterificação que ocorrem nas blendas do PET com PEN.
- 4 - O processamento de blendas PET com PEN promove a ocorrência de reações de transesterificação entre os polímeros, sendo que estas reações promovem o aparecimento de um 3^o pico de ressonância (4,85 ppm), numa faixa intermediária aos picos de ressonância dos polímeros puros – 4,80 ppm para o PET e 4,90 ppm para o PEN.
- 5 - O grau de aleatoriedade calculado a partir dos dados de RMN confirmaram que primeiramente formam-se copolímeros em bloco e com o aumento das reações de transesterificação formam-se copolímeros aleatórios.
- 6 - A técnica de DMTA confirmou o resultado obtido em DSC, quanto à miscibilidade dos polímeros, ou seja, que o PET e o PEN são miscíveis, pois através dessa técnica comprovou-se que as blendas possuem apenas uma T_g.
- 7 - Os resultados de DMTA mostraram que os polímeros puros, PET e PEN, como também as blendas sofrem cristalização a frio durante aquecimento controlado, processo que ocorre numa faixa de temperatura entre a T_g e T_m do material.
- 8 - A Análise Termogravimétrica (TGA) confirmou que o PEN é termicamente mais estável do que o PET, pois apresenta uma temperatura de início de degradação maior do que o PET.

- 9 - A análise de TGA confirmou a ocorrência de reações de transesterificação na blenda, pois as blendas apenas misturadas tiveram uma temperatura de início de decomposição inferior a das blendas processadas, isto é, com o processamento as reações de intertroca melhoraram a estabilidade do PET (polímero em maior concentração nas blendas estudadas) devido ao efeito aditivo de propriedade promovido pelo PEN incorporado ao PET.
- 10 - As técnicas de HDT e Ponto de Amolecimento Vicat comprovaram que a adição de PEN ao PET promoveu um ganho nas propriedades do PET quanto a temperatura de amolecimento e temperatura de distorção ao calor.
- 11 - A garrafa de blenda clear apresentou um melhor desempenho em tração do que a garrafa de PET puro, ou seja, as propriedades mecânicas da blenda foram superiores ao polímero puro devido a miscibilidade dos polímeros, o que ocasionou a compatibilidade dos mesmos.

6 SUGESTÕES DE FUTUROS TRABALHOS

- 1 - Investigar mais profundamente o processamento das blendas PET / PEN, quanto às condições de secagem das mesmas, como também quanto aos parâmetros do processo – temperatura, pressão de injeção, tempos de processo.
- 2 - Estudar blendas com diferentes concentrações para verificar se as reações de transesterificação ocorrem e qual o nível das reações em diferentes concentrações de PET : PEN.
- 3 - Utilizar outras técnicas de caracterização para as blendas, como por exemplo, Microscopia Eletrônica e Difração de Raios-X.
- 4 - Aprofundar estudo do comportamento de barreira da blenda PET / PEN.
- 5 - Analisar o PEN em GPC, quanto a polidispersividade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - PADULA, M. Embalagem soprada de PET para enchimento a quente. **Boletim do CETEA - ITAL**, v. III, nº5, p. 5-6, setembro/outubro, 1991.
- 2 - PET - Ficha Técnica nº 9 do CEMPRES (Compromisso Empresarial para Reciclagem), Rio de Janeiro, 1995.
- 3 - LABRONICI, M. Poliéster para Garrafas – Experiência Brasileira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 3. 1995, Rio de Janeiro. **Anais...** 1991. p.31-34,.
- 4 - OBLATH, R.M. The use of recycled polyester in packaging. In: WORLD CONFERENCE ON PACKAGING, 8. Campinas. **Anais...** 1993. p.543-549.
- 5 - NITSCHKE, C.C. Polyethylene terephthalate: PET, engineering-grade. In: **Modern Plastics Encyclopedia Handbook**, p.23-26, 1994/1995.
- 6 - PET Busca Agresivamente Ampliar Su Mercado. **Empaque 49**, p.5-7, agosto/setembro, 1995.
- 7 - PET Sin Límites. **Empaque 49**, p.9-11, agosto/setembro, 1995.
- 8 - COLTRO, L. Embalagem e Ecologia: uma convivência saudável, **Engarrafador Moderno**, nº 45, maio/junho, 1996.
- 9 - SINO, M. A. PET Deslança nas Garrafas e Atrai Novos Investimentos. **Plástico Moderno**, p. 22-28, junho, 1996.
- 10 - BAKKER, M. PET Recycled Content: the Focus in on Food Contact. In: PACKAGING STRATEGIES, 1995. **Conference Proceedings...** 1995. 15p.
- 11 - O PET em maior escala. **Embanews**, p. 24-26, outubro, 1996.
- 12 - COSTA, S. M. Com a mão na massa. **Plásticos em Revista**, p.14-17, novembro, 1996.
- 13 - MONTENEGRO, R. S. P., MONTEIRO FILHA, D. C., PAN, S. S. K. Resina PET para recipientes, **BNDES Setorial**, 4, p. 62-89, 1996.

