

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Walber Alexandre do Nascimento

**BLENDAS DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)/COPOLÍMEROS: ESTUDO
POR REOMETRIA DE TORQUE, PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS,
REOLÓGICAS E MORFOLOGIA**

Campina Grande – PB

2018

Walber Alexandre do Nascimento

**BLENDAS DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)/COPOLÍMEROS: ESTUDO
POR REOMETRIA DE TORQUE, PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS,
REOLÓGICAS E MORFOLOGIA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito final à obtenção do título de **Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

N244b

Nascimento, Walber Alexandre do.

Blendas de poli (tereftalato de etileno)/copolímeros: estudo por reometria de torque, propriedades mecânicas, térmicas, reológicas morfologia / Walber Alexandre do Nascimento. – Campina Grande, 2018. 121 f.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2018.

"Orientação: Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo".

Referências.

1. Poli (tereftalato de etileno). 2. Blendas Poliméricas. 3. Reometria de Torque. 4. Copolímeros. I. Melo, Tomás Jeferson Alves de. II. Título.

CDU 678.742.2(043)

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheiro de Materiais pela UFCG (2007).
- Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela UFCG (2011).
- Licenciado em Química pela UCB (2017).

WALBER ALEXANDRE DO NASCIMENTO

BLENDAS DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)/COPOLÍMEROS: ESTUDO
POR REOMETRIA DE TORQUE, PROPRIEDADES MECÂNICAS, TÉRMICAS,
REOLÓGICAS E MORFOLOGIA

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**.

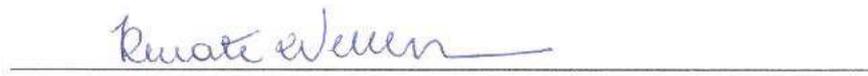
Aprovado em: 31/08/2018



Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



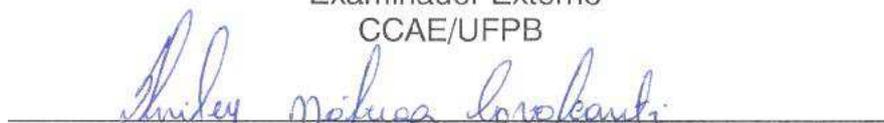
Dr.^a Edcleide Maria Araújo
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.^a Renate Maria Ramos Wellen
Examinadora Interna
DEMAT/CT/UFPB



Dr. Gustavo de Figueiredo Brito
Examinador Externo
CCAÉ/UFPB



Dr.^a Shirley Nóbrega Cavalcanti
Examinadora Externa
Pesquisadora/Laboratório de Reologia/UFCG

Dedico primeiramente a DEUS pelo auxílio e superação, à minha esposa Leidiane pelo apoio e paciência, e também a minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a DEUS pela força espiritual concedida durante esses mais de 4 anos de estudo e dedicação.

A minha esposa Leidiane pelo amor, incentivo e paciência durante esse período de estudos.

A minha família, em especial ao meu Pai, José Alexandre do Nascimento (*in memoriam*) e amigos, pelo apoio durante esse período de estudos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Mélo pela confiança e orientação.

Ao meu amigo, e co-orientador não oficial, Pankaj Agrawal, pela confiança e dedicação com o meu trabalho.

Ao grupo de Reologia de Polímeros, criado pelo Professor Tomás Jeferson Alves de Mélo, pelo apoio técnico e científico.

A todos os técnicos, em especial a Emanuel Pereira Soares e a José Gilberto Santos Rolim, “vugo” Beto Rolim, que realizaram as caracterizações para que esse trabalho fosse realizado.

À banca examinadora pela presença concedida nessa defesa.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo preliminar por reometria de torque das interações entre os grupos reativos terminais do Poli (tereftalato de etileno) com os grupos funcionais de seis copolímeros (EBAgMA, EGMA, EMAGMA, PEgAA, PEgMA e SEBSgMA). Posteriormente, foi investigada a influência dos dois copolímeros (EGMA e EMAGMA) que apresentaram valores de torque superiores no estudo anterior, nas propriedades de blendas de Poli (tereftalato de etileno) (PET)/Copolímero. Para as blendas PET/EGMA e PET/EMAGMA, foram realizadas análises reológicas por reometria de torque e oscilatória, ensaios de tração e impacto e caracterizações por FTIR, DSC, DMTA, TG, DRX e MEV. Os Resultados, obtidos por reometria de torque, evidenciaram um aumento considerável no torque com a adição do EGMA e EMAGMA à matriz de PET, o que foi atribuído às reações entre os grupos presentes nos copolímeros e os grupos terminais do PET. As propriedades mecânicas, das blendas PET/EGMA e PET/EMAGMA, apresentaram bom balanço entre rigidez e flexibilidade. As análises de FTIR indicaram as possíveis reações químicas, entre os grupos polares do EGMA e EMAGMA com os do PET, nas blendas estudadas. As análises térmicas por DSC, DMTA e TG indicaram que as blendas PET/EGMA, são mais cristalinas, rígidas e termicamente mais resistentes do que as blendas PET/EMAGMA. As medidas reológicas sob fluxo de cisalhamento oscilatório mostraram que a adição desses dois copolímeros aumentou a viscosidade do PET em baixas frequências, sugerindo que as reações efetivadas levaram a mudanças estruturais ou aumento da massa molecular por extensão e/ou ramificação da cadeia. A análise por MEV não apresentou aumento significativo no tamanho médio dos domínios da fase dispersa dos dois copolímeros (EGMA e EMAGMA) estudados com o aumento das suas concentrações. Provavelmente, isso ocorreu devido às reações químicas entre os grupos funcionais do PET e os grupos funcionais presentes nos modificadores, formando um copolímero na interface e suprimindo a coalescência entre as partículas modificadoras.

Palavras-chave: Poli (tereftalato de etileno); Reometria de torque; Copolímeros; Blendas Poliméricas.

ABSTRACT

In this work a preliminary study by torque rheometry of the interactions between the poly (ethylene terephthalate) terminal reactive groups and the functional groups of six copolymers (EBAgMA, EGMA, EMAGMA, PEgAA, PEgMA and SEBSgMA) was carried out. Afterwards, the influence of the two copolymers (EGMA and EMAGMA) that presented highest torque values in the previous study, on the properties of Poly (ethylene terephthalate) (PET)/copolymer blends was investigated. For PET/EGMA and PET/EMAGMA blends, rheological analyzes were performed by torque and oscillatory rheometry, tensile and impact tests and characterizations by FTIR, DSC, DMTA, TG, XRD and SEM. The results, obtained from torque rheometry, showed a considerable increase in torque with the addition of EGMA and EMAGMA to the PET matrix, which was attributed to the reactions between the groups present in the copolymers and the terminal groups of PET. The mechanical properties of PET/EGMA and PET/EMAGMA blends showed good balance between stiffness and flexibility. FTIR analyzes indicated the possible chemical reactions between the EGMA and EMAGMA polar groups with those of PET in the blends studied. Thermal analyzes by DSC, DMTA and TG indicated that PET/EGMA blends are more crystalline, rigid and more thermally resistant than PET/EMAGMA blends. The rheological measurements under oscillatory shear flow showed that the addition of these two copolymers increased the viscosity of the PET at low frequencies, suggesting that the reactions led to structural changes or increase of the molecular mass by chain extension and/or branching. SEM analysis showed no significant increase in the average size of the dispersed phase domains of the two copolymers (EGMA and EMAGMA) studied with increasing concentrations. This was probably due to the chemical reactions between the functional groups of the PET and the functional groups present in the modifiers, forming a copolymer at the interface and suppressing the coalescence between the modifying particles.

Keywords: Poly (ethylene terephthalate); copolymers; torque rheometry, polymer blends.

PUBLICAÇÕES

NASCIMENTO, W. A.; AGRAWAL, P.; MELO, T. J. A. Effect of copolymers containing glycidyl methacrylate (GMA) functional groups on the rheological, mechanical, and morphological properties of poly(ethylene terephthalate). **Polymer Engineering & Science**, 2018. Article DOI: 10.1002/pen.24982. Aceito para publicação em 26/07/2018.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1– Métodos de preparação do PET (Romão <i>et al.</i> , 2009).	22
Figura 2– Mecanismo geral da degradação térmica do PET (Saleh, 2012).	23
Figura 3 – Variação das propriedades de misturas de polímeros, como uma função da composição (Thomas et al., 2014).	27
Figura 4 – Modelo de estrutura para (a) um composto de baixa massa molar em um solvente e (b) um polímero em um solvente (Thomas et al., 2014).	28
Figura 5 – Tipos de reômetros: a) Cone-Placa; b) Placa-placa; c) Capilar; d) de Torque; e) Extensional (Morita et al., 2005; Canedo, 2013; Noroozi, 2013).	36
Figura 6 – Etapas do processamento por reometria de torque até a seleção das blendas para processar por extrusão e injeção.	44
Figura 7 – Rotores tipo Roller e câmara de mistura do reômetro de torque (Canedo e Alves, 2018).	45
Figura 8 – Configuração da rosca da extrusora para as blendas binárias PET/copolímeros.	46
Figura 9 – Etapas do processamento por extrusão e injeção e caracterizações.	46
Figura 10 – Perfil de amostra para ensaio de tração.	49
Figura 11 – Perfil de amostra para ensaio de impacto.	50
Figura 12 – Curvas de torque x tempo para as composições com 20% em peso de compatibilizante com PET seco a 110°C por 24h.	52
Figura 13 – Estruturas moleculares do a) EGMA e do b) EMAGMA (Silveira, 2016).	54
Figura 14 – Representação de reações do grupo epóxi do GMA com os grupos terminais a) carboxilas e; b) hidroxilas (Brito et al., 2012; Silveira, 2016).	54
Figura 15 – Curvas de temperatura x tempo para as composições com 20% em peso de compatibilizante com PET seco a 110°C por 24h.	56
Figura 16 – Curvas de Energia x tempo para as composições com 20% em peso de compatibilizante com PET seco a 110°C por 24h.	56
Figura 17 – Curvas de torque x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA (adicionado a 2 min) sem a secagem do PET.	60
Figura 18 – Curvas de torque x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA (adicionado a 2 min) com a secagem do PET.	61

Figura 19 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 20% em peso de EGMA (adicionado a 2 min) sem a secagem do PET. .	62
Figura 20 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 20% em peso de EGMA (adicionado a 2 min) com PET seco a 110°C por 24h.	62
Figura 21 – Curvas de energia x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA (adicionado a 2 min) sem a secagem do PET.....	63
Figura 22 – Curvas de energia x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA (adicionado a 2 min) com PET seco a 110°C por 24h.	64
Figura 23 – Curvas de torque x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA adicionado no reômetro junto com o PET sem secagem.....	66
Figura 24 – Curvas de torque x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.	66
Figura 25 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA adicionado no reômetro junto com o PET sem secagem.	67
Figura 26 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.....	67
Figura 27 – Curvas de energia x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15, 20% em peso de EGMA adicionado no reômetro junto com o PET sem secagem.....	68
Figura 28 – Curvas de energia x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.	69
Figura 29 – Comparação entre valores obtidos de torque em função do tempo para o PET, EGMA e para as blendas PET/EGMA com 10 min de processamento.	70
Figura 30 – Curvas de torque x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA (adicionado a 2 min) sem a secagem do PET.	72

Figura 31 – Curvas de torque x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.....	72
Figura 32 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA (adicionado a 2 min) sem a secagem do PET.....	73
Figura 33 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA (adicionado a 2 min) com PET seco a 110°C por 24h.....	74
Figura 34 – Curvas de energia x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA (adicionado a 2 min) sem a secagem do PET.....	75
Figura 35 – Curvas de energia x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA (adicionado a 2 min) com PET seco a 110°C por 24h.....	75
Figura 36 – Curvas de torque x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET sem secagem.....	77
Figura 37 – Curvas de torque x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.....	77
Figura 38 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET sem secagem.....	78
Figura 39 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.....	79
Figura 40 – Curvas de energia x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET sem secagem.....	79
Figura 41 – Curvas de energia x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.....	80

Figura 42 – Comparação entre valores obtidos de torque em função do tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas PET/EMAGMA com 10 min de processamento.	81
Figura 43 – Espectros de FTIR do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA. Intervalo de 4000 – 650 cm^{-1} .	84
Figura 44 – Espectros de FTIR do PETE e das blendas binárias PETE com EMAGMA. Intervalo de 4000 – 650 cm^{-1} .	85
Figura 45 – Detalhe dos Espectros do FTIR do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA. Intervalo de 1000 – 800 cm^{-1} .	85
Figura 46 – Detalhe dos Espectros do FTIR do PETE e das blendas binárias PETE com EMAGMA. Intervalo de 1000 – 800 cm^{-1} .	86
Figura 47 – Difrátogramas de DRX do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA.	87
Figura 48 – Difrátogramas de DRX do PETE e das blendas binárias PETE com EMAGMA.	87
Figura 49 – Curvas DSC (aquecimento) do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA.	89
Figura 50 – Curvas DSC (no aquecimento) do PETE e das blendas binárias PETE com EMAGMA.	89
Figura 51 – Curvas DSC (resfriamento) do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA.	90
Figura 52 – Curvas DSC (resfriamento) do PETE e das blendas binárias PETE com EMAGMA.	90
Figura 53 – Módulo de armazenamento em tensão (E') - a) e b); Módulo de perda em tensão (E'') - c) e d); Módulo de amortecimento em tensão ($\tan\delta T$) - e) e f) em função da temperatura para o PETE e as blendas binárias PETE com EGMA e EMAGMA.	93
Figura 54 – Curvas TG do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA.	94
Figura 55 – Curvas TG do PETE e das blendas binárias PETE com EMAGMA.	95
Figura 56 – Propriedades reológicas como função ω do PETE e das blendas binárias PETE com GMA e EMAGMA: a) e b) (η^*); c) e d) (G'); e) e f) G'' ; g) e h) $\tan \delta_c$.	97
Figura 57 – Ponto de cruzamento (Crossover point) das blendas binárias PETE com EGMA e EMAGMA.	98
Figura 58 – Módulo do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA e EMAGMA.	100

Figura 59 – Tensão Máxima do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA e EMAGMA.	100
Figura 60 – Tenacidade do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA e EMAGMA.	101
Figura 61 – Alongamento do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA e EMAGMA.	102
Figura 62 – Amostras após o ensaio de tração. PETE e as blendas binárias de PETE com os copolímeros a) EGMA e b) EMAGMA.....	103
Figura 63 – Resistência ao Impacto do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA e EMAGMA.....	103
Figura 64 – Fotomicrografias do a) PETE, b) EGMA5%, c) EGMA10%, d) EGMA15%, e) EGMA20%, f) EMAGMA5%, g) EMAGMA10%, h) EMAGMA15% e i) EMAGMA20%. Aumento de 1000X e escala de 10µm.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Propriedades físicas do PET.....	21
Tabela 2 – Variação de propriedades para misturas de polímeros em relação à sua miscibilidade.....	25
Tabela 3 – Lista de blendas poliméricas miscíveis comumente observadas.....	31
Tabela 4 - Propriedades Viscoelásticas Lineares.....	39
Tabela 5 - Composições utilizadas para processamento do PET e das composições com todos os copolímeros do item 3.1 em reômetro de torque.....	52
Tabela 6 – Composições utilizadas para o processamento do PET com o EGMA em reômetro de torque.....	58
Tabela 7 – Composições utilizadas para o processamento do PET com o EMAGMA em reômetro de torque.....	59
Tabela 8 – Comparação entre valores obtidos de Torque, Temperatura e Energia em função do tempo para o PET, EGMA e para as blendas PET/EGMA após 10 min de processamento.....	70
Tabela 9 – Comparação entre valores obtidos de Torque, Temperatura e Energia em função do tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas PET/EMAGMA após 10 min de processamento.....	81
Tabela 10 – Composições utilizadas com a nova nomenclatura para o processamento do PET com os copolímeros EGMA e EMAGMA na extrusora e injetora.....	83
Tabela 11 – Valores de Tg obtidos das medições da DMTA.....	91

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Poli (tereftalato de etileno) ou polietileno tereftalato – PET	21
2.2 Blendas Poliméricas	24
2.2.1 Teoria da Miscibilidade Polímero-Polímero	27
2.2.2 Compatibilidade de Blendas poliméricas	30
2.2.3 Miscibilidade de Blendas Poliméricas	30
2.2.4 Imiscibilidade de Blendas Poliméricas	33
2.3 Reologia.....	33
2.3.1 Fundamentos de Reologia e Reometria de Polímeros	33
2.3.2 Reologia de Blendas Poliméricas	36
2.3.3 Viscoelasticidade Linear	38
2.3.3.1 Propriedades Viscoelásticas Lineares	38
2.4 Blendas de PET/Copolímeros.....	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
3.1 Materiais	42
3.2 Metodologia	43
3.2.1 Primeira Etapa: Reometria de Torque	43
3.2.1.1 Avaliação da reatividade de diferentes copolímeros com o PET	43
3.2.1.2. Efeito da secagem do PET	43
3.2.1.3. Efeito da Sequência de Mistura	44
3.2.1.4 Segunda Etapa: Processamento por Extrusão e Injeção das blendas Binárias	45
3.2.2 Caracterização das Amostras	47
3.2.2.1 Espectroscopia no Infravermelho – FTIR	47

3.2.2.2 Difração de Raios X – DRX	47
3.2.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	47
3.2.2.4 Análise térmica dinâmico-mecânica – DMTA	48
3.2.2.5 Análise termogravimétrica (TG)	48
3.2.2.6 Reometria Oscilatória	48
3.2.2.7 Ensaios Mecânicos.....	49
3.2.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque	51
4.1.1 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque do PET e das Blendas Binárias de PET/copolímeros. Avaliação das interações entre o PET e os seis tipos de copolímeros.....	51
4.1.2 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque das Blendas Binárias PET/EGMA e PET/EMAGMA, com os dois copolímeros selecionados	57
4.1.2.1 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque das Blendas Binárias PET/EGMA. Efeito da concentração do EGMA adicionado após 2 minutos, sem e com a secagem prévia do PET antes do processamento.....	57
4.1.2.2 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque das Blendas Binárias PET/EGMA. Efeito da concentração do EGMA adicionado junto com o PET no reômetro, sem e com a secagem prévia do PET antes do processamento	64
4.1.2.3 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque das Blendas Binárias PET/EMAGMA. Efeito da concentração do EMAGMA adicionado após 2 minutos, sem e com a secagem prévia do PET antes do processamento	71
4.1.2.4 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque das Blendas Binárias PET/EMAGMA. Efeito da concentração do EMAGMA adicionado junto com o PET no reômetro, sem e com a secagem prévia do PET antes do processamento	76

4.2 Segunda Etapa: Processamento por Extrusão e Injeção do PET e das Blendas Binárias PET/EGMA e PET/EMAGMA e Caracterizações destes sistemas.	82
4.2.1 Segunda Etapa: Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) do PETE, dos Copolímeros e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA	83
4.2.2 Segunda Etapa: Difração de Raios-X do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA.....	86
4.2.3 Segunda Etapa: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA	88
4.2.4 Segunda Etapa: Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA	91
4.2.5 Segunda Etapa: Termogravimetria (TG) do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA.....	94
4.2.6 Segunda Etapa: Reometria Oscilatória do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA.....	95
4.2.7 Segunda Etapa: Ensaio Mecânicos sob Tração e Impacto do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA	99
4.2.8 Segunda Etapa: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA	104
5 CONCLUSÃO.....	106
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
ANEXO – A	114

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos fazem parte do cotidiano da vida das pessoas, suas aplicações estão em diversos setores, tais como: embalagens, automóveis, brinquedos, descartáveis, eletrodomésticos, eletroeletrônicos, construção civil, aeronáutica, produtos farmacêuticos, médico-hospitalares, entre outros (Abipet, 2017). Um material polimérico para chegar a ser utilizado no cotidiano deve passar por várias etapas de pesquisa para aprimoramento e adequação ao uso que será aplicado em serviço. Um desses polímeros, que é amplamente utilizado no mundo todo nas mais variadas aplicações, é o poli (tereftalato de etileno) (PET). O PET é um poliéster termoplástico e semicristalino de alto interesse comercial e, devido as suas ótimas propriedades físicas, químicas e óticas, este polímero é usado na manufatura de diversos artefatos, principalmente, na produção de fios têxteis, embalagens para bebidas carbonatadas e também não carbonatadas, água mineral, óleos comestíveis, tubos para esgotamento sanitário (PET reciclado) e outros (Baldenegro-Perez *et al.*, 2014).