- 14 - THE GOOD-YEAR TIRE & RUBBER COMPANY. Modified polyethylene naphthalate. **Patente Européia** 0335818 A2, 1989.
- 15 - BECTON DICKINSON AND COMPANY Polymer compositions and their blends. **Patente Européia** 0510591 A2, 1992.
- 16 - Eastman Polyesters and the Environment – A success story. **Publicação MBC-104A**, Eastman Chemical Company, 1992.
- 17 - PADULA, M. PEN – O plástico do futuro, Informativo CETEA - **Boletim do CETEA – ITAL**. Campinas, v. 6, nº 5, p. 8, setembro/outubro, 1994.
- 18 - Container fabrication of naphthalate-based polyesters. **Bulletin FA-18 Amoco Chemicals**, abril, 1995.
- 19 - SHERMAN, L. M. Get ready for PEN blow molding, **Plastics Technology**, 4p., maio, 1995.
- 20 - PEN bottle commercialization delays appear short-term. **Modern Plastics International**, p.19-21, novembro, 1995.
- 21 - KILLESTIJN, I.K. PEN/PET containers in Europe...A case study. In: PACKAGING STRATEGIES, 1995. **Conference Proceedings...** 1995. 10p.
- 22 - Will PEN be mightier than PET?. **Packaging Review**, p.13-17, setembro, 1995.
- 23 - PADULA, M. PEN reforça propriedades do PET. **Anuário Brasileiro do Plástico**, p. 24-25, 1995.
- 24 - PEN – uma opção para embalagens. **Informativo ABPol**, p.3, abril/maio, 1995.
- 25 - MURPHY, J. Amoco backs NDC potential in plastics - to the tune of \$10 million. **High Performance Plastics**, p.2, agosto, 1995.
- 26 - Eastman adding PEN capacity. **Polymers News**, v. 20, nº 8, p.247, 1995.

- 27 - CALLANDER, D., SISSON, E. Resinas para packaging de alta performance basada en PEN y Naftalato. **Tecnologia de PET/PEN**, v. 1, nº 1, p.64-72, outubro,1994.
- 28 - Nueva Resina PEN – Para fabricar envases resistentes al calor. **Tecnologia de PET/PEN**, v. 1, nº 1, p. 74, outubro,1994.
- 29 - NAKAJIMA, H. Fabrication of naphthlate-containing wide mouth jars. In: BEV-PAK AMERICAS, 1995, Tarpon Springs. **Proceedings...** 1995. p.81-97.
- 30 - SISSON, E. A.; HOWELL, R.W. Shell Chemical Company HiPertuf™ resins: redefining the polyester packaging envelope for higher temperature and chemically aggressive applications. In: BEV-PAK AMERICAS, 1995, Tarpon Springs. **Proceedings...** 1995. p.1-17.
- 31 - Máquinas para fabricar envases en PET, polipropileno y pruebas incluyendo PEN. **Tecnologia de PET/PEN**, v. 1, nº 1, p.49-55, outubro, 1994.
- 32 - Producción de envases PEN en la nueva SBO 2/3 de SIDEL. **Tecnologia de PET/PEN**, v. 1, nº 1, p.75, outubro, 1994.
- 33 - SIDEL Indústria e Comércio Ltda – Todo para el soplado. **Tecnologia de PET/PEN**, v. 1, nº 2, p.10-12, maio, 1995.
- 34 - Ambiente favor pode elevar oferta de resina - Reportagem especial sobre a Brasilplast 95. **Plastico Moderno**, p.14-18, maio,1995.
- 35 - STOUGHTON, P. Sistemas de secado por deshumidificación para el procesamiento com éxito de PET/PEN. **Tecnologia de PET/PEN**, v. 1, nº 3, p.29-32, outubro,1995.
- 36 - El PEN sigue avanzando: Aplicaciones de importancia en Packaging, **Tecnologia de PET/PEN**, v. 2, nº 4, p.18, abril,1996.
- 37 - PEN writes a new chapter on container performance. **Packaging Digest**, p. 64-65, julho,1995.
- 38 - DENIS, G.; MASINI, G. - Actualización sobre la actividad en SIPA con poliésteres a base de naftalato. **Tecnologia de PET/PEN**, v. 2, nº 4, p.19-22, abril,1996.

- 39 - PEN – Uma nova resina para botellas moldeadas por soplado. **Tecnologia del Plástico**, nº 70, p.14-18, setembro,1996.
- 40 - PEN mostra aplicações. **Embanews**, p. 20, novembro, 1995.
- 41 - Cerveja testa garrafa de PEN. **Plástico Moderno**, p.4-5, julho,1996.
- 42 - TEIJIN POLYETHYLENE NAPHTHALATE RESIN. **Technical Information, Teijin Limited**, 12p., 1990.
- 43 - KIM, B.S.; JANG, S.H. Morphology and Mechanical Properties of Liquid Crystalline Copolyester and Poly(Ethylene-2,6-Naphthalate) Blends, **Polymer Engineering and Science**, v. 35, nº 6, p.538-545, março,1995.
- 44 - GOHIL, R.M.; KIT, K.M.; SCHULTZ, J.M. - Morphology and Barrier Properties of Oriented Blends of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Ethylene 2,6-Naphthalate) with Poly(Ethylene-co-Vinyl Alcohol). **Polymer Engineering and Science**, v. 35, nº 8, p.680-692, abril,1995.
- 45 - KIM, B.S.; JANG, S.H. - Rheology and Thermal Properties of Liquid Crystalline Copolyester and Poly(Ethylene-2,6-Naphthalate) Blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, nº 18, p.1421-1431, setembro,1995.
- 46 - LEE, S.C.; YOON, K.H. - Compatibility of Poly(Ethylene-2,6-Naphthalate) and Poly(Butylene-2,6-Naphthalate) Blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 35, nº 22, p.1807-1810, novembro,1995.
- 47 - WANG, C.S.; SUN, Y.M. - Studies on the Formation of Novel Copolyesters Containing Naphthalene and Aralkyloxy Structures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, p.1189-1197, 1995.
- 48 - DESOUTTER, L. - Further Blow Molding Developments of PET/PEN Blend Bottles. In: BEV-PAK AMERICAS, 1995, Tarpon Springs. **Proceedings...** p.43-61, 1995.
- 49 - HOWELL, M. - Examining Conveyor Lubricant Stress Cracking and Hot Washing Characteristics of PEN Bottles. In: BEV-PAK AMERICAS, 1995, Tarpon Springs. **Proceedings...** p.63-68, 1995.