O PET por ser um poliéster apresenta instabilidade química onde estar sujeito a sofrer degradação térmica, termo-oxidativa e hidrolítica durante os processos de transformação em produto final (Awaja e Pavel, 2005). Os mecanismos e a cinética de degradação desse polímero são altamente afetados principalmente pelo processo de hidrólise, causada pela presença de umidade (Awaja e Pavel, 2005; Najafi, 2013). Esse tipo de degradação prejudica de forma mais efetiva o reprocessamento, principalmente na reciclagem, pois afeta diretamente o seu peso molecular e as propriedades reológicas do PET, como por exemplo, a redução da viscosidade do fundido e conseqüentemente as propriedades mecânicas após sua moldagem (Awaja e Pavel, 2005; Romão *et al.*, 2009).

Portanto, a dificuldade no processamento do PET é essencialmente devido aos processos de degradação hidrolítica inerente a sua estrutura química. Uma forma de aumentar o peso molecular do PET durante seu processamento é o uso de extensores de cadeia (Cavalcanti *et al.*, 2007; Swoboda *et al.*, 2008; Bimestre e Saron, 2012). Esses extensores de cadeia reagem com os grupos terminais do PET, principalmente com as cadeias poliméricas de menor tamanho (rompidas), favorecendo o aumento do peso molecular com conseqüente aumento da viscosidade e resistência do fundido, podendo até aumentar as propriedades mecânicas no estado sólido (Tan *et al.*, 2014).

Outra forma de modificar o PET é por meio da mistura com outros polímeros, copolímeros e terpolímeros, formando as blendas poliméricas binárias e/ou ternárias, principalmente (Carte e Moet, 1993; Dimitrova *et al.*, 2000; Iñiguez *et al.*, 2000). A partir desse tipo de modificação, pode-se obter uma melhora na estabilidade do PET, no seu processamento e nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas. Em geral, a mistura do PET com outros polímeros, principalmente apolares, é imiscível e incompatível, ocorrendo separação de fases e resultando em propriedades indesejáveis. Neste caso, agentes compatibilizantes, geralmente copolímeros, são utilizados para formar blendas poliméricas compatíveis (Robeson, 2014; Utracki e Wilkie, 2014). Existem muitas pesquisas realizadas com blendas binárias de PET com vários tipos de copolímeros, principalmente com copolímeros em bloco e/ou enxertados, com ou sem grupos funcionais reativos com o PET, tendo como foco principal a estabilidade e a melhoria das propriedades mecânicas, óticas, térmicas e reológicas desse polímero (Loyens e Groeninckx, 2003; Cavalcanti *et al.*, 2007; Amanizadeh *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2014; Su, Li, *et al.*, 2014; Su, Peng, *et al.*, 2014; Jamaludin *et al.*, 2015; P.M. e Liang, 2015).

Na literatura verificou-se que outros estudos foram realizados utilizando especificamente copolímeros contendo grupos funcionais metacrilato de glicidila (GMA) na formação de blendas binárias com PET (Mouzakis *et al.*, 2001; Xanthos *et al.*, 2001; Pracella *et al.*, 2005). Esses grupos funcionais apresentaram reatividade com os grupos funcionais terminais hidroxila (OH) e carboxila (COOH), encontrados no PET, conforme corroborado por meio de várias técnicas de caracterização (P.M. e Liang, 2015). Entretanto, foi observado que poucos trabalhos fizeram sistematicamente estudos comparativos de interações entre diferentes copolímeros com o PET de forma a avaliar posteriormente seus efeitos nas propriedades em geral. Sendo assim, esta pesquisa teve como objetivo realizar um estudo preliminar sistemático das interações de seis copolímeros (EBAgMA, EGMA, EMAGMA, PEgAA, PEgMA e SEBSgMA) com diferentes estruturas moleculares e grupos químicos funcionais por meio de medidas reológicas em um reômetro de torque. Em seguida, foram selecionados os copolímeros com base nos parâmetros operacionais do reômetro que indicaram interações mais evidentes com o PET e, avaliado em seus efeitos nas propriedades reológicas, mecânicas, térmicas e na morfologia de blendas PET/copolímeros, após serem processadas por extrusão e injeção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica serão descritos, as propriedades, os métodos de obtenção e degradação do poli (tereftalato de etileno) (PET), o conceito de blendas poliméricas e também trabalhos relacionados a blendas de PET/Copolímeros.

2.1 Poli (tereftalato de etileno) ou polietileno tereftalato – PET

O poli (tereftalato de etileno) é um polímero que apresenta elevada temperatura de fusão cristalina ($\sim 265^{\circ}\text{C}$) e suas cadeias poliméricas, prioritariamente rígidas, o conferem elevada resistência mecânica e à fadiga até $150\text{-}175^{\circ}\text{C}$, e tenacidade, bem como boa resistência química a muitos solventes (Awaja e Pavel, 2005; Romão *et al.*, 2009; Saleh, 2012). Devido as suas propriedades químicas e físicas peculiares (Tabela 1), o PET é bastante utilizado na fabricação de garrafas, frascos, embalagens para refrigerantes, água e sucos, além de óleos comestíveis, medicamentos, cosméticos, produtos de higiene e limpeza, destilados, isotônicos, cervejas, tubos para esgotamento sanitário, etc. (Abipet, 2017)

Tabela 1– Propriedades físicas do PET.

Propriedade	Testes	Valor (Unidade)
Peso molecular (Mw)	-	30.000 – 80.000 (g/mol)
Densidade (ρ)	-	1,41 (g/cm ³)
Temperatura de transição vítrea (T_g)	DSC	69-115°C
Temperatura de fusão (T_m)	DSC	$\sim 265^{\circ}\text{C}$
Limite de resistência à tração	Tensão	50 (MPa)
Módulo Young	Tensão	1700 (MPa)
Alongamento na ruptura	Tensão	4 (%)
Resistência ao impacto	ASTM D256-86	90 (J/m)

Fonte: Awaja e Pavel (2005).

Além dessas aplicações, o PET pode ser utilizado na fabricação de fibras sintéticas para diversas aplicações, em tecidos para vestuário juntamente com as fibras naturais de algodão, em cortinas, estofos, fios, filamentos de fios de pneus, fibras industriais e tecidos para filtração industrial. O PET também é usado para fabricação de embalagens multicamadas, isso se deve a sua excelente propriedade de barreira. Outras aplicações incluem películas fotográficas magnéticas de raios X,

filmes metalizados e como revestimento para fios elétricos. O PET também encontra uso como um plástico de engenharia, onde substitui o aço, alumínio e outros metais, na fabricação de molduras de precisão para dispositivos elétricos e eletrônicos, aparelhos domésticos e de escritório e peças de automóveis (Abipet, 2017).

Este poliéster é obtido pelo processo de polimerização por condensação que ocorre a partir da reação do ácido tereftálico (TPA) ou tereftalato de dimetileno (DMT) com o etileno glicol (EG) por duas ou três etapas, dependendo do grau de polimerização que se quer obter (Saleh, 2012). Na Figura 1 estão apresentadas as rotas do processo de polimerização do PET para as duas primeiras etapas (Romão *et al.*, 2009). Na 1ª etapa, na pré-polimerização, os monômeros reagem pelo processo de esterificação direta (TPA+EG) ou transesterificação (DMT+EG) na presença de catalisadores para a produção do oligômero tereftalato de bis (2-hidroxietileno), BHET. Na 2ª etapa, a policondensação, o BHET reage em presença de catalisadores para produzir finalmente um PET com massa molar média de até 33.000 g/mol. O tempo reacional total (2 etapas preliminares) pode variar de 5 a 10 horas e o EG é obtido como subproduto. Para obtenção de massa molar média maior que 33.000 g/mol, necessariamente o processo de produção do PET tem que passar por uma 3ª etapa de polimerização, ou seja, a polimerização no estado sólido. O PET, após o processo de polimerização concluído, apresenta cadeia rígida acima da temperatura de transição vítrea (T_g) ao contrário de muitos outros polímeros, isso é devido à natureza do grupo etileno curto e a presença do grupo *p*-fenileno (Awaja e Pavel, 2005).

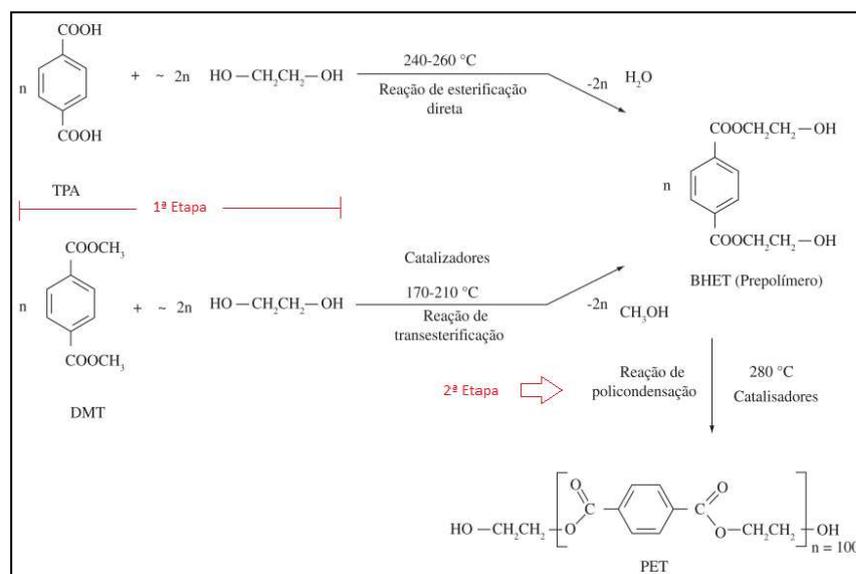


Figura 1– Métodos de preparação do PET (Romão *et al.*, 2009).

O PET, como poliéster semicristalino, é muito difícil de ser polimerizado com um índice de viscosidade intrínseca (VI) mais elevado ($VI > 0,7$ dL/g). Na 3ª fase de polimerização, ou seja, na reação de policondensação, ocorrem reações de degradação térmica simultaneamente, dificultando o aumento da sua massa molar. Assim, durante o processamento, quando o polímero é submetido a temperaturas na faixa de 280-300°C, pode resultar em vários tipos de degradações. As principais degradações que podem ocorrer com o PET são: degradação térmica, degradação termo-oxidativa, degradação hidrolítica e também a degradação mecânica (termo-mecânica) durante o processamento (Awaja e Pavel, 2005; Romão *et al.*, 2009; Saleh, 2012). Vale salientar que a degradação ocorre simultaneamente por mais de um processo, como a degradação termo-hidrolítica, termo-oxidativa, foto-oxidativa, etc (Paoli, 2009; Rabello e Paoli, 2013). Na Figura 2 apresenta-se o mecanismo geral de degradação térmica do PET segundo (Saleh, 2012). Algumas técnicas podem amenizar esses processos degradativos como, por exemplo, a secagem do PET antes do processamento. O uso de extensores de cadeia, e até mesmo formulações com outros polímeros ou copolímeros, para a formação de blendas poliméricas, também é bastante utilizado, tanto para melhorar a sua processabilidade, como reduzir os efeitos dos processos degradativos inerente a sua estrutura química. No próximo tópico apresentaremos um estudo básico sobre blendas poliméricas e suas principais características.

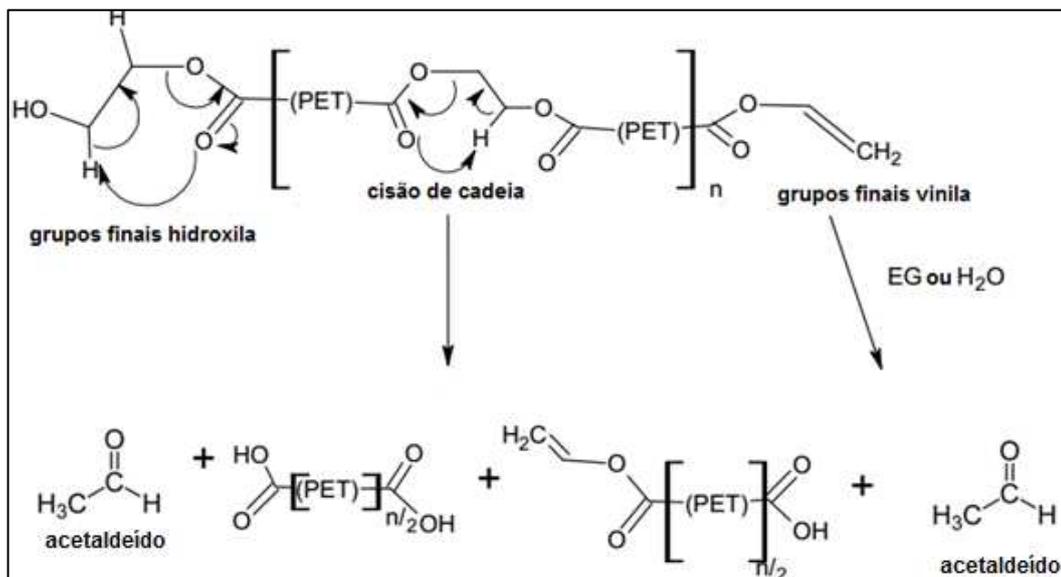


Figura 2– Mecanismo geral da degradação térmica do PET (Saleh, 2012).

2.2 Blendas Poliméricas

A arte de misturar materiais diferentes era conhecida pela humanidade desde a idade do bronze. O concreto, as ligas metálicas e os compósitos reforçados com fibras são considerados exemplos típicos que foram introduzidos com o passar do tempo. Nos estágios iniciais da indústria de polímeros, os principais polímeros utilizados eram a borracha natural e guta-percha, juntamente com fibras naturais, como celulose, fibras proteicas e couro. O ano de 1846 testemunhou a primeira blenda de polímeros (borracha natural misturada com guta-percha) que foi relatada nas patentes de Hancock e Parkes (Thomas *et al.*, 2014). Utilizou-se uma máquina baseada num processo análogo a uma espécie de “mastigação”, ainda muito diferente das extrusoras atuais, para o processo de mistura. A partir desse momento o desenvolvimento da tecnologia de mistura foi ocorrendo lentamente. Na primeira metade do século XX, grandes progressos na indústria de polímeros levaram ao desenvolvimento de uma ampla gama de novos polímeros. Mais tarde, o esgotamento dos recursos econômicos para o desenvolvimento de novos monômeros e o fato de que os monômeros recém-desenvolvidos deram origem a polímeros com propriedades intermediárias em comparação com os polímeros existentes, levaram ao desenvolvimento das blendas poliméricas. Os últimos 80 anos mostraram um aumento exponencial no número de patentes e literatura de blendas poliméricas, onde o número quase dobrou após 1993. Assim, as blendas poliméricas são uma classe de materiais em que pelo menos dois polímeros são combinados, resultando em um novo material com diferentes propriedades físicas (Utracki, 1998).

Segundo Utracki e Wilkie (2014), blenda polimérica é uma mistura de pelo menos duas substâncias macromoleculares, polímeros ou copolímeros, em que o conteúdo de um dos componentes é superior a 2% em peso. A formulação de blendas poliméricas apresenta algumas vantagens importantes, que podem ser resumidas a seguir (Robeson, 2007):

- a. Desenvolvimento de novas propriedades ou melhoria das propriedades existentes para atender necessidades específicas;
- b. Redução dos custos de material com pouca ou nenhuma perda de propriedades;
- c. Melhoria de processamento de materiais;

d. Atender às necessidades das indústrias emergentes para superar a fase de polimerização.

As blendas poliméricas podem ser classificadas em três categorias (Thomas *et al.*, 2015):

- a. Blendas poliméricas miscíveis;
- b. Blendas poliméricas compatíveis;
- c. Blendas poliméricas imiscíveis.

As principais diferenças e as condições para a miscibilidade são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Variação de propriedades para misturas de polímeros em relação à sua miscibilidade.

Blendas Poliméricas Miscíveis	Blendas Parcialmente Miscíveis	Blendas Imiscíveis
Homogênea.	Separação de fase parcial.	Completa separação de fase e pobre adesão interfacial.
Propriedades mecânicas intermediárias aos componentes individuais.	Propriedades mecânicas dos componentes individuais mantidas.	Propriedades mecânicas geralmente inferiores aos componentes individuais.
$\Delta G_m \leq 0$	$\Delta G_m > 0$	$\Delta G_m > 0$
Apresentam temperatura de transição vítrea única.	Apresentam duas transições vítreas intermediárias aos componentes poliméricos.	Apresentam duas transições vítreas referentes aos componentes poliméricos.

Onde, ΔG_m é a energia livre de mistura.

Fonte: (Thomas *et al.*, 2014).

O sucesso do desenvolvimento de blendas poliméricas depende da eficácia com que as seguintes limitações inerentes são superadas (Lipatov e Nesterov, 1997):

- a. A alta tensão interfacial entre $1,5 \times 10^{-3}$ e $1,5 \times 10^{-2}$ J/m², dificulta a dispersão de um polímero em outra fase, tornando-a extremamente difícil;

- b. Pobre adesão interfacial;
- c. Instabilidade de blendas poliméricas imiscíveis.

Quando um polímero é feito pela união de dois ou mais "meros" diferentes (menor unidade de repetição de uma cadeia polimérica) ele é chamado de copolímero.

Segundo Utracki e Wilkie (2014) os copolímeros incluem:

- a. Copolímeros alternados, em que os meros individuais aparecem de forma alternada;
- b. Copolímeros aleatórios, em que os meros individuais são repetidos aleatoriamente;
- c. Copolímeros em blocos, nos quais a cadeia de polímero consiste em repetir blocos de moléculas individuais;
- d. Copolímeros de enxerto, nos quais as cadeias laterais são estruturalmente diferentes da cadeia principal; um exemplo comum disso é a polimerização por radicais livres de estireno na presença de poli (butadieno) (com ligações duplas ativas), o que resulta em uma cadeia de poliestireno com ramos de poli (butadieno).

Em um copolímero, a disposição estrutural das unidades moleculares desempenham um papel importante em propriedades como temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea, módulo Young e resistência à tração (Freed, 2005). A variação das propriedades para blendas poliméricas em função da composição é mostrada na Figura 3. As blendas poliméricas são chamadas de "compatíveis" ou "incompatíveis", dependendo das propriedades resultantes (Thomas *et al.*, 2014). As combinações compatíveis apresentam propriedades sinérgicas e as incompatíveis possuem propriedades inferiores, quando comparadas aos polímeros individualmente (Utracki e Wilkie, 2014). Em uma mesma blenda dependendo da composição pode ocorrer compatibilidade e incompatibilidade parcial (Figura 3).

As blendas incompatíveis podem ser modificadas por meio da adição de compatibilizantes que apresentam afinidade com os componentes da blenda. Os compatibilizantes quando têm grupos funcionais que podem reagir durante a mistura, ocorre a compatibilização reativa. Este processo pode ser realizado em uma única etapa através do processo de extrusão, ou associado a outro processo

realizado em duas etapas. O processo de extrusão reativa é bastante utilizado para compatibilizar uma grande quantidade de polímeros incompatíveis com as mais variadas combinações. As substâncias, como por exemplo, o anidrido maléico, oxazolina, ácido carboxílico, epóxi e isocianato, podem ser enxertados em copolímeros ou polímeros tornando-os reativos e, portanto, serem usados como compatibilizantes em diversas blends incompatíveis (Robeson, 2014).

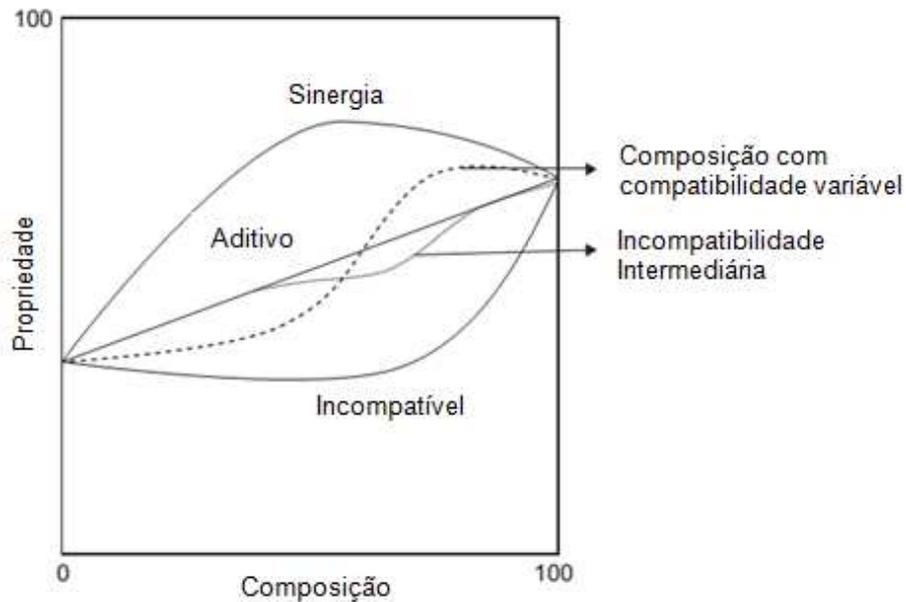


Figura 3 – Variação das propriedades de misturas de polímeros, como uma função da composição (Thomas et al., 2014).

2.2.1 Teoria da Miscibilidade Polímero-Polímero

A teoria do campo médio explica a dissolução de um polímero em um determinado solvente. É uma extensão da teoria do fluido em rede desenvolvida para explicar a miscibilidade de líquidos de baixa massa molar. A teoria da cadeia em rede, que é a versão mais simples, é chamada de teoria do campo médio de Flory-Huggins (Robeson, 2007; Utracki e Wilkie, 2014; Thomas et al., 2015).

A Figura 4 representa uma visão bidimensional do modelo em rede. Considere um sistema que consistindo de n sítios, onde cada sítio é ocupado pelo solvente ou um "mero" do polímero. Excluindo a possibilidade de ocupação dupla e de um vazio, o volume ocupado pelo polímero V_p é dado por (Lipatov e Nesterov, 1997):

$$V_p = n\phi/N \quad (1)$$

onde, ϕ é a fração volumétrica do polímero e n é o número de locais ocupados por um polímero linear com $N - 1$ número de ligações, o volume ocupado pelas moléculas de solvente é dado por (Utracki e Wilkie, 2014):

$$V_s = n(1 - \phi) \quad (2)$$

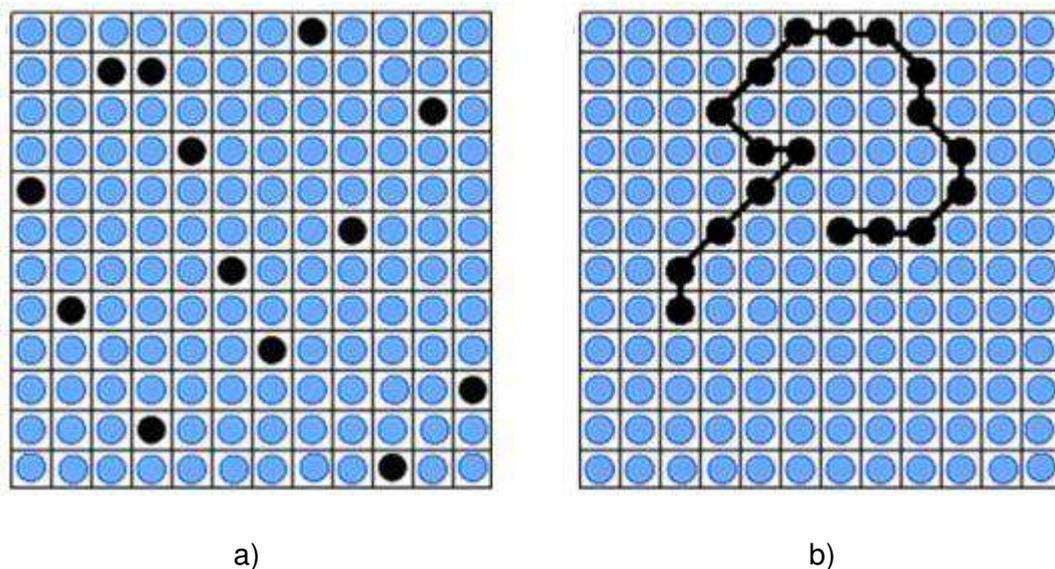


Figura 4 – Modelo de estrutura para (a) um composto de baixa massa molar em um solvente e (b) um polímero em um solvente (Thomas et al., 2014).

Flory calculou a entropia de mistura contando o número de possíveis arranjos para o polímero em estado fundido e em solução. Quando dois polímeros são misturados, o resultado mais frequente será um sistema com separação de fase completa devido a interações repulsivas entre os componentes da blenda. A miscibilidade completa pode ser alcançada quando a equação 3 estiver satisfeita (Robeson, 2007).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (3)$$

onde, ΔG_m é a energia livre de mistura e ΔH_m e ΔS_m são a entalpia e entropia de mistura, respectivamente, à temperatura T . Portanto, para um sistema estarvel de fase única, o critério é (Utracki e Wilkie, 2014):

$$\Delta G_m < 0, \quad e \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (4)$$

Assim, blendas poliméricas que são homogêneas até o nível molecular, associadas com um valor negativo da energia livre de mistura e com um tamanho de domínio comparável ao tamanho do domínio do segmento estatístico macromolecular, podem ser consideradas como uma blenda miscível. Os principais fatores que influenciam a miscibilidade do polímero são a entropia de mistura, energia de interação, volume livre e interações específicas, como pontes de hidrogênio. Para misturas de polímeros não-polares (ignorando o termo de volume livre e o termo de interação específico), a miscibilidade da mistura pode ser calculada pela equação de Flory-Huggins (Robeson, 2007; Thomas *et al.*, 2014; Utracki e Wilkie, 2014):

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \left(\frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \cdot \chi_{12} \right)_{T,P} > 0 \quad (5)$$

onde, ΔG_m é a mudança de energia livre devido a interações não-polares, ϕ a fração volumétrica, N o número de segmentos de cadeia e χ o parâmetro de interação Flory-Huggins calculado usando o parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ). Os dois primeiros termos no lado direito da Equação 5, estão relacionados à entropia de mistura enquanto o terceiro termo estar relacionado à entalpia de mistura. Para polímeros com massa molar infinita, a contribuição entrópica é muito pequena e a miscibilidade ou imiscibilidade do sistema depende do valor da entalpia de mistura (Thomas *et al.*, 2014).

2.2.2 Compatibilidade de Blendas poliméricas

A compatibilidade e incompatibilidade em blendas poliméricas são extremamente importantes do ponto de vista industrial. As misturas de polímeros incompatíveis são caracterizadas por uma separação de fase grosseira e interface fraca apresentando propriedades mecânicas inferiores (ver Figura 3). No caso de blendas imiscíveis, a propriedade da região interfacial entre as fases separadas regula as propriedades mecânicas. Assim, um sistema com fraca adesão entre as fases, resulta em uma redução das propriedades finais, como resistência mecânica e tenacidade (Utracki e Wilkie, 2014). As misturas de polímeros modificados por impacto, tais como poliestireno de alto impacto (HIPS), poli (metacrilato de metila) (PMMA), poli (acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS) ou PVC, têm uma fase elastomérica dispersa com excelente adesão à matriz (Robeson, 2014). A mistura de blocos elastoméricos ou copolímeros de enxerto com polímeros frágeis (rígidos) é uma prática comum. Uma mudança no tamanho dos domínios de fase de macro para micro, fornece informações aproximadas sobre a eficiência do agente compatibilizante. A contribuição será ainda melhor quando a formação de nanofases for obtida. (Lipatov e Nesterov, 1997; Freed, 2005).

2.2.3 Miscibilidade de Blendas Poliméricas

A miscibilidade em blendas poliméricas é sempre o resultado de interações específicas entre os componentes da mistura. Essas interações incluem interações de pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, interações de Van der Waals (forças de dispersão). Existem alguns pares de polímeros que apresentam miscibilidade mesmo sem interações específicas. As misturas de poli (vinil-etileno) e poli (cis-1,4-isopreno) são termodinamicamente miscíveis, como evidenciado por várias técnicas experimentais. A ausência de qualquer interação específica entre os componentes da mistura foi confirmada pela espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Uma lista das blendas poliméricas miscíveis comumente observadas e a razão da miscibilidade é dada na Tabela 3. Uma explicação detalhada do efeito das pontes de hidrogênio na miscibilidade é fornecida no trabalho clássico de (Coleman e Painter, 1995).

Tabela 3 – Lista de blendas poliméricas miscíveis comumente observadas.

Polímero A	Polímero B	Razão da Miscibilidade
PCL	PVC	Interação dipolo-dipolo
PC	Vários Poliésteres	Interações orbitales
PVP	PVA	Pontes de hidrogênio

Fonte: Thomas *et al.* (2014).

A força da ponte de hidrogênio varia entre 4-170 kJ/mol e dependendo da força do doador e do receptor de prótons, podem ser obtidas pontes de hidrogênio com várias forças. No caso de blendas com forte interação entre os dois componentes, a energia livre de mistura é dada por (Robeson, 2007):

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \left(\frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \cdot \chi_{12} + \frac{\Delta G}{RT} \right) \quad (6)$$

onde, ϕ_1 e ϕ_2 são as frações volumétricas dos dois polímeros 1 e 2, e N_1 e N_2 são os graus correspondentes de polimerização. Os três primeiros termos no lado direito da Equação 6 estão relacionados a energia livre de mistura dos dois polímeros assumindo que não existe uma interação específica significativa entre os componentes da mistura. O último termo está relacionado com as interações específicas que contribuem para uma mudança favorável na energia livre. Assim, um valor crítico para a miscibilidade pode ser previsto em toda a gama de composição usando a equação 7 (Utracki e Wilkie, 2014).

$$\frac{\delta^2 \left[\frac{\Delta G}{RT} \right]}{\delta \phi_1^2} = \frac{\delta^3 \left[\frac{\Delta G}{RT} \right]}{\delta \phi_1^3} = 0 \quad (7)$$

Isso leva a:

$$\chi_{crit} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{N_1^{0.5}} + \frac{1}{N_2^{0.5}} \right]^2 = 0 \quad (8)$$

onde, δ é o parâmetro de solubilidade de Hildebrand.

A miscibilidade do polímero é geralmente estudada por observação direta (visual ou microscópica). Se a blenda polimérica não mostra qualquer heterogeneidade, ela pode ser considerada miscível. A extensão da miscibilidade em misturas de polímeros pode também ser calculada a partir de duas formas (Thomas *et al.*, 2015):

- a. Pelo parâmetro de interação de Flory-Huggins (χ), onde a determinação experimental de χ é possível com o uso de técnicas como cromatografia gasosa inversa e difusão do solvente;
- b. E pela temperatura de transição vítrea (T_g) onde uma T_g única é considerada como uma indicação de miscibilidade. Estudos recentes mostram que se uma mistura de polímero obedecer à equação de Fox (Equação 9) em toda a gama de composição, ela pode ser considerada como miscível.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (9)$$

onde, W_1 e W_2 são as frações de peso dos dois polímeros, T_{g1} e T_{g2} representam a transição vítrea dos polímeros individuais, e T_g representa a temperatura de transição vítrea da blenda. As blendas poliméricas miscíveis formam uma fase e, assim, as propriedades são médias (ver Figura 3). A média das propriedades não é o objetivo das blendas poliméricas. Formular blendas consiste em trazer as propriedades desejáveis de cada um dos componentes para a mistura. A retenção de propriedades exige que cada componente exista em uma fase separada. A fase contínua contribui para as propriedades principais e a fase dispersa adiciona propriedades adicionais - como a tenacidade por exemplo - onde a tensão é transferida da fase contínua para a fase dispersa (Lipatov e Nesterov, 1997).

2.2.4 Imiscibilidade de Blendas Poliméricas

A maioria das misturas de polímeros são imiscíveis, ou seja, $\Delta G_m \sim \Delta H_m > 0$. Geralmente são caracterizadas por uma morfologia grosseira e de fraca adesão entre as fases. Essas misturas possuem grande tamanho de domínios da fase dispersa com baixa adesão entre elas e como resultado apresentam mal desempenho mecânico. Em particular, a resistência ao impacto, a tensão máxima na ruptura e o alongamento na ruptura são reduzidas. A irreprodutibilidade origina-se da instabilidade da morfologia onde a estrutura da mistura desenvolvida durante a etapa de processamento da blenda é instável e irreproduzível. Deve-se ter em mente que se é necessário ser capaz de resolver três problemas: baixo grau de dispersão, instabilidade da morfologia e fraca adesão entre as fases no estado sólido. Muitas vezes utilizam-se de várias técnicas para reduzir os efeitos desses inconvenientes, como por exemplo, a incorporação de um agente compatibilizante, geralmente um copolímero ou multipolímero (compatibilização química), compatibilização por meios físicos (compatibilização física) como campo de alta tensão, tratamento térmico, irradiação etc. e a compatibilização durante o processamento reativo, extrusão ou moldagem por injeção (compatibilização reativa).

2.3 Reologia

Neste item serão abordados alguns conceitos e fundamentos de reologia, reometria e reologia de blendas poliméricas. Esta ciência nos ajudará a obter um melhor entendimento sobre como uma fase dispersa pode influenciar nas propriedades, de uma maneira geral, da matriz polimérica em estudo (PET) com o uso de copolímeros para a formação de blendas poliméricas.

2.3.1 Fundamentos de Reologia e Reometria de Polímeros

Segundo Bretas e D'Avila (2005) reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria por meio da análise das respostas na forma de deformações ou tensões de um material à aplicação de uma tensão ou de uma deformação. Numa descrição mais geral Schramm (2006) comenta que a reologia descreve a

deformação de um corpo sob influência de tensões, onde “corpos” nesse contexto, podem ser sólidos, líquidos ou gases. A reologia está presente nas três principais áreas da ciência dos materiais: metais, cerâmica e polímeros. Na área de polímeros a reologia tem fundamental importância, pois se trata de um tema muito amplo e complexo. Estes materiais, nomeadamente enquanto sólidos, fundidos, soluções, suspensões e elastômeros, têm uma resposta viscoelástica a uma solicitação, que envolve rearranjos moleculares, segmentais e conformacionais dependentes do tempo, temperatura, pressão e outros fatores externos (Castro *et al.*, 2001; Bretas e Ávila, 2005; Schramm, 2006; Noroozi, 2013).

Os ensaios reológicos devem ser compatíveis com a escala de tempo do fenômeno que se pretende estudar. Assim, tem sido utilizada uma gama de métodos (reometria rotacional e capilar) e modos de ensaio (escoamentos estacionário, dinâmico e transiente) e aplicados os princípios (sobreposição de Boltzmann, relação de Cox-Merz, entre outros) que permitem conseguir informação sobre o material fora da escala experimental. Os ensaios com o material fundido fornecem informações preciosas sobre a processabilidade do material (Castro *et al.*, 2001; Bretas e Ávila, 2005; Schramm, 2006; Noroozi, 2013). Assim torna-se possível: estabelecer inter-relações entre os fatores relevantes para o processamento como, por exemplo, perda e consumo de potência, e as propriedades dos materiais e variáveis do processo tais como temperatura e pressão; definir a origem e o modo de evitar/minimizar a ocorrência de anomalias durante o processamento tal como fratura do fundido; estimar a magnitude da dissipação viscosa de forma a evitar a degradação prematura do fundido; apoiar a seleção do material mais adequado para uma aplicação específica; além de fornecer informação sobre a estrutura molecular na ótica do controle da qualidade da matéria prima (Castro *et al.*, 2001; Bretas e Ávila, 2005; Schramm, 2006; Noroozi, 2013).

Para auxiliar na caracterização e estudo da reologia de polímeros a reometria vem sendo bastante utilizada. A reometria é o ramo da reologia que estuda a medição experimental das características reológicas dos materiais, como, por exemplo, a viscosidade e as diferenças de tensões normais. Os ensaios reológicos permitem aferir a variação no tempo da tensão e da deformação de um material. Enquanto as propriedades reológicas de um fluido newtoniano são completamente caracterizadas através de uma só medição (permitindo definir a viscosidade), no estudo de fluidos não newtonianos é preciso identificar a

dependência entre a tensão e a taxa de deformação e, no caso de materiais viscoelásticos, que exibem efeitos de memória é, também, necessário observar o comportamento ao longo do tempo (Castro *et al.*, 2001; Bretas e Ávila, 2005; Schramm, 2006; Noroozi, 2013). Um reômetro deve provocar preferencialmente uma deformação em que só existe uma componente da velocidade, numa só direção – estes escoamentos são geralmente designados por viscosimétricos.

Dependendo da cinemática do fluxo desenvolvido, existem reômetros que operam em regime de cisalhamento e geometrias do tipo cone-placa (Figura 5a), placa-placa (Figura 5b), capilar (Figura 5c), misturador interno (Figura 5d) e os reômetros que operam no regime de deformações extensionais (Figura 5e) (Morita *et al.*, 2005; Canedo, 2013; Noroozi, 2013). Os reômetros em regime de cisalhamento podem promover fluxo de arraste gerado pelo movimento relativo entre duas superfícies com uma determinada velocidade relativa, ou de pressão, se as tensões de cisalhamento (capilar) são geradas por um diferencial de pressão ao longo de um canal. Outra classificação baseia-se no regime de deformação imposto: pequenas deformações, grandes deformações ou deformação constante. Para deformações ou taxas de deformações pequenas, as medições com fluxo cisalhante ou extensional, fornecem a mesma função do material (valor limite da viscosidade em regime viscoelástico linear). Para deformações ou tempos elevados existe um limite para o qual a viscosidade extensional ou sob cisalhamento se tornam independentes do tempo e somente é função da taxa de deformação, isto é, existe um regime estacionário de escoamento. A evolução tecnológica, nomeadamente ao nível de *hardware* e *software* de monitoramento e controle, tem permitido tornar os reômetros cada vez mais versáteis e complexos e, também, facilitado à medição das várias funções materiais, tornando progressivamente mais simples e eficazes os procedimentos experimentais (Castro *et al.*, 2001; Bretas e Ávila, 2005; Schramm, 2006; Noroozi, 2013).

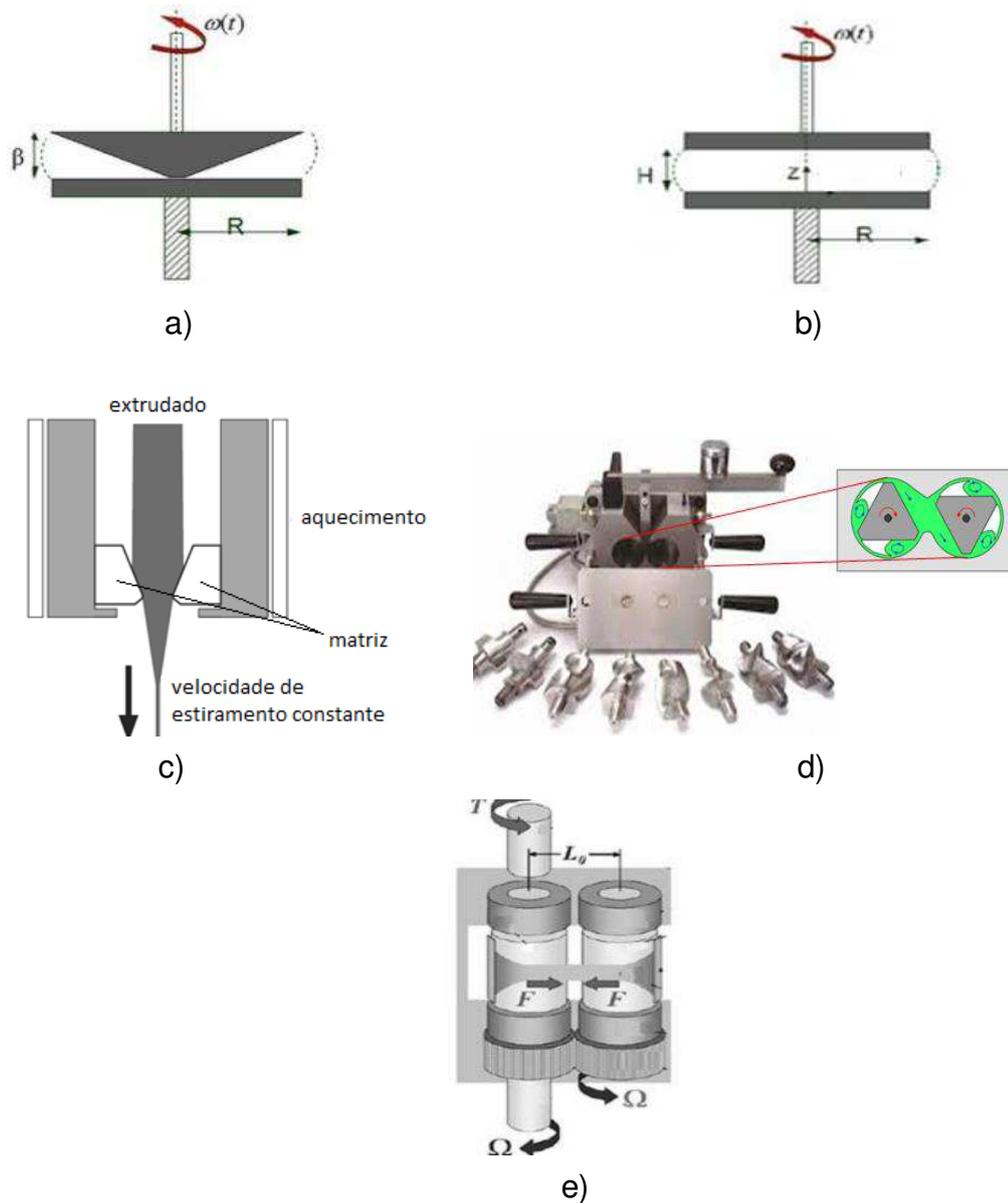


Figura 5 – Tipos de reômetros: a) Cone-Placa; b) Placa-placa; c) Capilar; d) de Torque; e) Extensional (Morita et al., 2005; Canedo, 2013; Noroozi, 2013).