- 50 - KOCH, M. - Preliminary Process and Container Evolution of PET/PEN Combinations. In: BEV-PAK AMERICAS, 1995, Tarpon Springs. **Proceedings...** p.69-79, 1995.
- 51 - HEINRICH, M. - Naphthalate-based Polyesters – International Regulatory Update. In: BEV-PAK AMERICAS, 1995, Tarpon Springs. **Proceedings...** p.99-121, 1995.
- 52 - Notícias. **Anuário Brasileiro do Plástico** - Editora Química e Derivados, p.30-31, 1996.
- 53 - Supercycle: Impacto Mundial. **Tecnologia de PET/PEN**, v. 2, nº 4, p. 9-14, abril, 1996.
- 54 - PÓ, R., OCCHIELLO, E., GIANNOTTA, G., PELOSINI, L., ABIS, L. New polymeric materials for containers manufacture based on PET/PEN copolyesters and blends. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 7, p. 365-373, 1996.
- 55 - Developmental Processes Aim at Slashing Price of PEN Resin. **Packaging Strategies**, p. 3-4, outubro, 1996.
- 56 - Materials: Higher Barrier Properties. **Modern Plastics International**, p.136-138, outubro, 1996.
- 57 - Visto de Permanência. **Plásticos em Revista**, p.26-32, junho, 1997.
- 58 - Na flor da idade. **Plásticos em Revista**, p. 81-84, fevereiro, 1999.
- 59 - Com a mão na massa. **Plásticos em Revista**, p. 130-131, fevereiro, 1999.
- 60 - Correndo pelas beiradas. **Plásticos em Revista**, p. 47, março, 1999.
- 61 - CARR, P. L., ZHANG, H., WARD, I.M. The production and properties of Poly(ethylene naphthalate-2,6-dicarboxylate) monofilaments. **Polymers for Advanced Technologies**, p.39-46, 1996.
- 62 - JAGER, J., JUIJN, J. A., VAN DER HEUVEL, C. J. M., HUIJTS, R. A. Poly(ethylene-2,6-naphthalenedicarboxylate) fiber for industrial applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 57, p.1429-1440, 1995.

- 63 - BILLMEYER, F. W. **Textbook of Polymer Science**. New York, Ed. John Wiley, 1984.
- 64 - WILLIAMS, D. J. **Polymer Science and Engineering**. New Jersey, Ed. Prentice-Hall, 1971.
- 65 - MURTHY, N. S., CORREALE, S. T., MINOR, H. Structure of the amorphous phase in crystallizable polymers: Poly(ethylene terephthalate). **Macromolecules**, v. 24, nº 5, p.1185-1189, 1991.
- 66 - MICHEL, A. G., PORTER, R. S. Cold crystallization and thermal shrinkage of uniaxially drawn poly(ethylene 2,6-naphthalate) by solid-state coextrusion. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 27, p.2587-2603, 1989.
- 67 - ÜLÇER, Y., ÇAKMAK, M. Hierarchical structural gradients in injection moulded poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) parts. **Polymer**, v. 35, nº 26, p.5661-5671, 1994.
- 68 - KIM, J. C., ÇAKMAK, M. Necking behaviour and structure development in uni and biaxially stretched Poly(ethylene naphthalate)/Poly(ether imide) blend films. **ANTEC 1995**, p.1453-1455, 1995.
- 69 - ÜLÇER, Y., ÇAKMAK, M. Texture of injection moulded Poly(ethylene-2,6-naphthalatedicarboxylate) parts. **Polymer**, v. 83, nº 12, p.2907-2923, 1997.
- 70 - HUIJTS, R.A., VRIES, A.J. de Mechanical Behaviour of Poly(ethylene 2,6-naphthalene-dicarboxylate) (PEN) fibres near the glass-rubber transition temperature. **Intern. J. Polymeric Mater.**, v. 22, p.231-236, 1993.
- 71 - BUCHNER, S., WISWE, D., ZACHMANN, H.G. Kinetics of crystallization and melting behaviour of poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate). **Polymer**, 30, p.480-488, março, 1989.
- 72 - NAKAMAE, K., NISHINO, T., TADA, K., KANAMOTO, T., ITO, M. Elastic modulus of the crystalline regions of poly(ethylene-2,6-naphthalate). **Polymer**, v. 34, nº 15, p.3322-3324, 1993.
- 73 - PARK, S.S., IM, S.S., KIM, D.K. Kinetics for the catalyzed formation of poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) by various metal compounds.

- Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 32, p. 2873-2881, 1994.
- 74 - MURAKAMI, S., NISHIKAWA, Y., TSUJI, M., KAWAGUCHI, A., KOHJIYA, S.; CAKMAK, M. A study on the structural changes during uniaxial drawing and/or heating of poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) films. **Polymer**, v. 36, nº 2, p.291-297, 1995.
- 75 - CHENG, S.Z.D., WUNDERLICH, B. Glass transition and melting behaviour of poly (ethylene - 2,6 - naphthalene dicarboxylate), **Macromolecules**, v. 21, p.789-797, 1988.
- 76 - CAKMAK, M., LEE, S.W. Molecular mechanism of neck formation in uniaxially stretched poly(ethylene naphthalate) films. **Polymer**, v. 36, nº 21, p.4039-4054, 1995.
- 77 - Shell Chemical Company , Qué es el PEN, **Tecnologia PET / PEN**, v. 2, nº 4, p. 22-23.
- 78 - RUEDA, D. R., VARKALIS, A., VIKSNE, A., BALTÁ CALLEJA, F. J., ZACHMANN, H. G. Physical Aging in Poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) in Relation to Sorbed Water, Enthalpic Relaxation, and Mechanical Properties. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 33, p.1653-1661, 1995.
- 79 - RUEDA, D. R., VIKSNE, A., MALERS, L., BALTÁ CALLEJA, F. J. Influence of morphology on the microhardness of poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate). **Macromol. Chem. Phys.**, v. 195, p. 3869-3876, 1994
- 80 - STEWART, M.E., COX, A. J., NAYLOR, D. M. Reactive processing of poly (ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) / poly(ethylene terephthalate) blends. **Polymer**, v. 34, nº 19, p.4060-4067, 1993.
- 81 - ABIS, L., MERLO, E., PÓ, R. Magic angle carbon-13 NMR study of solid poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate). **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 33, p.691-697, 1995.
- 82 - CAKMAK, M., WANG, Y.D., SIMHAMBHATLA, M. Processing characteristics, structure development, and properties of uni and biaxially stretched poly(ethylene 2, 6 naphthalate) (PEN) films. **Polymer Engineering and Science**, v. 30, nº 12, p.721-733, junho, 1990.