2.3.2 Reologia de Blendas Poliméricas

Como se define, ao contrário dos fluidos newtonianos (que tem viscosidade constante), a viscosidade dos fluidos não newtonianos, tais como polímeros fundidos e soluções poliméricas, varia com a taxa de deformação, a temperatura, o tempo e a pressão. Para blendas poliméricas o estudo dessas variáveis torna-se ainda mais difícil devido as possíveis interações que os polímeros constituintes possam apresentar. Quando se misturam dois polímeros, podem ocorrer três situações (Castro *et al.*, 2001; Bretas e Ávila, 2005; Schramm, 2006; Noroozi, 2013):

1. Os materiais são miscíveis: a reologia da mistura combina as características reológicas de cada componente, sendo válida a lei das misturas.

2. Os materiais são imiscíveis: a viscosidade da mistura pode ser significativamente inferior a de qualquer dos constituintes, se eles tiverem viscosidades elevadas. Tal fato deve-se, provavelmente, ao desenvolvimento de um escoamento em camadas onde as taxas locais de deformação são muito superiores aos valores verificados a nível macroscópico reduzindo a viscosidade local. No entanto, se os componentes tiverem viscosidade relativamente baixa, a viscosidade global pode ser substancialmente superior a de qualquer dos componentes, pelo menos a baixas e médias taxas de cisalhamento. Este efeito tem sido associado ao aumento da área interfacial resultante do desenvolvimento de uma morfologia bifásica, em que um dos componentes forma uma fase dispersa constituída por partículas com tamanhos da ordem dos micrômetros (μm). O trabalho que é necessário realizar para deformar o sistema é superior, uma vez que também é preciso vencer o efeito da tensão superficial, logo, a viscosidade e a elasticidade aumentam, especialmente a baixas taxas de deformação. Neste tipo de misturas é desejável que a fase contínua seja aquela com a maior viscosidade de modo a facilitar a dispersão. No entanto, estas misturas são instáveis e apresentam um tamanho de fase dispersa incompatível com um bom desempenho mecânico. O tempo e/ou a taxa de deformação provocam a segregação de fases e, conseqüentemente, perdem-se as vantagens da combinação de materiais. Portanto, quanto maior for a diferença de viscosidades entre os polímeros, mais pronunciada será esse caráter instável.

3. Pode-se controlar e estabilizar a morfologia da mistura através da adição, ou da formação *in-situ*, de copolímeros, que atuam como agentes interfaciais. Alternativamente, e de preferência, pode-se recorrer à extrusão reativa, uma vez que o compatibilizante é formado precisamente onde deve atuar, isto é, na interface. Do ponto de vista reológico, o aumento da adesão entre as duas fases e a formação de um copolímero na interface origina maiores viscosidades e maior elasticidade a baixas

taxas de deformação, resultante da capacidade de recuperação da fase dispersa.

2.3.3 Viscoelasticidade Linear

As propriedades reológicas, de um polímero ou blenda polimérica no estado fundido (*melt*), podem ser estudadas em regime oscilatório ou dinâmico de cisalhamento de pequena amplitude, onde a tensão de cisalhamento (ou deformação) aplicada varia com a frequência. Do ponto de vista prático é extremamente importante o estudo da viscoelasticidade linear para explicar fenômenos que causam distúrbios no processamento dos polímeros e/ou de suas blendas. Sabe-se que a morfologia e as propriedades mecânicas dos polímeros e suas misturas serão determinadas por deformações e tensões causados pelos equipamentos de processamento. Assim torna-se necessário o estudo do comportamento desses materiais quando em situações de fluxo para poder prever e compreender as suas propriedades finais. Para entender as propriedades viscoelásticas lineares é necessário submeter, o polímero ou blenda, a uma deformação (ou tensão) oscilatória de cisalhamento de pequena amplitude. Como os polímeros fundidos são viscoelásticos e as deformações são de pequena amplitude, as tensões (ou deformações) irão oscilar com a mesma frequência (ω), mas não estarão em fase com a deformação, exibindo um comportamento viscoelástico linear (Bretas e D'Avila, 2005).

2.3.3.1 Propriedades Viscoelásticas Lineares

As propriedades viscoelásticas lineares podem ser representadas por vários parâmetros que ajudam a interpretar as características viscoelásticas dos polímeros e suas blendas no estado fundido. Algumas podem ser obtidas a partir de cálculos utilizando a tensão de cisalhamento (τ), deformação (γ) e taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) aplicada aos materiais fundidos em regime oscilatório. A partir dessas variáveis algumas expressões são apresentadas na Tabela 4 (Bretas e D'Avila, 2005):

Pode ser observado na Tabela 5 que G' , G'' , η' , η'' são as chamadas propriedades viscoelásticas lineares. G' representa o módulo de armazenamento em cisalhamento e estar associado com a contribuição elástica do polímero ou da

blenda. G'' é chamado de módulo de perda em cisalhamento e estar associado com a contribuição viscosa do polímero ou da blenda. η' é a viscosidade dinâmica e estar associada também a uma contribuição viscosa do polímero ou da blenda. η'' é a viscosidade imaginária e estar associada também a uma contribuição elástica do polímero ou da blenda. G^* e η^* são o módulo complexo de cisalhamento e a viscosidade complexa, respectivamente, eles representam a relação entre a componente elástica e viscosa do polímero ou da blenda. O $\tan\delta_c$ é a tangente do ângulo de fase e representa o quanto G' é preponderante, ou não, sobre G'' , ou seja, o quanto a componente elástica é superior, ou não, sobre a componente viscosa. Essas propriedades ajudam a interpretar o comportamento dos polímeros e suas blendas no estado fundido, além de ser mais uma forma de entender as propriedades mecânicas a partir de suas componentes elástica (absorção de energia) e viscosa (dissipação de energia).

Tabela 4 - Propriedades Viscoelásticas Lineares.

Parâmetro	Parâmetro	Expressão*
Módulo de armazenamento em cisalhamento	G'	$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta)$
Módulo de perda em cisalhamento	G''	$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \text{sen}(\delta)$
Módulo complexo de cisalhamento	G^*	$ G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$
Tangente do ângulo de fase ou tan delta	$\tan\delta_c$	$\tan\delta_c = \frac{G''}{G'}$
Viscosidade dinâmica	η'	$\eta' = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \text{sen}(\delta)$
Viscosidade imaginária	η''	$\eta'' = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}_0} \cos(\delta)$
Viscosidade Complexa	η^*	$ \eta^* = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2}$

* τ_0 = amplitude da tensão de cisalhamento; γ_0 = amplitude da deformação; $\dot{\gamma}_0$ = amplitude da taxa de cisalhamento; δ = ângulo de fase.

2.4 Blendas de PET/Copolímeros

Neste item serão apresentados em ordem cronológica os resumos de alguns trabalhos extraídos da literatura que utilizaram o PET misturado com diversos copolímeros, onde os autores estudaram diferentes composições e utilizaram várias técnicas para avaliar o efeito dos copolímeros nas propriedades e morfologia de blendas com matriz de PET.

V.Tanrattanakul *et al.* (1997b) investigaram o efeito do copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno enxertado com anidrido maléico (SEBSgMA) na tenacidade do PET, em concentrações de 1-5% em peso. Os autores observaram que, a adição de 1% de SEBSgMA ao PET, aumentou consideravelmente o alongamento na ruptura (por um fator de 10). Eles também relataram que o copolímero (*in situ*) formado pelas reações entre os grupos hidroxila de PET e os grupos de anidrido maléico do SEBSgMA diminuiu a tensão interfacial e a coalescência entre as partículas da fase dispersa.

Em outro trabalho de V.Tanrattanakul *et al.* (1997a), os autores investigaram o efeito da quantidade de anidrido maléico MA (0 a 4,5%) enxertada no copolímero SEBS. Eles observaram que a quantidade de MA enxertada não teve efeito significativo nas propriedades reológicas das misturas PET/SEBSgMA enquanto que o tamanho das partículas da fase dispersa diminuiu com o aumento do teor de MA enxertado.

Xanthos *et al.* (2001) estudaram a reatividade do {N, N'-bis [3 (carbo-2', 3-epoxi propoxi) fenil] piremelitimida} diepóxido e do copolímero EGMA com os grupos terminais carboxila e hidroxila de PET. Os autores concluíram que o diepóxido e o EGMA reagiram com PET, atuando como um extensor de cadeia. Eles também observaram que o diepóxido mostrou maior reatividade que o EGMA e poderia ser usado em concentrações mais baixas.

Chapleau e Huneault (2003) investigaram o efeito do EGMA, EMAGMA contendo 1% de copolímeros de GMA para o EGMA e EMAGMA contendo 8% de GMA. Eles observaram que a adição dos copolímeros ao PET diminuiu o módulo de Young e a resistência à tração na ruptura, enquanto o alongamento na ruptura e a tenacidade aumentaram. A resistência ao impacto foi aumentada apenas em misturas onde a interface foi modificada usando grupos GMA.

Zong *et al.* (2008) estudaram o efeito do copolímero nas propriedades do PET. Os autores observaram que o EBAGMA melhorou substancialmente a resistência ao impacto do PET e foi mais eficaz que o POEGMA. A partir das análises morfológicas, verificou-se que a mistura PET/EBAGMA apresentou menores domínios de fase EBAGMA quando comparada à mistura PET/POEGMA.

Tan *et al.* (2016) investigaram o efeito do extensor de cadeia PMMAcoGMA e o copolímero EPDMgGMA nas propriedades do PET. Os autores observaram que a temperatura de fusão, a temperatura de cristalização e o grau de cristalização do PET diminuíram com a adição de PMMAcoGMA. A resistência ao impacto do PET aumentou substancialmente com a adição do copolímero EPDMgGMA e foi mais pronunciado para a mistura contendo 30% de copolímero de EPDMgGMA.

Como pode ser observado, há uma ausência na literatura de trabalhos que utilizaram EGMA e copolímeros de EMAGMA para melhorar as propriedades do PET e que investigaram o comportamento reológico das misturas PET/EGMA e PET/EMAGMA, tanto por reometria de torque quanto pelas medidas reológicas sob fluxo de cisalhamento oscilatório.

Portanto, esta pesquisa se propõe realizar um estudo preliminar sistemático das interações de seis copolímeros com diferentes estruturas moleculares e grupos químicos funcionais por meio de medidas reológicas em um reômetro de torque. Posteriormente selecionaremos os copolímeros que, provavelmente, apresentarão maior afinidade química com o PET e, por fim, avaliados os seus efeitos nas propriedades reológicas, mecânicas, térmicas e na morfologia de blendas PET/copolímeros, após serem processadas por extrusão e injeção.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

No subitem 3.1, serão apresentados todos os materiais utilizados na composição das blendas, com o nome, sigla, código do fabricante e algumas informações técnicas. Outras informações dos materiais estão nas respectivas fichas técnicas dos fabricantes no anexo A. No subitem 3.2 serão descritos todos os procedimentos utilizados na metodologia de preparação e caracterização das blendas binárias de PET com os copolímeros selecionados.

3.1 Materiais

- Poli (tereftalato de etileno) (PET) da M & G (Cleartuf[®] Turbo[™]) com viscosidade intrínseca-VI (3J-Lab-050) = $0,80 \pm 0,02$ dl/g e Ponto de fusão - PF (M&G/QC-06) = 246 °C;
- Terpolímero de etileno butil acrilato (17%) enxertado com anidrido maléico (3,1%) (EBAgMA), lotader 3410 com índice de fluidez (ASTM D 1238) = 5 g/10min e densidade (ISO 1183) = $0,94$ g/cm³ e ponto de fusão - PF (DSC) = 89 °C;
- Copolímero de etileno e metacrilato de glicidila (8%) (EGMA), lotader AX 8840 com índice de fluidez (ASTM D 1238) = 5 g/10min; densidade (ASTM D 792) = $0,94$ g/cm³ e ponto de fusão - PF (DSC) = 106 °C;
- Copolímero de etileno, acrilato de melila (24%) e metacrilato de glicidila (8%) (EMAGMA), lotader AX 8900 com índice de fluidez (ASTM D 1238) = 6 g/10min, densidade (ASTM D 792) = $0,94$ g/cm³ e ponto de fusão - PF (DSC) = 65 °C;
- Polietileno enxertado com ácido acrílico (PEgAA) (AA = 6%) (Polybond 1009) com índice de fluidez (ASTM D 1238) = 5 g/10min, densidade (ASTM D 792) = $0,95$ g/cm³ e ponto de fusão - PF (DSC) = 127 °C;
- Polietileno enxertado com anidrido maléico (PEgMA) (MA = 1%) (Polybond 3009) com índice de fluidez (ASTM D 1238) = 5 g/10min, densidade (ASTM D 792) = $0,95$ g/cm³ e ponto de fusão - PF (DSC) = 127 °C;
- Copolímero de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBSgMA) enxertado com anidrido maléico (MA = 1,4-2,0%) e estireno (30%) (Kraton FG1901 G) com índice de fluidez (ASTM D 1238) = 22 g/10min.

3.2 Metodologia

Inicialmente nesse trabalho foi realizado um estudo reológico preliminar do PET misturado com os copolímeros em um reômetro de torque (item 3.2.1.1). O objetivo foi de avaliar possíveis interações entre os grupos funcionais presentes nos copolímeros com os grupos químicos do PET, além da estabilidade da mistura, por meio do monitoramento da evolução do torque, da temperatura e da energia (torque totalizado) em tempo real. Também nesta primeira etapa, foram avaliadas outras variáveis como a secagem do PET, a concentração dos copolímeros e a sequência de mistura PET/copolímeros. Todo este estudo preliminar foi feito também com o PET processado nas mesmas condições das blendas para efeito comparativo.

3.2.1 Primeira Etapa: Reometria de Torque

3.2.1.1 Avaliação da reatividade de diferentes copolímeros com o PET

Inicialmente (ver fluxograma da Figura 6) foi estudada a influência de 6 (seis) copolímeros (EBAgMA, EGMA, EMAGMA, PEgAA, PEgMA e SEBSgMA) com diferentes estruturas moleculares e grupos funcionais no processamento do PET. Essa etapa foi realizada por reometria de torque no equipamento Haake da PolyLab QC da Thermo Scientific, sob atmosfera ambiente, velocidade de 50 rpm, rotores tipo Roller (Figura 7) (Canedo e Alves, 2018) e temperatura nominal de 260°C durante 10 minutos. A massa total na câmara de mistura para todas as composições foi mantida em 50g. Os copolímeros selecionados foram misturados com o PET em reômetro de torque na composição fixa de 80/20 (PET/copolímero) para cada blenda binária, com secagem prévia do PET a 110°C por 24h em estufa.

3.2.1.2. Efeito da secagem do PET

Posteriormente, os copolímeros que apresentaram interações com o PET, baseadas principalmente no aumento do torque em função do tempo, foram selecionados e avaliados novamente por reometria de torque. Nesta etapa (ver fluxograma na Figura 6), o estudo foi ampliado e realizado sem secagem e com secagem prévia do PET a 110°C por 24h, nas composições com 5, 10, 15 e 20% em

peso dos copolímeros selecionados na blenda binária com o PET. O objetivo foi avaliar o efeito da secagem e da concentração dos copolímeros nas interações entre os componentes.

3.2.1.3. Efeito da Sequência de Mistura

Os copolímeros nos teores mencionados anteriormente, também foram misturados com o PET em duas sequencias no reômetro de torque: a) misturados previamente com o PET e depois adicionados na câmara de mistura; e b) adição dos copolímeros na massa fundida do PET dentro da câmara de mistura do reômetro, após 2 minutos de processamento.

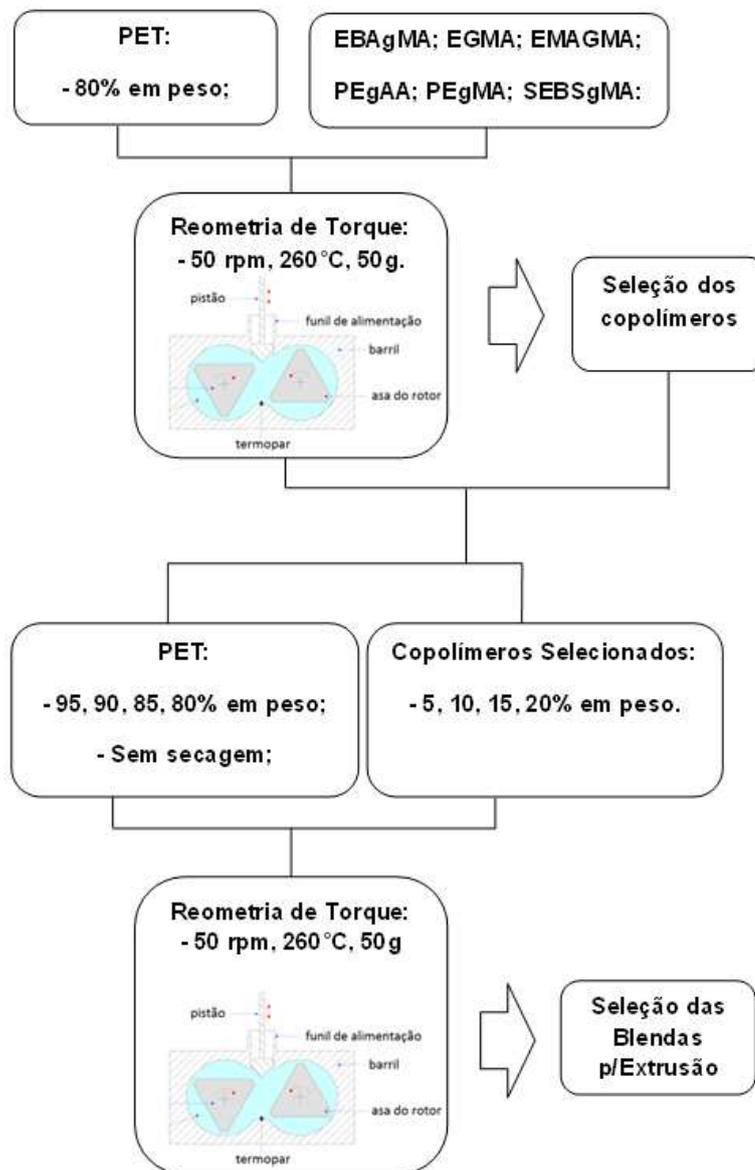


Figura 6 – Etapas do processamento por reometria de torque até a seleção das blendas para processar por extrusão e injeção.

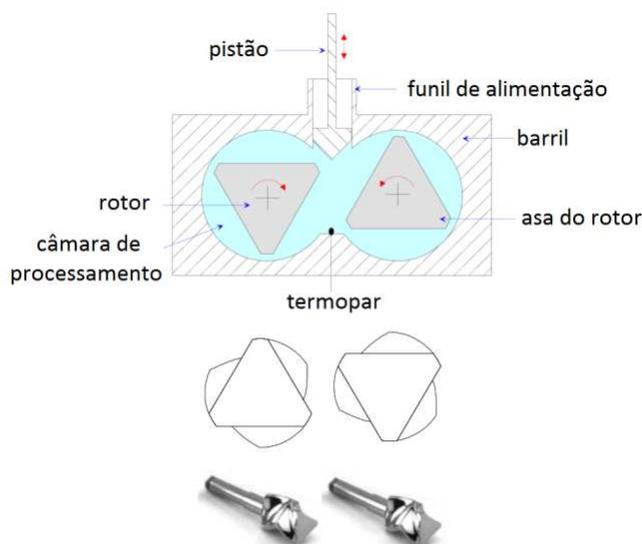


Figura 7 – Rotores tipo Roller e câmara de mistura do reômetro de torque (Canedo e Alves, 2018).

3.2.1.4 Segunda Etapa: Processamento por Extrusão e Injeção das blendas Binárias

Realizada a primeira etapa, os copolímeros escolhidos e as composições PET/copolímeros definidas, foram processadas por extrusão, segundo critérios discutidos no item 4.1.3. As blendas binárias na forma de grânulos obtidas por extrusão foram posteriormente utilizadas para moldar por injeção corpos de prova de tração e impacto que foram utilizados posteriormente para a realização das caracterizações. O PET e as blendas PET/copolímeros foram processados em uma extrusora dupla rosca corrotacional modular, modelo ZSK de 18 mm da Coperion-Werner-Pfleiderer. Foram definidas para as blendas PET/copolímero as proporções em peso de 100/0 95/5, 90/10, 85/15 e 80/20, assim como foi, na reometria de torque, na primeira etapa. Para todas as misturas, as seguintes condições de processo foram utilizadas na extrusora: taxa de alimentação dos materiais na extrusora foi entre 3-4 kg/h (alimentação gravimétrica); velocidade de roscas de 250 rpm; perfil de temperatura nas zonas do cilindro da extrusoras, todas 280°C; utilizando o perfil de rosca configurado para misturas poliméricas com elementos dispersivos e distributivos, conforme Figura 8.

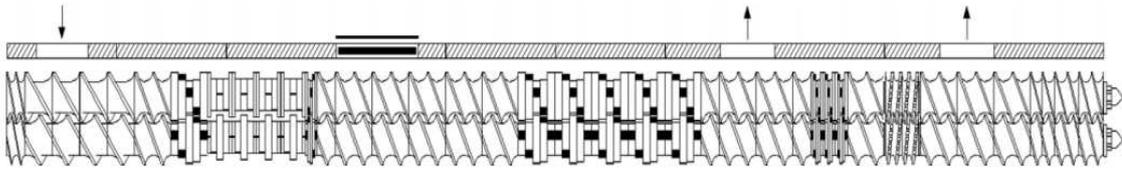


Figura 8 – Configuração da rosca da extrusora para as blendas binárias PET/copolímeros.

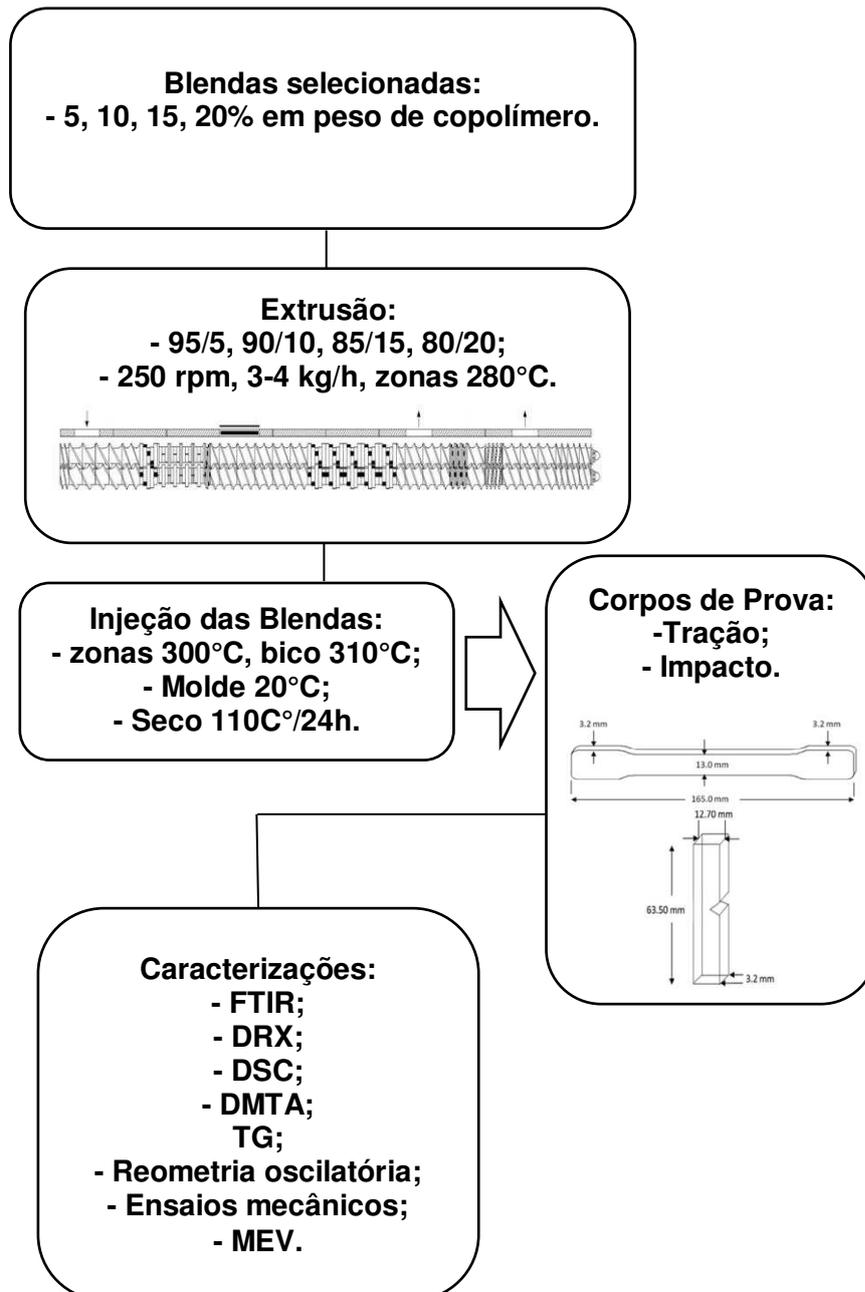


Figura 9 – Etapas do processamento por extrusão e injeção e caracterizações.

Posteriormente, o PET e as blendas PET/copolímeros, processados na extrusora e granulados, foram moldados por injeção na forma de corpos de prova de tração e impacto, segundo as normas ASTM D638 (tração) e D256 (impacto), respectivamente. Na moldagem por injeção, foi utilizada uma injetora Arburg Allrounder 270 C Golden Edition. As condições de moldagem foram as seguintes: perfil de temperatura do canhão = 300°C em todas as zonas; bico da injetora = 310°C; temperatura do molde = 20°C.

3.2.2 Caracterização das Amostras

3.2.2.1 Espectroscopia no Infravermelho – FTIR

As análises de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR) foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 FT Mid-IR, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram obtidas dos corpos de prova de impacto. Esta técnica foi utilizada para avaliar as possíveis interações entre os grupos reativos dos copolímeros com os do PET.

3.2.2.2 Difração de Raios X – DRX

A difração de raios X foi realizada em difratômetro de raios-X da marca Shimadzu (radiação $K\alpha$ do Cobre-Cu) operando na faixa de 2θ de 5 a 40°. Esta técnica foi utilizada para avaliar, após a moldagem por injeção, se os copolímeros influenciaram na cristalização do PET.

3.2.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC

As análises térmicas foram realizadas, sob atmosfera de N_2 com uma vazão de 50 mL/min, em equipamento DSC-Q20 da TA Instruments nas seguintes condições: aquecimento da temperatura ambiente até 300°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, e, em seguida, resfriamento até a temperatura ambiente com taxa de resfriamento de 10°C/min. A quantidade de amostra empregada foi de

aproximadamente 3 mg. Esta técnica foi utilizada para avaliar a influência dos copolímeros nas transições térmicas do PET.

3.2.2.4 Análise térmica dinâmico-mecânica – DMTA

As propriedades térmicas dinâmico-mecânicas foram medidas em um reômetro da Anton Paar, em modo DMTA, operando a uma frequência de 1 Hz, com temperatura variando da temperatura ambiente a 200°C, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As análises foram feitas em corpos de prova de impacto moldados por injeção (ver tópicos 3.2.1.2 e 3.2.2.3), com dimensões adaptadas para a análise de DMTA. Esta técnica foi utilizada para avaliar a influência dos copolímeros no módulo de armazenamento (E'), no módulo de perda (E'') e no coeficiente de amortecimento ($\tan \delta$) das blendas em função da temperatura.

3.2.2.5 Análise termogravimétrica (TG)

As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento simultâneo TG/DTA Shimadzu DTG 60H sob as seguintes condições: aquecimento da temperatura ambiente até 600°C a uma taxa de aquecimento sob atmosfera de nitrogênio de (N_2) com fluxo de 100mL/min a uma taxa de 10°C/min. A quantidade de amostra empregada foi de aproximadamente 3 mg. Esta técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica do PET e das blendas PET/copolímeros.

3.2.2.6 Reometria Oscilatória

Para reometria oscilatória foi utilizado o equipamento Physica MCR301 da ANTON PAAR (50N). A geometria de ensaio utilizada foi o de placas paralelas, com diâmetro de 25 mm e “gap” de 1 mm. O comportamento reológico em regime oscilatório foi realizado em atmosfera de ar. Para a realização do ensaio, foram realizadas varreduras de G' em função da deformação de cisalhamento, para determinar a amplitude de deformação dentro do regime viscoelástico linear na temperatura de 280°C. Para o PET e para as blendas PET/copolímeros foram avaliados os seguintes parâmetros reológicos: módulo de armazenamento em cisalhamento (G'), módulo de perda em cisalhamento (G''), viscosidade complexa (η^*) e coeficiente de amortecimento em cisalhamento ($\tan \delta$). O objetivo foi de avaliar

a influência dos copolímeros, selecionados na primeira etapa por reometria de torque, no comportamento viscoelástico linear de blendas PET/copolímero.

3.2.2.7 Ensaios Mecânicos

Ensaio de Tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados em um equipamento AG-IS 100 kN da SHIMADZU, operando a uma velocidade de deformação de 50 mm/min, de acordo com a norma ASTM D 638, na temperatura ambiente. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 7 corpos de prova ensaiados com as dimensões aproximadas das especificadas na Figura 10.

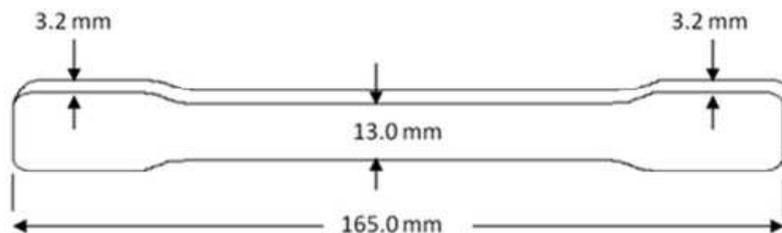


Figura 10 – Perfil de amostra para ensaio de tração.

Ensaio de Impacto

Os ensaios de resistência ao impacto IZOD foram realizados em equipamento do tipo RESIL 5,5 da CEAST e pêndulo de 2,75J, de acordo com a norma ASTM D 256. Os entalhes de 2,5 mm foram feitos em um entalhador NOTSCHVIS da CEAST. Os resultados foram obtidos a partir de uma média de 7 corpos de prova ensaiados com as dimensões aproximadas das especificadas na Figura 11.

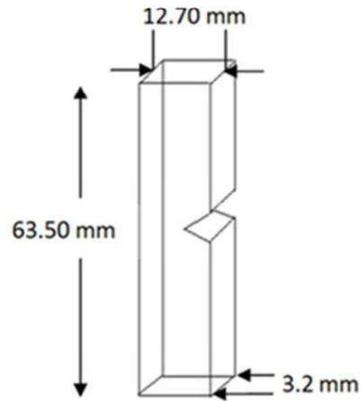


Figura 11 – Perfil de amostra para ensaio de impacto.

3.2.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Para a análise morfológica, amostras criofraturadas foram imersas em tolueno a 80°C por 5h para remoção das fases dispersas dos copolímeros EGMA ou EMAGMA. Posteriormente as amostras foram secas e revestidas com ouro para então serem analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SS X550 Super Scan. A voltagem usada no filamento foi de 15 kV. Esta técnica foi utilizada para avaliar a morfologia das blendas após a moldagem por injeção e correlacionar com as propriedades mecânicas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque

Para avaliar o efeito das interações entre os grupos funcionais presentes nos copolímeros com os grupos terminais do PET, bem como o efeito da concentração dos copolímeros, da secagem do PET e da sequência de mistura, foi utilizada a técnica de reometria de torque. Esta possibilita o monitoramento em tempo real do torque, da temperatura e da energia (trabalho realizado) e, com isso, inferir por meio das variações destes parâmetros de processo, possíveis ocorrências de mudanças estruturais nos sistemas estudados provenientes destas interações.

4.1.1 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque do PET e das Blendas Binárias de PET/copolímeros. Avaliação das interações entre o PET e os seis tipos de copolímeros.

Para este estudo preliminar todas as composições foram processadas tomando como base a porcentagem de 20% em peso de cada copolímero na blenda PET/copolímero. Na Figura 12 estão apresentadas as curvas de torque em função do tempo para o PET e para as composições com todos os copolímeros descritos no tópico 3.1. Para este estudo inicial, antes de realizar o processamento das composições na temperatura de 260°C, o PET foi seco previamente por 24h a 110°C. As composições estão apresentadas na Tabela 5.

Todos os copolímeros foram adicionados após 2 minutos de processamento do PET. Observa-se que, logo após a segunda fase de carregamento, quando foram adicionados os copolímeros, verifica-se um aumento no torque para alguns e redução para outros ao final dos 10 minutos de processamento. Os valores maiores de torque neste tempo foram em ordem decrescente para as seguintes composições: EGMA20/2S > EMAGMA20/2S > SEBSgMA20/2S > PEgMA20/2S > EBAgMA20/2S > PEgAA20/2S, conforme pode ser melhor observado no detalhe da Figura 12. De acordo com a Figura 12 visualiza-se que os dois copolímeros que favoreceram o maior aumento de torque durante o processamento foram o EGMA e o EMAGMA, cujas estruturas moleculares estão apresentadas na Figura 13a e 13b,

respectivamente (Silveira, 2016) e, ambas, contêm o grupo funcional reativo metacrilato de glicidila (GMA).

Tabela 5 - Composições utilizadas para processamento do PET e das composições com todos os copolímeros do item 3.1 em reômetro de torque.

Composições*	PET (% em peso)	Copolímero (% em peso)	Secagem do PET (110°C/24h)	Adição de Copolímero (após 2 minutos)
PETS	100	-	Sim	-
EBAgMA20/2S	80	20	Sim	Sim
EGMA20/2S	80	20	Sim	Sim
EMAGMA20/2S	80	20	Sim	Sim
PEgAA20/2S	80	20	Sim	Sim
PEgMA20/2S	80	20	Sim	Sim
SEBSgMA20/2S	80	20	Sim	Sim

* a sigla "S" nas composições significa que o PET foi seco antes do processamento.

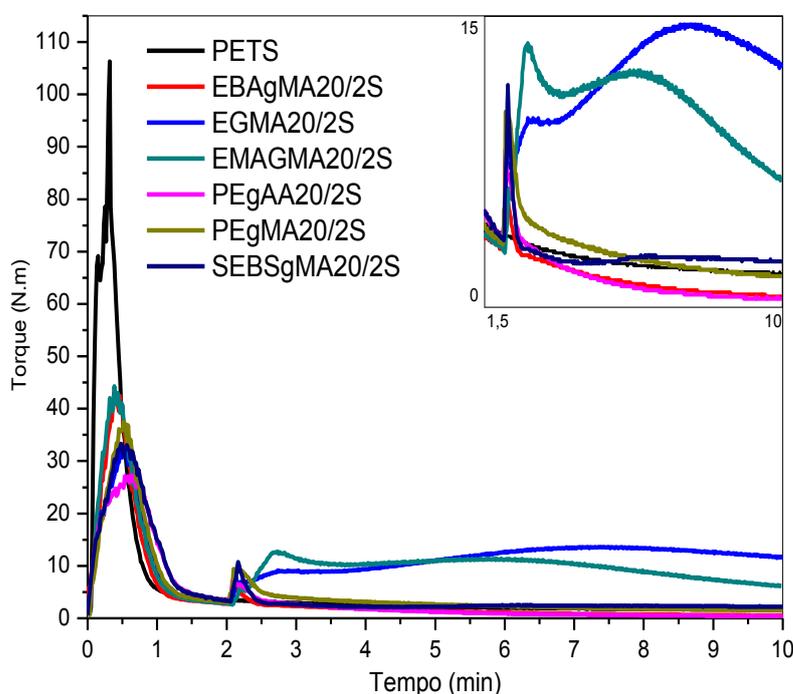


Figura 12 – Curvas de torque x tempo para as composições com 20% em peso de compatibilizante com PET seco a 110°C por 24h.

De acordo com o aumento do torque no tempo, os grupos epóxis (GMA) presentes nos copolímeros EGMA20/2S e no EMAGMA20/2S, apresentaram maior

reatividade com os grupos funcionais terminais hidroxila (OH) e carboxila (COOH) do PET, como apresentado na Figura 12. Na literatura, sabe-se que estes grupos podem reagir tanto com grupo funcionais carboxilas quanto com grupos hidroxilas, conforme se observa na Figura 14 (Dimitrova *et al.*, 2000; Brito *et al.*, 2012; Silveira, 2016). Também se verifica nas fichas técnica do fabricante destes copolímeros (ver ANEXO A) indicações de uso em misturas com poliésteres por apresentar reatividade entre os grupos GMA com grupos terminais OH e COOH e polaridade, no caso do grupo acrilato de metila (MA) presente do copolímero EMAGMA.

Quanto aos demais copolímeros contendo os outros tipos de grupos químicos funcionais, pode-se inferir que: a) em relação aos grupos anidrido maléico (MA), provavelmente estes reagiram apenas parcialmente com os grupos OH do PET e, ainda, muitas vezes, causando a reversibilidade das reações de esterificação e, por isso, o aumento do torque não foi percebido, exceto para o copolímero SEBSgMA (Kalfoglou *et al.*, 1995); b) no caso dos grupos ácido acrílico (AA), a possível reação entre as OH do PET e COOH do PEGAA, pode haver formação de água (H₂O), o que pode catalisar as reações de degradação hidrolítica do PET, causando a redução do peso molecular e, conseqüentemente, do torque, conforme ocorreu na mistura PET/PEGAA (Figura 12) e observado em outro trabalho na literatura (Araújo *et al.*, 2016).

Alguns autores verificaram que o grupo GMA apresenta uma estrutura volumosa que pode reduzir o processo de reticulação e cisão, na cadeia polimérica (Benhamida *et al.*, 2009). Já outros autores verificaram a ocorrência de processo degradativo – especificamente cisão de cadeia - na competição com a reação dos grupos GMA com os grupos terminais OH e COOH do PET (Awaja e Pavel, 2005; Romão *et al.*, 2009; Saleh, 2012; Al-Sabagh *et al.*, 2016). Esse provável efeito pode ser observado na Figura 12, ou seja, após o aumento do torque até um valor máximo, o mesmo começa a diminuir no tempo. Para o EMAGMA foi a partir do ponto (5,9 min; 11,4 N.m) e para o EGMA em (7,3 min; 13,6 N.m). Outro fato observado na Figura 12, é que embora ambos os copolímeros possuam o mesmo teor de GMA (8%), o EGMA reagiu muito mais rapidamente do que o EMAGMA e atingiu valores de torque mais elevados, possivelmente, sua cinética de reação é mais rápida do que a do EMAGMA. Este fato que pode estar relacionado com sua estrutura molecular que não possui o grupo químico de acrilato de metila (ver Figuras 13 e 14). Do ponto vista do intervalo de tempo observado no reômetro de

torque, onde inicia a reação entre os polímeros e vai até o torque máximo, isso é interessante para o processo de mistura por extrusão, pois o tempo de residência neste processo em geral é curto, neste caso a reação entre o copolímero e o PET pode ser favorecida antes que ocorra alguma reversão na reação ou degradação.

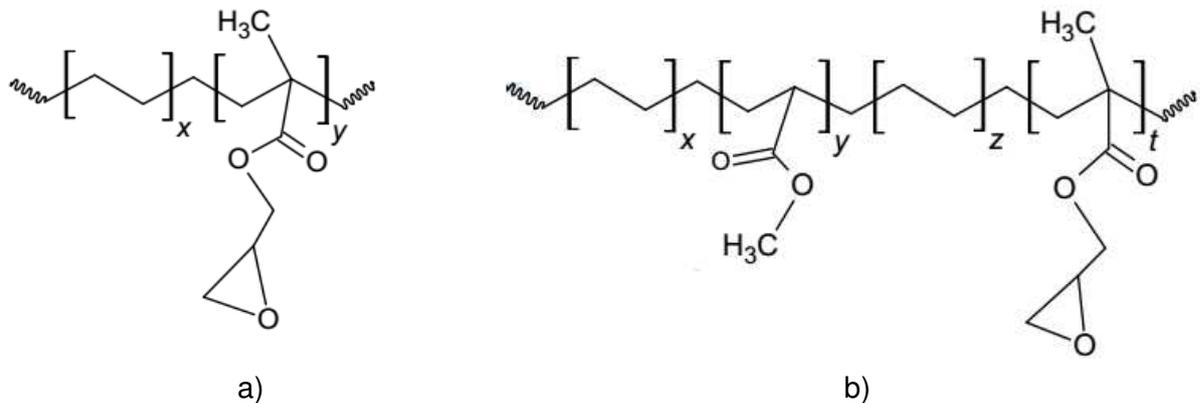


Figura 13 – Estruturas moleculares do a) EGMA e do b) EMAGMA (Silveira, 2016).