- 83 - ITO, M., HONDA, K., KANAMOTO, T. Two-stage drawing of Poly(ethylene 2,6-naphthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 46, p.1013-1023, 1992.
- 84 - SPIES, C., ZACHMANN, H.G. Investigation of the molecular mobility in a ternary copolyester in the liquid crystalline and isotropic states by means of deuterium N.M.R. **Polymer**, v. 35, nº 18, p.3816-3826, 1994.
- 85 - NISHINO, T., GOTOH, Y., NAKAMAE, K. Elastic modulus of the crystalline regions of poly(ethylene naphthalate) and its temperature dependence. **Polymer Preprints**, Japan (English Edition), v. 42, nº 5-11, p.E1186, 1993.
- 86 - MURAKAMI, S., TORII, H., NISHIKAWA, Y., TSUJI, M., KAWAGUCHI, A., CAKMAK, M. Study on the structural change in the drawing process of PEN poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) using the X-ray diffraction apparatus equipped with imaging plates. **Polymer Preprints**, v. 42, nº 5-11, p.E1138, 1993.
- 87 - BALTA CALLEJA, F.J., SANTA CRUZ, C., CHEN, D., ZACHMANN, H. G. Influence of composition and molecular structure on the microhardness of liquid crystalline copolymers. **Polymer**, v. 32, nº 12, p.2252-2257, 1991.
- 88 - CHENG, S. Z. D., JANIMAK, J. J., ZHANG, A., GUAN, J., CHU, A. L. A study on the correlation between rigid and oriented amorphous fractions in uniaxially drawn poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate). **Polymer Bulletin**, v. 20, p.449-453, 1988.
- 89 - MARSHALL, D. Battle of the bottle. **Asian Plastics News**, p.12-13, julho/agosto, 1997.
- 90 - HAGE Jr, E. **Blendas poliméricas**. São Paulo: ABPol, 1992. 136p. Apostila.
- 91 - PAUL, D. R., BARLOW, J. W., KESKKULA, H. Polymer blends. In: MARK, H.F., BIKALES, N. M., OVERBERGER, C. G., MENGES, G. (Eds.) **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York, John Wiley, Sons, 12, p.399-461, 1988.
- 92 - UTRACKI, L. A. **Polymer alloys and blends - Thermodynamics and Rheology**. New York, Oxford University Press, 1990.

- 93 - CALLAGHAN, T. A., PAUL, D. R. Estimation of interaction energies by the critical molecular weight method:1. Blends with polycarbonates. **Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics**, v. 32, p.1813-1845, 1994.
- 94 - FOX, D. W., ALLEN, R. B. Compatibility. In: MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OVERBERGER, C. G.; MENGES, G. (Eds). **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. New York, John Wiley; Sons, v. 3, p.758-775, 1988.
- 95 - MARTIN, L. Continuing development of process technology for PET/PEN blend preforms, In: BEV-PAK AMERICAS, 1995, Tarpon Springs. **Proceedings...** p.19-41, 1995.
- 96 - LU, X., WINDLE, A.H. Crystallization of random copolymers of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate). **Polymer**, v. 36, nº 3, 451-459, 1995.
- 97 - NAKAMAE, K., NISHINO, T., GOTOH, Y. Temperature dependence of the elastic modulus of the crystalline regions of poly(ethylene-2,6-naphthalate). **Polymer**, v. 36, nº 7, 1401-1405, 1995.
- 98 - ZHOU, Z., WU, X., YU, M. Naphthalene-ring containing thermotropic copolyester and its blends with PET. **International Polymer Processing**, v. 5, nº 1, p.37-41, 1990.
- 99 - GUO, M., ZACHMANN, H.G. Intermolecular cross-polarization nuclear magnetic resonance studies of the miscibility of poly(ethylene naphthalene dicarboxylate)/poly(ethylene terephthalate) blends. **Polymer**, v. 34, nº 12, p.2503-2507, 1993.
- 100 - ANDRESSEN, E., ZACHMANN, H. G. Studies of miscibility, transesterification and crystallization in blends of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate). **Colloid & Polymer Science**, v. 272, p.1352-1362, 1994.
- 101 - DECARLI, J. R. - Transesterificação em Blendas de Polibutileno Tereftalato (PBT). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, nº 3, p.16-20, 1993.

- 102 - MONDRAGON, I. - Control of interchange reactions of Polycarbonate/ Polyarylate blends and their influence on physical behaviour. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 32, p.6191-6207, 1986.
- 103 - MONDRAGON, I., NAZABAL, J. Influence of the level of interchange reactions on the mechanical behaviour of polycarbonate / phenoxy blends. **Journal of Materials Science Letters**, v. 6, p.698-700, 1987.
- 104 - MONDRAGON, I., NAZABAL, J. Tensile properties of polyarylate-polycarbonate blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 25, n^o 3 , p.178-181, 1985
- 105 - GOLOVOY, A., CHEUNG, M. F. VAN OENE, H. The phase behaviour and mechanical properties of polyarylate and polycarbonate blends. **Polymer Engineering and Science**, v. 27, n^o 20, p.1642-1648, 1987.
- 106 - ROBESON, L. M. Phase Behaviour of polyarylate blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 30, p.4081-4098, 1985.
- 107 - ZHENG, W. G., WAN, Z. H., QI, Z. N., WANG, F. S. N.m.r. studies on the transesterification of polycarbonate / poly(ethylene terephthalate) blends. **Polymer**, v. 34, n^o 23, p.4982-4985, 1993.
- 108 - JACQUES, B., DEVAUX, J., LEGRAS, R., NIELD, E. NMR study of ester-interchange reactions during melt mixing of Poly(ethylene terephthalate) / Poly(butylene terephthalate) blends. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 34, p.1189-1194, 1996.
- 109 - EGUIAZÁBAL, J. I., CORTÁZAR, M., IRUIN, J. J. Poly(ethylene terephthalate)/Polyarylate blends: influence of interchange reactions on the melting behaviour of Poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 42, p. 489-493, 1991.
- 110 - BACKSON, S. C. E., KENWRIGHT, A. M., RICHARDS, R. W. A ¹³C NMR study of transesterification in mixtures of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(butylene terephthalate). **Polymer**, v. 36, 10, p. 1991-1998, 1995.
- 111 - KUGLER, J., GILMER, J. W., WISWE, D., ZACHMANN, H.-G., HAHN, K., FISCHER, E. W. Study of transesterification in Poly (ethylene terephthalate) by small-angle neutron scattering. **Macromolecules**, v. 20, p.1116-1119, 1987.

- 112 - OKAMOTO, M., KOTAKA, T. Phase separation and homogenization in Poly (ethylene naphthalene - 2,6-dicarboxylate) / Poly (ethylene terephthalate) blends. **Polymer**, v. 38, n^o 6, p.1357-1361, 1997.
- 113 - IHM, D. W., PARK, S. Y., CHANG, C. G., KIM, Y.S., LEE, H. K. Miscibility of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(ethylene naphthalate) blends by transesterification. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v. 34, p.2841-2850, 1996.
- 114 - AJJI, A., COLE, K. C., DUMOULIN, M. M., BRISSON, J. Amorphous orientation of poly(ethylene terephthalate) by X-ray diffraction in combination with Fourier transform infra-red spectroscopy, **Polymer**, v. 36, n^o 21, p.4023-4030, 1995.
- 115 - STOKR, J., SCHNEIDER, B., DOSKOCILOVA, D., LÖVY, J., SEDLACEK, P. Conformational structure of poly(ethylene terephthalate). Infra-red, Raman and N.M.R. spectra. **Polymer**, v. 23, p.714-721, 1982.
- 116 - OUCHI, I., HOSOI, M., SHIMOTSUMA, S. Infrared Spectra of Poly(ethylene-2,6-Naphthalate) and Some Related Polyesters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 21, p.3445-3456, 1977.
- 117 - SHEIKO, S. S., VAINILLOVITCH, I. S., MAGONOV, S. N. FTIR Spectroscopy of polymer films under uniaxial stretching - 2. Amorphous and semicrystalline Poly(ethylene terephthalate). **Polymer Bulletin**, 25, p.499-506, 1991.
- 118 - ROLAND, C. M., SONNENSCHNIG, M. F. The onset of orientational crystallization in Poly(ethylene terephthalate) during low temperature drawing. **Polymer Engineering and Science**, v.31, 19, p. 1434-1439, outubro, 1991.
- 119 - WANG, S., SHEN, D., QIAN, R. Infrared spectroscopy studies of melting behaviour of Poly(ethylene-2,6-naphthalene-dicarboxylate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 60, p. 1385-1389, 1996.
- 120 - ZHANG, H., WARD, I. M. Kinetics of Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene-2,6-dicarboxylate). **Macromolecules**, v. 28, p.7622-7629, 1995.