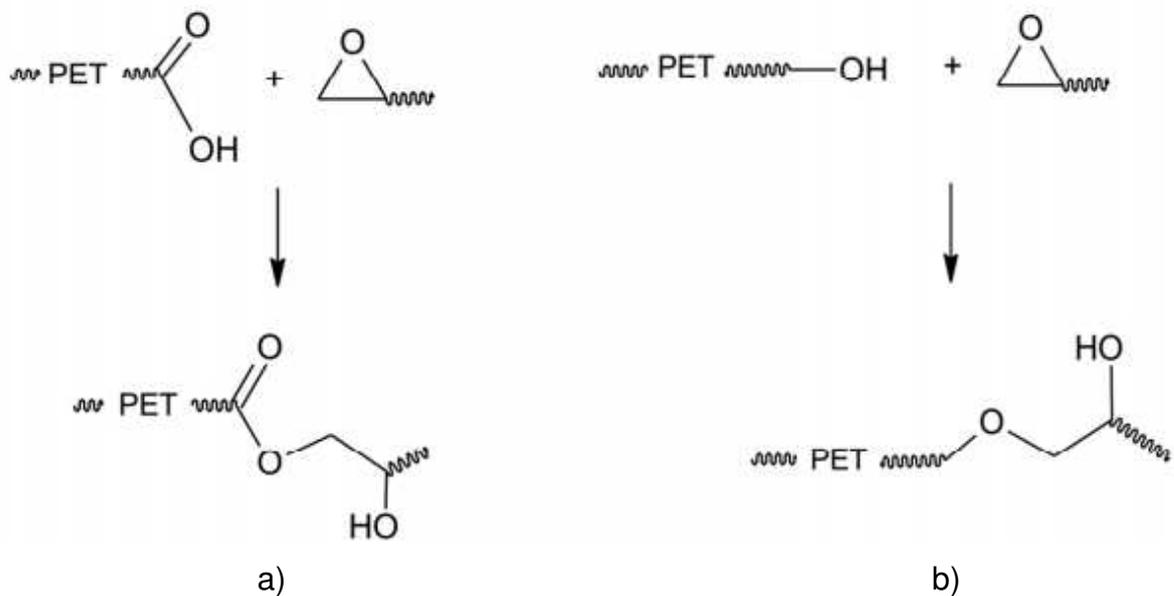


Figura 14 – Representação de reações do grupo epóxi do GMA com os grupos terminais a) carboxilas e; b) hidroxilas (Brito et al., 2012; Silveira, 2016).

Nas Figuras 15 e 16 estão apresentados os resultados das curvas de temperatura x tempo e energia x tempo, respectivamente, para as composições PET/copolímeros com 20% em peso dos copolímeros. Inicialmente, observam-se

dois intervalos de redução da temperatura dentro da câmara de mistura (Figura 15). O primeiro relativo ao do PET, adicionado primeiro dentro da câmara, e o segundo devido à incorporação dos copolímeros após 2 min de processamento do PET. Essas reduções na temperatura, registradas pelo termopar que estar em contato direto com o material dentro da câmara de mistura, são devidas à absorção de energia (calor) do meio por eles, uma vez que são adicionados na câmara no estado sólido. Após absorção de energia pelos materiais, ocorre à fusão (ou plastificação) dos mesmos e a temperatura dentro da câmara restabelece e aumenta. Entretanto, verifica-se que a temperatura aumenta ainda mais para os dois copolímeros EGMA e EMAGMA até o final do tempo de processo. Provavelmente, este aumento esteja relacionado à reação exotérmica mais pronunciada que ocorre entre os grupos funcionais dos copolímeros EGMA e EMAGMA com o PET, somado com o efeito de dissipação viscosa, ou seja, do atrito entre as cadeias poliméricas que contribui para o aumento da temperatura.

Conforme pode ser visto na Figura 16, a energia consumida no final do processo, ou seja, o trabalho total realizado para processar a mistura, foi mais elevado nos sistemas PET/EGMA e PET/EMAGMA do que nos demais. É possível inferir que este comportamento esteja relacionado ao aumento da viscosidade do sistema e, por conseguinte do torque, tendo em vista que a reação ocorrida entre os grupos funcionais dos polímeros favoreceu ao aumento médio da massa molar dentro da câmara de mistura (*in situ*) no intervalo de tempo avaliado.

Portanto, com base nos resultados e discussão dos parâmetros de torque, temperatura e energia, avaliados pela técnica de reometria de torque para os seis sistemas PET/copolímeros, foram selecionados os copolímeros EGMA e EMAGMA, por terem apresentado maior reatividade com o PET. Na continuação deste estudo preliminar por reometria de torque foi avaliado o efeito da concentração dos copolímeros selecionados, secagem do PET e sequencia de mistura dos componentes das blendas binárias na câmara de mistura.

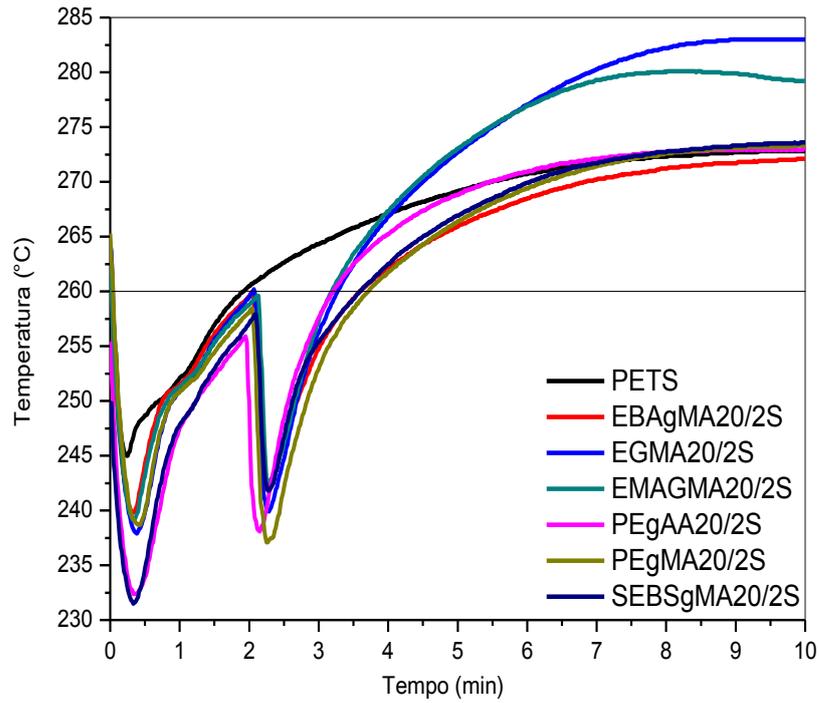


Figura 15 – Curvas de temperatura x tempo para as composições com 20% em peso de compatibilizante com PET seco a 110°C por 24h.

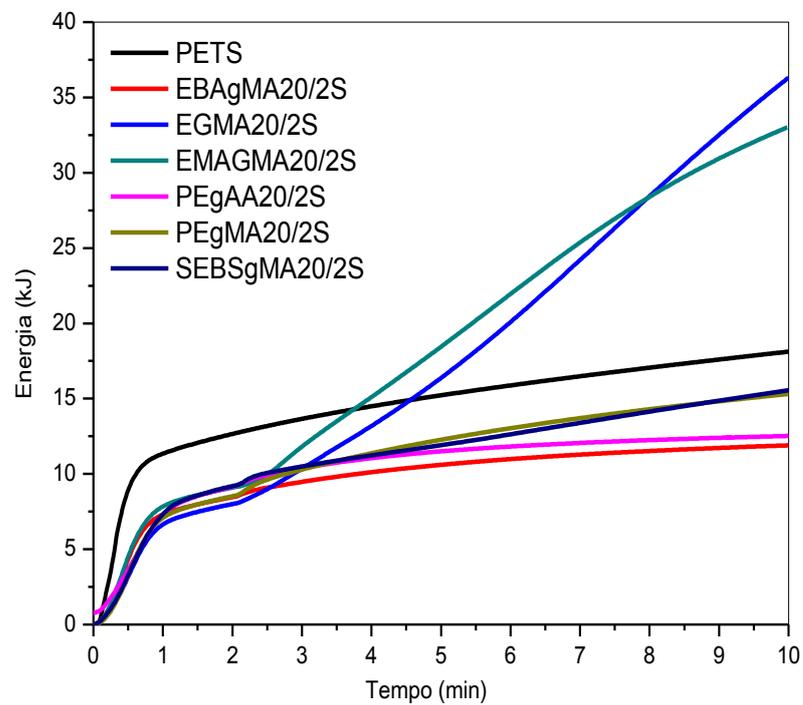


Figura 16 – Curvas de Energia x tempo para as composições com 20% em peso de compatibilizante com PET seco a 110°C por 24h.

4.1.2 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque das Blendas Binárias PET/EGMA e PET/EMAGMA, com os dois copolímeros selecionados

Neste item da primeira etapa descrita na metodologia, será apresentado o estudo preliminar realizado por reometria de torque dos sistemas PET/copolímeros, utilizando dois copolímeros, EGMA e EMAGMA, selecionados de acordo com a discussão do comportamento reológico, baseado nos parâmetros de torque, temperatura e da energia apresentados por estes sistemas, conforme os resultados ilustrados nas Figuras 12, 14 e 15, respectivamente. Nas Figuras 17 a 28 (subitens 4.1.2.1 a 4.1.2.2) e 29 a 40 (subitens 4.1.2.3 a 4.1.2.4), encontram-se os dados de torque, temperatura e energia em função do tempo de processamento para as blendas binárias PET/EGMA e PET/EMAGMA, respectivamente. Várias composições foram formuladas com o PET misturado com o EGMA (Tabela 6) e com o EMAGMA (Tabela 7).

4.1.2.1 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque das Blendas Binárias PET/EGMA. Efeito da concentração do EGMA adicionado após 2 minutos, sem e com a secagem prévia do PET antes do processamento.

Nas Figuras 17 e 18 observam-se as curvas de torque x tempo das composições com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA, adicionado após 2 min de processamento, sem e com secagem do PET antes do processamento. Também foram processados o PET e o EGMA como referências. Na Figura 17, verifica-se que a curva do EGMA apresenta um pico de carregamento inferior a todas as composições PET/EGMA e estabilidade no torque até o final do processamento. Observa-se após 1,5 minutos que o torque do EGMA é superior ao do PET e é mais estável até o tempo final. Também é observado no tempo final que o torque é maior para os sistemas PET/EGMA com o aumento da concentração superior a 5% de EGMA, quando comparado ao do PET e ao do EGMA. O aumento do torque com a concentração do EGMA estar relacionado com as reações entre os grupos COOH e OH do PET com os grupos epóxi (GMA) do EGMA, que favorecem ao aumento da massa molar e conseqüentemente da viscosidade do fundido (Warangkhanana *et al.*, 2015), conforme discutido anteriormente no item 4.1.1.

Tabela 6 – Composições utilizadas para o processamento do PET com o EGMA em reômetro de torque.

Composições*	PET (% em peso)	EGMA (% em peso)	Secagem do PET (110°C/24h)	Adição de Copolímero (após 2 min.)	Mistura a Frio Copolímero/PET
PET	100	-	-	-	-
PETS	100	-	Sim	-	-
EGMA	-	100	-	-	-
EGMA5/2	95	5	Não	Sim	Não
EGMA10/2	90	10	Não	Sim	Não
EGMA15/2	85	15	Não	Sim	Não
EGMA20/2	80	20	Não	Sim	Não
EGMA5/2S	95	5	Sim	Sim	Não
EGMA10/2S	90	10	Sim	Sim	Não
EGMA15/2S	85	15	Sim	Sim	Não
EGMA20/2S	80	20	Sim	Sim	Não
EGMA5/J	95	5	Não	Não	Sim
EGMA10/J	90	10	Não	Não	Sim
EGMA15/J	85	15	Não	Não	Sim
EGMA20/J	80	20	Não	Não	Sim
EGMA5/JS	95	5	Sim	Não	Sim
EGMA10/JS	90	10	Sim	Não	Sim
EGMA15/JS	85	15	Sim	Não	Sim
EGMA20/JS	80	20	Sim	Não	Sim

* S = PET seco a 110°C/24h; 2 = copolímero adicionado a 2 minutos de processamento do PET; 2S = copolímero adicionado a 2 minutos de processamento do PET; com J = copolímero adicionado juntamente com o PET antes do processamento; JS = copolímero adicionado juntamente com o PET seco (110°C/24h) antes do processamento.

Tabela 7 – Composições utilizadas para o processamento do PET com o EMAGMA em reômetro de torque.

Composições*	PET (% em peso)	EMAGMA (% em peso)	Secagem do PET (110°C/24h)	Adição de Copolímero (após 2 min.)	Mistura a Frio Copolímero/PET
PET	100	-	-	-	-
PETS	100	-	Sim	-	-
EMAGMA	-	100	-	-	-
EMAGMA5/2	95	5	Não	Sim	Não
EMAGMA10/2	90	10	Não	Sim	Não
EMAGMA15/2	85	15	Não	Sim	Não
EMAGMA20/2	80	20	Não	Sim	Não
EMAGMA5/2S	95	5	Sim	Sim	Não
EMAGMA10/2S	90	10	Sim	Sim	Não
EMAGMA15/2S	85	15	Sim	Sim	Não
EMAGMA20/2S	80	20	Sim	Sim	Não
EMAGMA5/J	95	5	Não	Não	Sim
EMAGMA10/J	90	10	Não	Não	Sim
EMAGMA15/J	85	15	Não	Não	Sim
EMAGMA20/J	80	20	Não	Não	Sim
EMAGMA5/JS	95	5	Sim	Não	Sim
EMAGMA10/JS	90	10	Sim	Não	Sim
EMAGMA15/JS	85	15	Sim	Não	Sim
EMAGMA20/JS	80	20	Sim	Não	Sim

* S = PET seco a 110°C/24h; 2 = copolímero adicionado a 2 minutos de processamento do PET; 2S = copolímero adicionado a 2 minutos de processamento do PET; com J = copolímero adicionado juntamente com o PET antes do processamento; JS = copolímero adicionado juntamente com o PET seco (110°C/24h) antes do processamento.

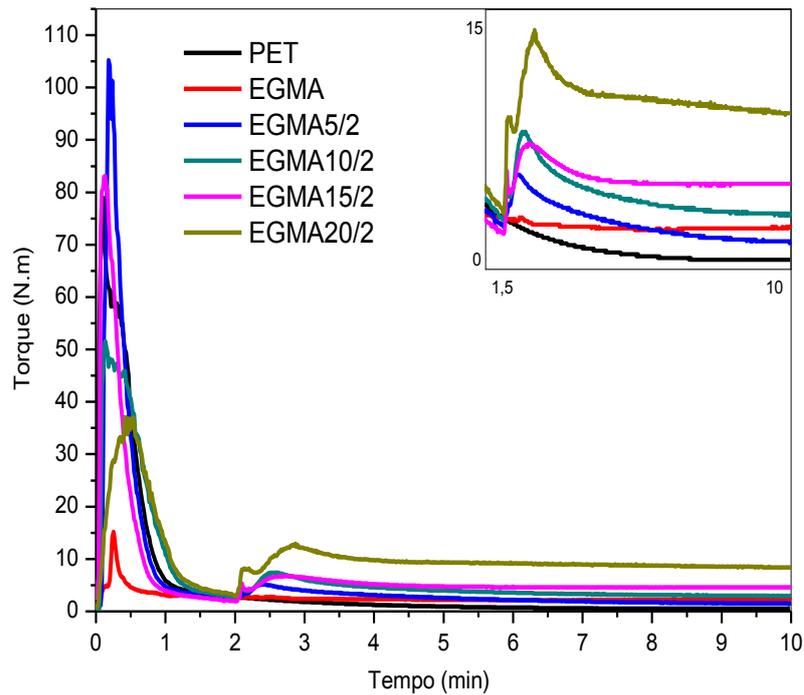


Figura 17 – Curvas de torque x tempo para o PET, EGMA e para as blends com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA (adicionado a 2 min) sem a secagem do PET.

Na Figura 18, observa-se que a secagem prévia do PET antes do processamento promoveu um comportamento diferenciado nas curvas de torque quando comparado com os da Figura 17, sem secagem prévia do PET. A curva do PET apresentou valores de torque mais elevados até o final do processo (Tabela 8), provavelmente devido à secagem ter atenuado o efeito da degradação por hidrólise no PET. Para as blends binárias PET/EGMA com até 20% em peso de EGMA, as curvas de torque apresentaram, logo após a adição do EGMA, no tempo de 2 minutos, aumento do torque até um valor máximo, seguido de redução até o tempo final. Portanto, observa-se que a secagem prévia do PET favoreceu a reação mais rápida entre os grupos funcionais e torque maiores no final do tempo de processo, sugerindo mais eficiência e estabilidade na reação entre os pares estudados.

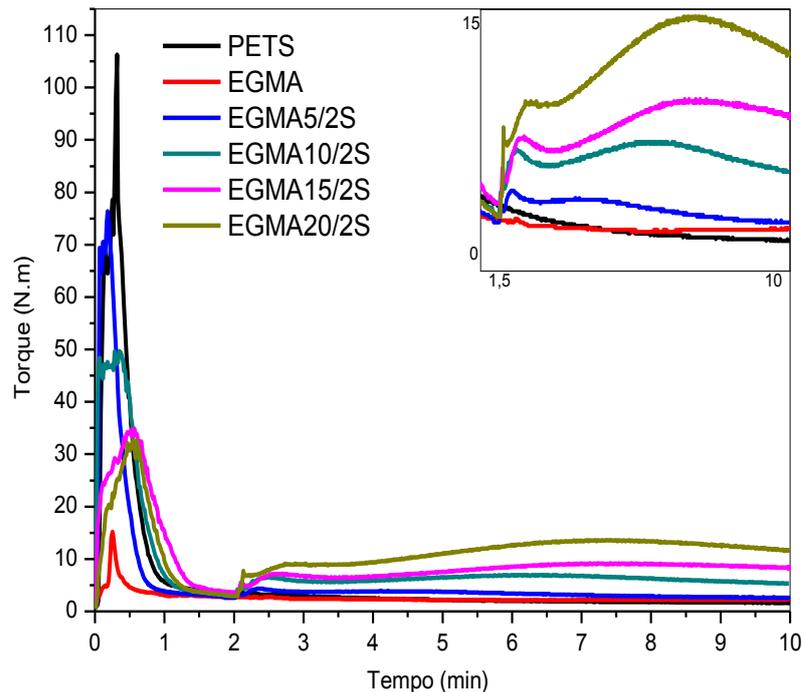


Figura 18 – Curvas de torque x tempo para o PET, EGMA e para as blends com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA (adicionado a 2 min) com a secagem do PET.

Nas Figuras 19, 20 e 21, 22 estão apresentados os resultados das curvas de temperatura x tempo e energia x tempo, respectivamente, para as composições com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA, adicionado após 2 min de processamento, sem e com secagem do PET antes do processamento. Também foram processados o PET e o EGMA.

Nas curvas de temperatura x tempo (Figuras 19 e 20) observam-se dois intervalos de redução da temperatura dentro da câmara de mistura. O primeiro relativo ao do PET, adicionado primeiro dentro da câmara, e o segundo devido à incorporação do EGMA após 2 min de processamento do PET. Conforme relatado antes, essas reduções são devidas à absorção de calor pelos polímeros que são adicionados no estado sólido e, logo após a fusão (ou plastificação) dos mesmos a temperatura dentro da câmara aumenta. Entretanto, verifica-se que a temperatura aumenta mais até o final do tempo de processo quando o PET é seco antes do processamento, conforme se observa na Figura 20. Este aumento pode estar relacionado a uma maior liberação de calor devido à reação exotérmica entre os grupos funcionais do EGMA com o PET, somado ao efeito de dissipação viscosa.

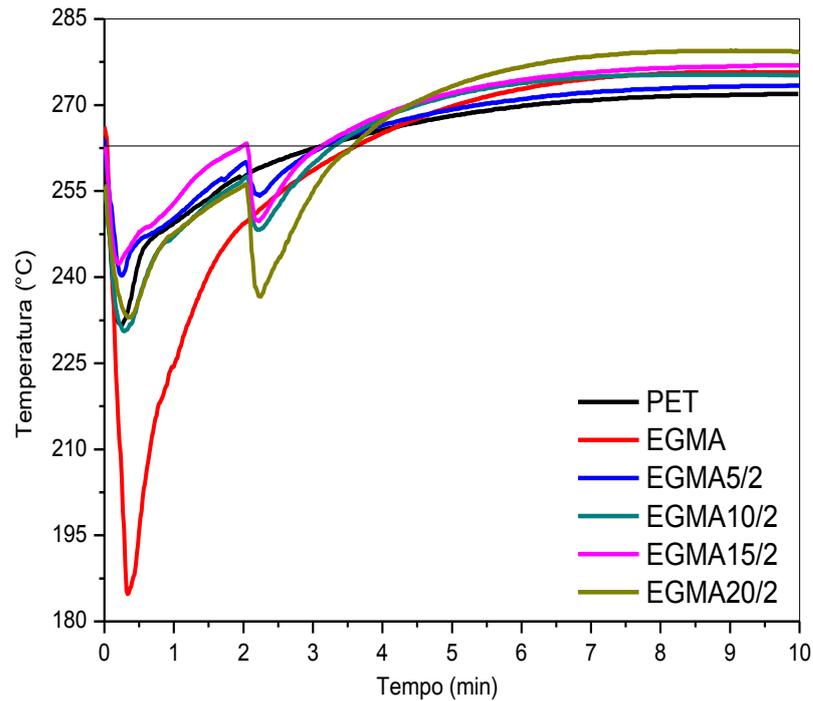


Figura 19 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 20% em peso de EGMA (adicionado a 2 min) sem a secagem do PET.

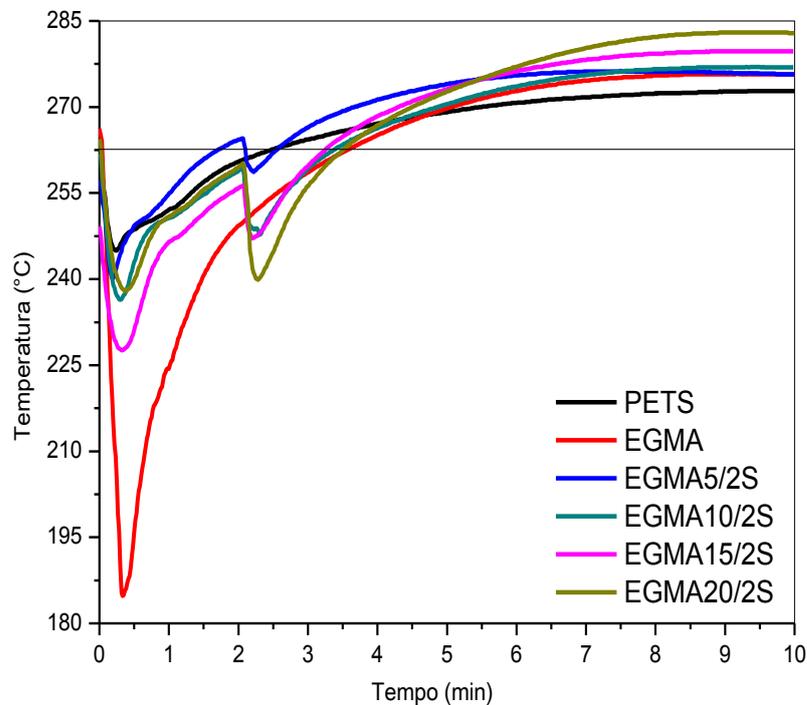


Figura 20 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 20% em peso de EGMA (adicionado a 2 min) com PET seco a 110°C por 24h.

O trabalho total, ou seja, a energia consumida no processo (Figuras 21 e 22) pode-se verificar que foi maior quando o PET foi seco na temperatura de 110°C/24h (PETS) (Figura 22). Possivelmente as interações entre os grupos funcionais do PET (OH e COOH) com os do EGMA (GMA), favoreceram ao aumento da viscosidade do meio e, portanto, uma demanda maior de energia para processar a mistura no reômetro de torque (Wu *et al.*, 2015), conforme se observa pela inclinação mais acentuada das curvas com o aumento da concentração desse copolímero. De uma maneira geral, o torque, temperatura e a energia consumida foram superiores com o aumento da concentração de EGMA e com o processo de secagem do PET antes do processamento. Isto indica que a reação entre os grupos funcionais do EGMA com os PET é mais eficaz devido à baixa concentração de umidade na massa plastificada (Figuras 18, 20 e 22).

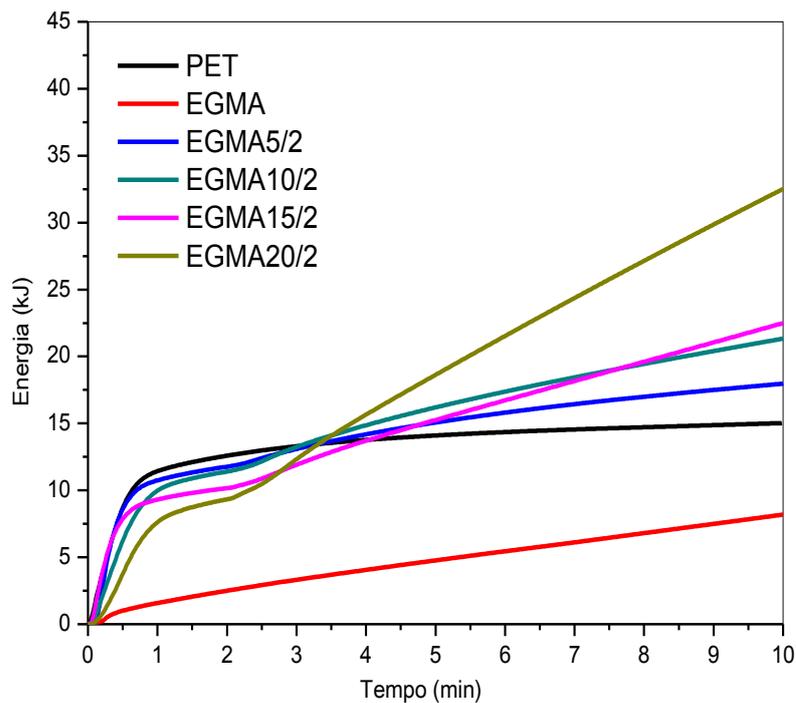


Figura 21 – Curvas de energia x tempo para o PET, EGMA e para as blends com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA (adicionado a 2 min) sem a secagem do PET.

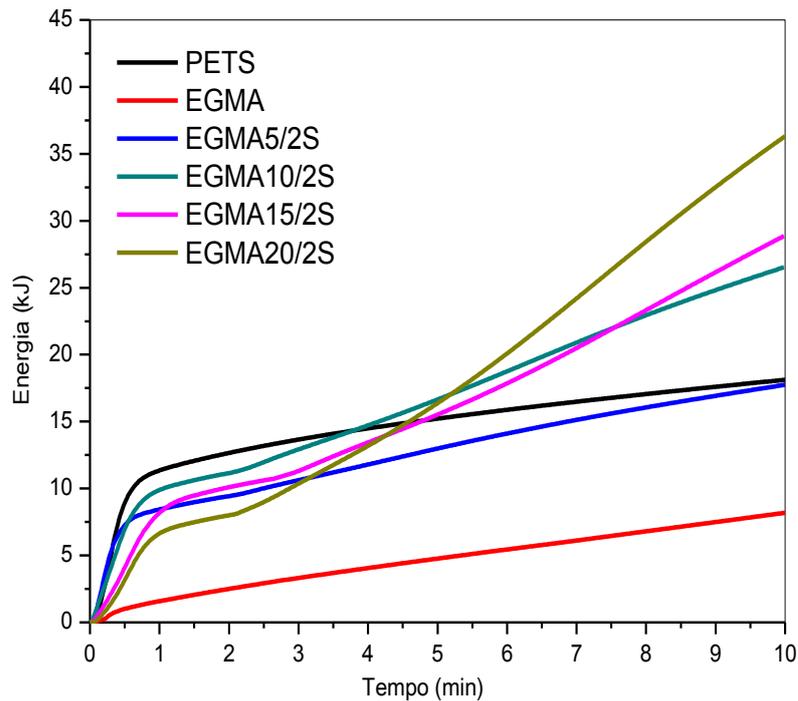


Figura 22 – Curvas de energia x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA (adicionado a 2 min) com PET seco a 110°C por 24h.

4.1.2.2 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque das Blendas Binárias PET/EGMA. Efeito da concentração do EGMA adicionado junto com o PET no reômetro, sem e com a secagem prévia do PET antes do processamento

Nas Figuras 23 e 24 observam-se as curvas de torque x tempo das composições com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA, adicionado junto com o PET dentro da câmara do reômetro, sem e com secagem do PET antes do processamento. Também foram processados o PET e o EGMA como referências. Na Figura 23, observa-se que o pico máximo no carregamento (torque máximo) do PET sem secagem prévia e do EGMA, ocorre aproximadamente no mesmo tempo (~15 seg.), enquanto o pico máximo para as misturas deslocam-se no tempo com o aumento da concentração do EGMA. Provavelmente, isto pode ter ocorrido devido ao atraso na fusão do EGMA encapsulado inicialmente pelo PET que se encontra em maior teor. Isto pode ser corroborado, observando a Figura 25, pela maior quantidade de calor demandado (entalpia) para fundir o EGMA em comparação com

o PET. Logo após o pico máximo em cada composição, o torque diminui exponencialmente até o tempo final de processo, sendo o torque maior neste tempo para a composição com 20% em peso do copolímero. Quando se compara o comportamento destes gráficos na Figura 23 com os da Figura 17, onde o copolímero foi alimentado na câmara de mistura somente após 2 minutos, observa-se que neste último procedimento os valores de torque final são superiores e as curvas apresentaram maior estabilidade no tempo. Isto sugere que a alimentação dentro da câmara de mistura, primeiro com o PET e depois o copolímero, favorece à reação entre os grupos funcionais de ambos. Uma hipótese é que o PET após 2 minutos sofre redução no peso molecular e gera mais grupos terminais reativos e, assim, aumentam as chances de reação com os grupos GMA do copolímero, o que leva a aumentar a viscosidade e, por conseguinte o torque. Vale salientar, que os processos degradativos do PET tornam-se mais efetivos quando estão em presença de umidade, favorecendo principalmente à degradação hidrolítica e termo-oxidativa, reduzindo o peso molecular, e conseqüentemente, a viscosidade e o torque durante o processamento (Saleh, 2012; Al-Sabagh *et al.*, 2016; Kawahara *et al.*, 2016). Esta suposição é corroborada quando se observam as Figuras 18 e 24, onde em ambos os procedimentos, o PET foi seco antes do processamento. Nestas Figuras, o torque no final do processo para o PET e para as blendas apresentou valores superiores quando comparados com os sistemas sem a secagem prévia do PET, Figuras 17 e 23.

Nas curvas de temperatura x tempo (Figuras 25 e 26) observa-se apenas um intervalo de redução da temperatura no tempo dentro da câmara de mistura, já que ambos os polímeros foram alimentados juntos. Depois, a temperatura aumenta até o tempo final acima da temperatura nominal das placas devido o efeito da dissipação viscosa somado à exotermia da reação, no caso das blendas. Em relação à redução da temperatura dentro da câmara de mistura, para o EGMA é bem maior do que a do PET, já para as blendas PET/copolímero, a redução da temperatura aumenta com o aumento da concentração do EGMA. Isto sugere que a quantidade de calor (entalpia de fusão) para fundir o EGMA é superior a do PET.

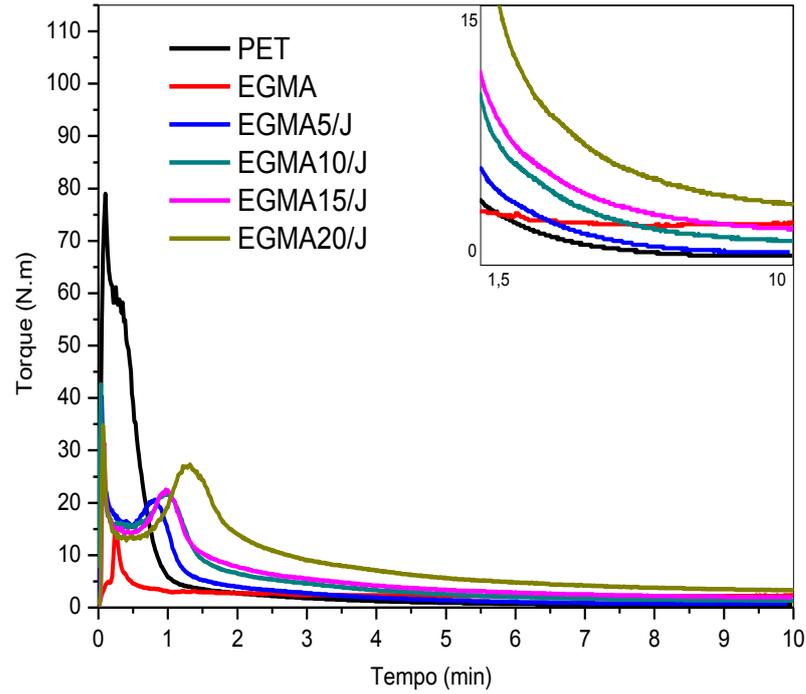


Figura 23 – Curvas de torque x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA adicionado no reômetro junto com o PET sem secagem.

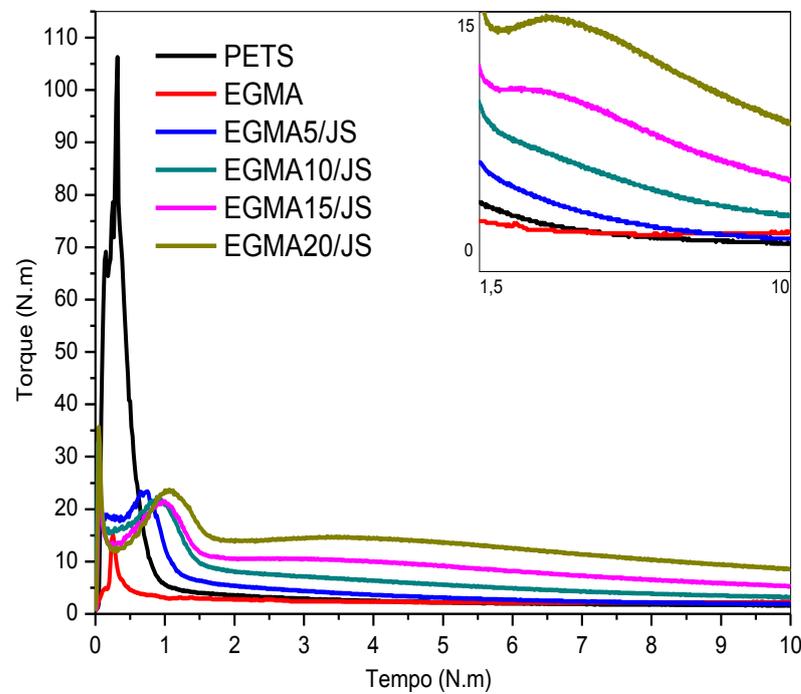


Figura 24 – Curvas de torque x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.

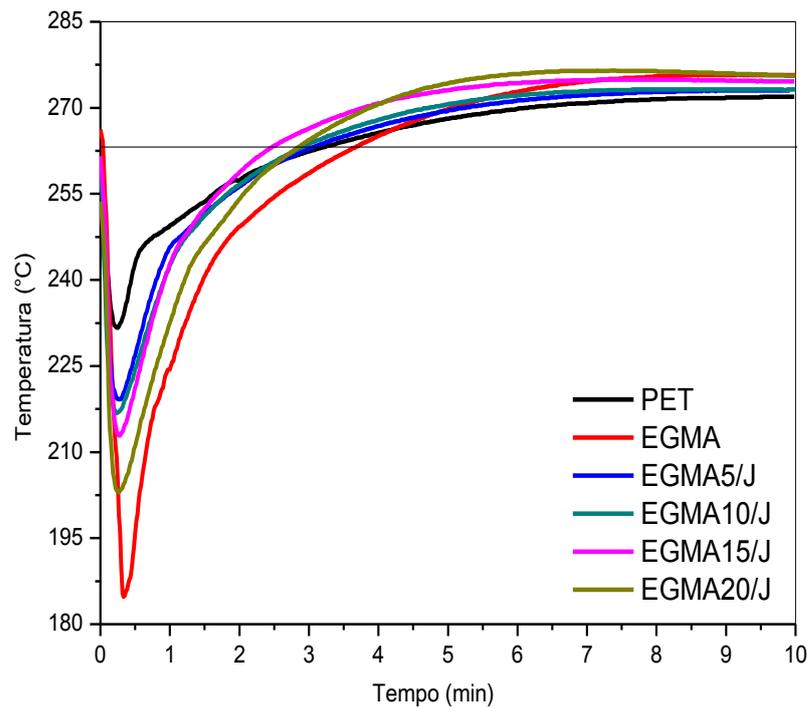


Figura 25 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA adicionado no reômetro junto com o PET sem secagem.

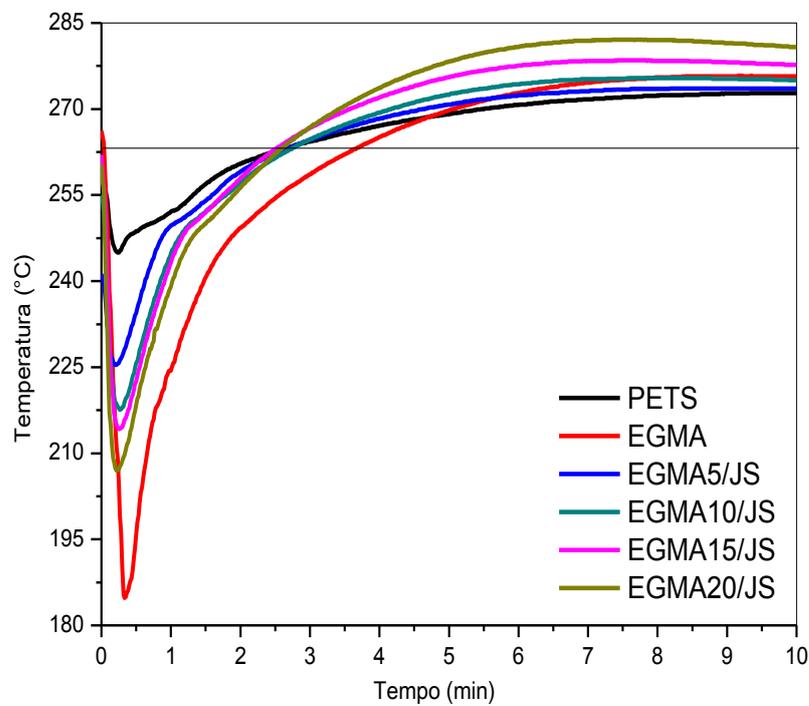


Figura 26 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.

O trabalho total, ou seja, a energia consumida no processo (Figuras 27 e 28) para o PET e para as blendas quando misturados juntos dentro da câmara do reômetro, foi maior quando o PET foi seco na temperatura de 110°C/24h (PETS) antes do processamento. A diferença entre o comportamento das curvas de energia x tempo quando comparadas às curvas do processo anterior, quando o EGMA foi alimentado depois de 2 minutos é que neste último procedimento, a energia no tempo apresenta uma inclinação acentuada na curva com a incorporação do EGMA, após 2 minutos. De uma maneira geral, o torque, a temperatura e a energia consumida, foram superiores com o aumento da concentração de EGMA e com o processo de secagem do PET antes do processamento. Isto indica que a reação entre os grupos funcionais do EGMA com o PET é mais eficaz devido à baixa concentração de umidade na massa plastificada.