- 121 - ZHANG, H., RANKIN, A., WARD, M.I. Determination of the end-group concentration and molecular weight of poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) using infra-red spectroscopy. **Polymer**, v. 37, n^o 7, p.1079-1085, 1996.
- 122 - ROLAND, C. M. High temperature crystallization of Poly(ethylene terephthalate). **Polymer Engineering and Science**, v. 31, 12, p.849-854, june,1991.
- 123 - ELENGA, R., SEGUELA, R., RIETSCH, F. Thermal and mechanical behaviour of crystalline Poly(ethylene terephthalate): effects of high temperature annealing and tensile drawing. **Polymer**, v. 32, n^o 11, p.1975-1982, 1991.
- 124 - AL-RAHEIL, I. A. M. Morphology and crystallization of Poly(ethylene terephthalate). **Polymer International**, v. 35, 189-195, 1994.
- 125 - QUDAH, A. M. A., AL-RAHEIL, I. A. M. Morphology and melting behaviour of Poly(ethylene terephthalate) crystallized from the glassy state. **Polymer International**, v. 38, p.367-373, 1995.
- 126 - Beer bottles get scrutiny in tests of barrier resins. **Modern Plastics International**, p.38-40, june,1997.
- 127 - YAMANOBÉ, T., MATSUDA, H., IMAI, K. HIRATA, A., MORI, S.;KOMOTO, T. Structure and Physical Properties of Naphthalene Containing Polyesters I. Structure of Poly (butylene 2,6-naphthalate) and Poly(ethylene-2,6-naphthalate) as studied by Solid State NMR Spectroscopy. **Polymer Journal**, v. 28, n^o 2, p.7-181, 1996.
- 128 - ÜLÇER, Y., ÇAKMAK, M. Effect of annealing on the structure of injection-moulded PEN. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 62, p. 1661-1678, 1996.
- 129 - SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRIL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, ed. 4, John Wiley and Sons, New York, p.141-200, 1981.
- 130 - ABRAHAM, R. J., FISHER, J., LOFTUS,P. **Introduction to NMR Spectroscopy**, John Wiley and Sons, New York, 2nd ed, 1991.

- 131 - SOUZA, C. M. G. – **RMN**. São Carlos, Curso de RMN, 1996. 71p. Apostila.
- 132 - SOUZA, A. M. C. - Dissertação de Mestrado: Estudo da obtenção de compósitos a partir de fibras de Poli(tereftalato de etileno) com Polianilina: correlação entre estrutura e propriedades condutoras, 1997, 96p.
- 133 - CHEN, D.; ZACHMANN, H.G. - Glass transition temperature of copolyesters of PET, PEN and PHB as determined by dynamic mechanical analysis. **Polymer**, v. 32, nº 9, 1612-1621, 1991.
- 134 - BALTÁ CALLEJA, F.J. Mechanical properties and structure of glassy and semicrystalline random copolymers of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate). **Journal of Materials Science**, v. 27, 2161-2164, 1992.
- 135 - LIGHT, R. R., SEYMOUR, R. W. Effect of sub-T_g relaxations on the gas transport properties of polyesters. **Polymer Engineering and Science**, v. 22, nº 14, p.857-864, 1982.
- 136 - SARANTÓPOULOS, C. I. G. L., REIS, M. L. Relatório final: Permeabilidade de garrafas a base de PET, 1997, 5p.
- 137 - COMYN, J. (Editor) - **Polymer permeability**. Elsevier Applied Science, London, 3rd ed., 1988, 383p.
- 138 - LAU, O. W., WONG, S. K. Permeability of naphthalene in different types of polymeric food packaging materials. **Packaging Technology and Science**, v. 8, p.271-277, 1995.
- 139 - BROLLY, J. B., BOWER, D. J., WARD, I. M. Diffusion and sorption of CO₂ in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate), **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 34, p.769-780, 1996.