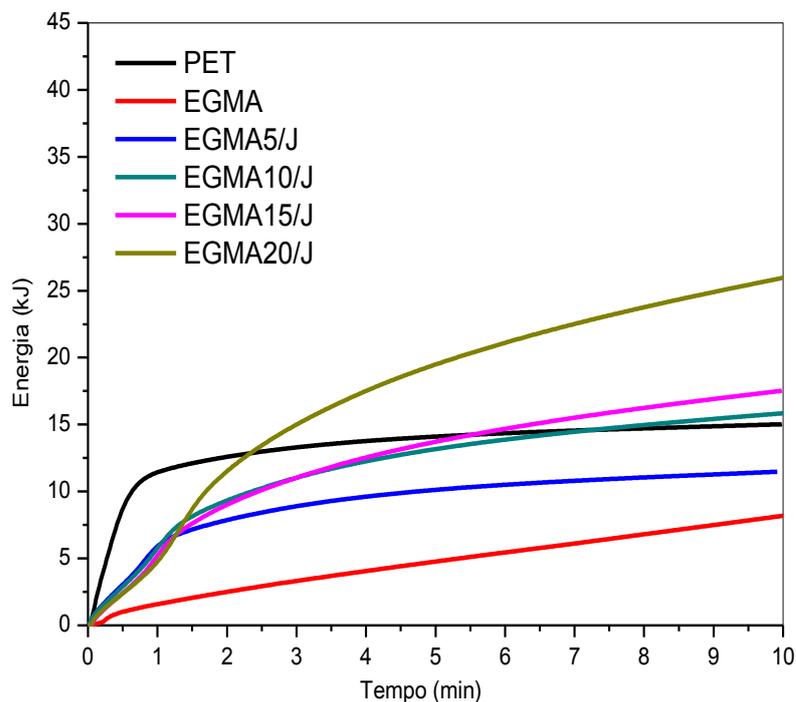


Figura 27 – Curvas de energia x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15, 20% em peso de EGMA adicionado no reômetro junto com o PET sem secagem.

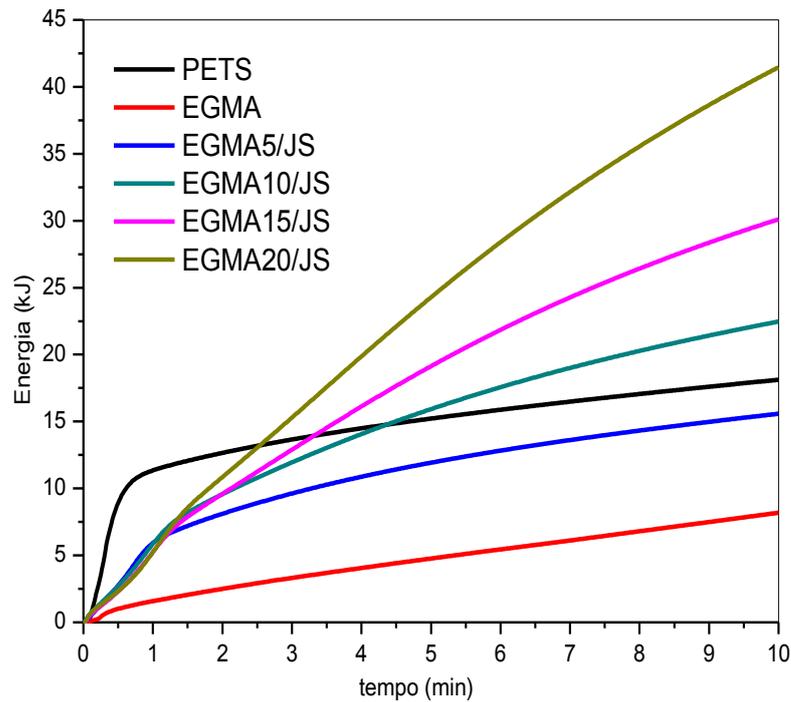


Figura 28 – Curvas de energia x tempo para o PET, EGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.

Na Tabela 8, observam-se os valores referentes de torque, temperatura e energia até 10 minutos de processamento do PET, EGMA e das blendas PET/EGMA com (S) e sem (N) secagem do PET, antes do processamento. As blendas apresentam a característica de o compatibilizante ter sido adicionado juntamente (Juntos) e após 2 minutos (Após 2 min) de processamento do PET. Como visto nos tópicos anteriores, pode-se observar que os valores de torque, temperatura e energia são mais acentuados para o PET com secagem e compatibilizantes adicionados após 2 minutos de processamento do PET seco. Na Figura 29, apresenta-se um gráfico em barras evidenciando os maiores torques para essas composições.

Tabela 8 – Comparação entre valores obtidos de Torque, Temperatura e Energia em função do tempo para o PET, EGMA e para as blendas PET/EGMA após 10 min de processamento.

Sistemas*	Torque final (N.m)				Temperatura final (°C)				Energia final (kJ)			
	Sequência de Mistura				Sequência de Mistura				Sequência de Mistura			
	2 min.	Juntos	2 min.	Juntos	2 min.	Juntos	2 min.	Juntos	2 min.	Juntos	2 min.	Juntos
	S	S	N	N	S	S	N	N	S	S	N	N
PET**	0,5	1,6	0,5	1,6	271,9	272,8	271,9	272,8	15,1	18,1	15	18,1
EGMA**	2,2	2,2	2,2	2,2	275,7	275,7	275,7	275,7	8,2	8,2	8,2	8,2
EGMA5	1,5	2,6	0,7	1,9	273,4	275,7	273	273,6	17,9	17,7	11,5	15,6
EGMA10	2,9	5,3	1,3	3,2	275,2	276,9	273,2	275	21,3	26,5	15,8	22,5
EGMA15	4,6	8,3	1,9	5,3	276,9	279,7	274,6	277,7	22,5	28,9	17,5	30,1
EGMA20	8,4	11,6	3,2	8,5	279,4	282,9	275,6	280,8	32,5	36,3	25,9	41,5

* N = sem secagem prévia do PET; S = com secagem prévia do PET.

** Puros e sem sequência de mistura.

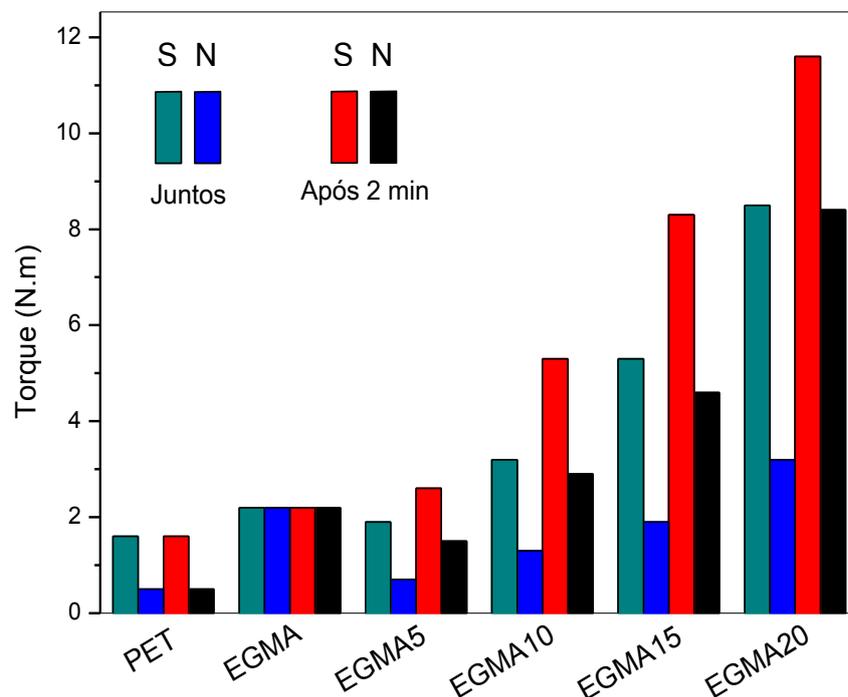


Figura 29 – Comparação entre valores obtidos de torque em função do tempo para o PET, EGMA e para as blendas PET/EGMA com 10 min de processamento.

4.1.2.3 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque das Blendas Binárias PET/EMAGMA. Efeito da concentração do EMAGMA adicionado após 2 minutos, sem e com a secagem prévia do PET antes do processamento

Nas Figuras 30 e 31 observam-se as curvas de torque x tempo das composições com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA, adicionado após 2 min de processamento, sem e com secagem do PET antes do processamento. Também foram processados o PET e o EMAGMA como referências. Na Figura 30, verifica-se que a curva do EMAGMA apresenta um pico de carregamento inferior a todas as composições PET/EMAGMA e estabilidade no torque até o final do processamento. Observa-se após 1,5 minutos que o torque do EMAGMA é superior ao do PET, sendo mais estável até o tempo final. Também é observado no tempo final que o torque é maior para os sistemas PET/EMAGMA com o aumento da concentração superior a 5% de EMAGMA, quando comparado ao do PET e ao do EMAGMA. O aumento do torque com a concentração do EMAGMA estar relacionado com as reações entre os grupos COOH e OH do PET com os grupos epóxi (GMA) do EMAGMA, que favorecem ao aumento da massa molar e conseqüentemente da viscosidade do fundido (Warangkhan *et al.*, 2015), conforme discutido anteriormente no item 4.1.1. Da mesma forma que para as blendas PET/EGMA (Figura 18), observa-se que a secagem do PET antes do processamento das blendas PET/EMAGMA (Figura 31) foi mais favorável à reação, apresentando valores de torque superiores no final do tempo de processo quando comparado com os valores das blendas, sem a secagem prévia do PET (Figura 30).

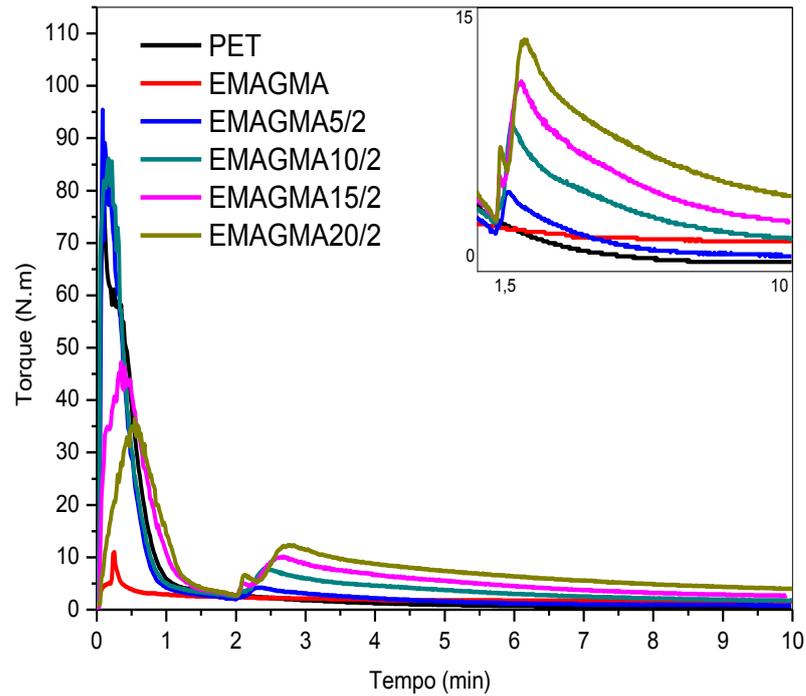


Figura 30 – Curvas de torque x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA (adicionado a 2 min) sem a secagem do PET.

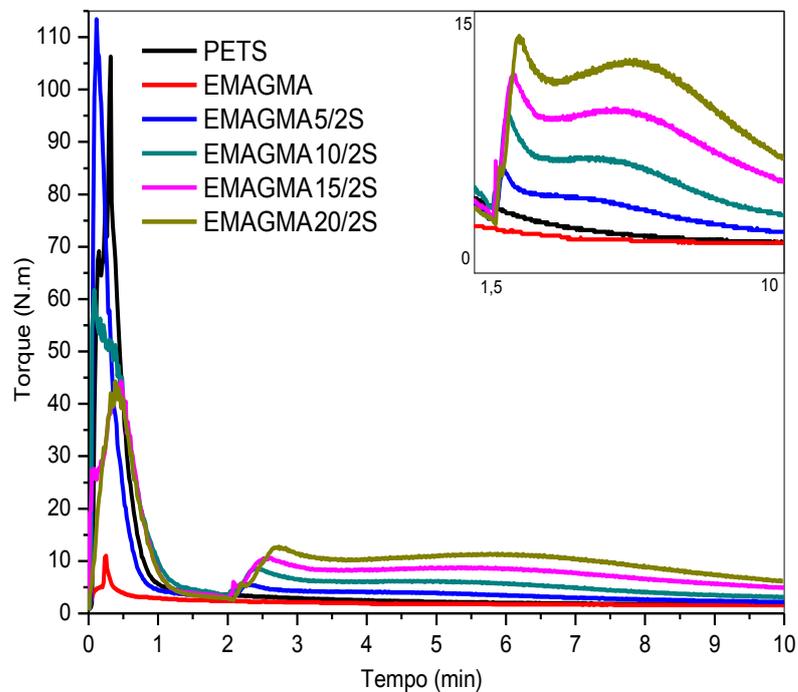


Figura 31 – Curvas de torque x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.

Nas Figuras 32 e 33 estão apresentadas as curvas de temperatura x tempo e Figuras 34 e 35 as curvas de energia x tempo, para as composições com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA, adicionado após 2 minutos, sem e com secagem do PET antes do processamento. Também foram processados o PET e o EMAGMA. Nas curvas de temperatura x tempo (Figuras 32 e 33) observa-se dois intervalos de redução da temperatura dentro da câmara de mistura. O primeiro relativo ao do PET, adicionado primeiro dentro da câmara, e o segundo devido à incorporação do EMAGMA após 2 min de processamento do PET. Conforme relatado antes, essas reduções são devidas à absorção de calor pelos polímeros que são adicionados no estado sólido e, logo após a fusão (ou plastificação) dos mesmos a temperatura dentro da câmara aumenta. Entretanto, verifica-se que a temperatura aumenta mais até o final do tempo de processo quando o PET é seco antes do processamento, conforme se observa na Figura 33. Este aumento pode estar relacionado a uma maior liberação de calor devido à reação exotérmica entre os grupos funcionais do EMAGMA com o PET, somado ao efeito de dissipação viscosa. Este mesmo comportamento foi verificado também nas blendas de PET/EGMA.

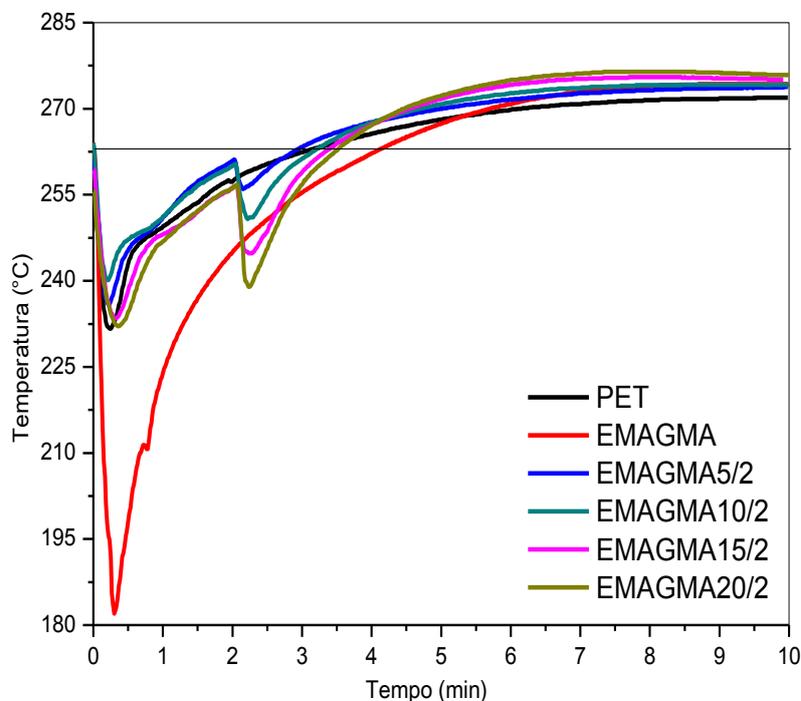


Figura 32 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA (adicionado a 2 min) sem a secagem do PET.

O trabalho total, ou seja, a energia consumida no processo (Figuras 34 e 35) pode-se verificar que foi maior quando o PET foi seco na temperatura de 110°C/24h (PETS) (Figura 35). Possivelmente, as interações entre os grupos funcionais do PET (OH e COOH) com os do EMAGMA (GMA), favoreceram ao aumento da viscosidade do meio e, portanto, uma demanda maior de energia para processar a mistura no reômetro de torque (Paoli, 2009; Saleh, 2012; Silveira, 2015) (Wu *et al.*, 2015), conforme se observa pela inclinação mais acentuada das curvas com o aumento da concentração desse copolímero. De uma maneira geral, o torque, temperatura e a energia consumida foram superiores com o aumento da concentração de EMAGMA e com o processo de secagem do PET antes do processamento. Isto indica que a reação entre os grupos funcionais do EMAGMA com os do PET é mais eficaz devido à baixa concentração de umidade na massa plastificada (Figuras 31, 33 e 35).

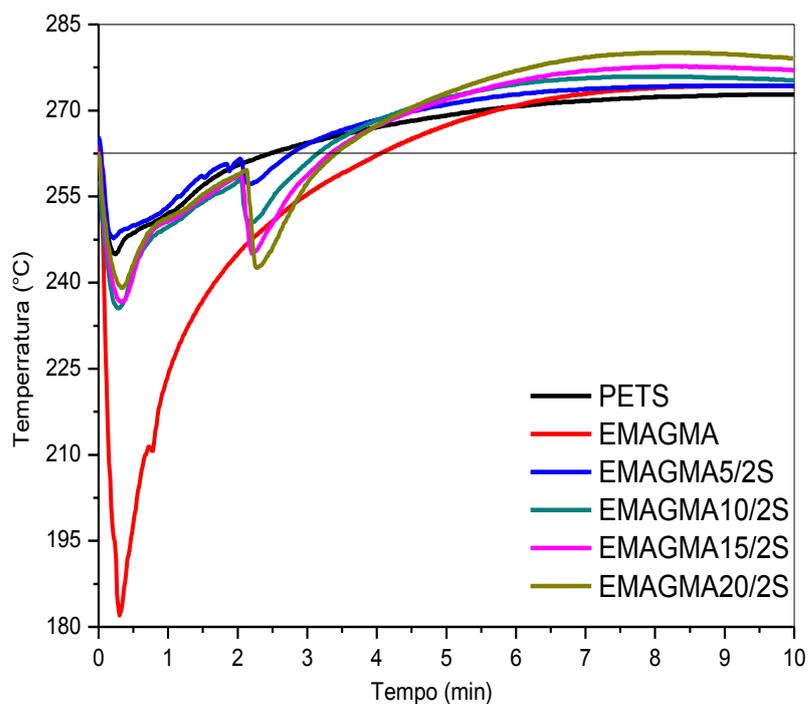


Figura 33 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA (adicionado a 2 min) com PET seco a 110°C por 24h.

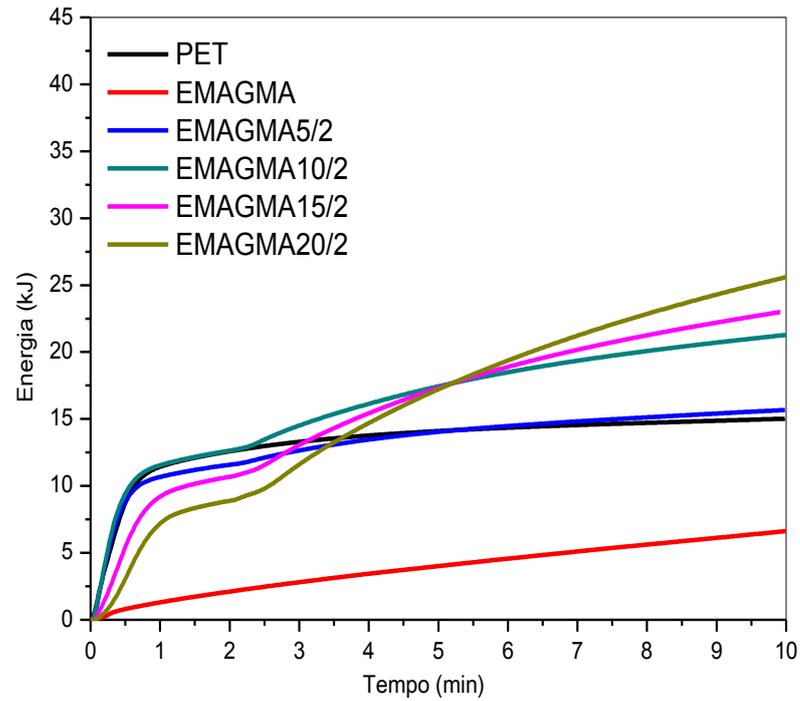


Figura 34 – Curvas de energia x tempo para o PET, EMAGMA e para as blends com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA (adicionado a 2 min) sem a secagem do PET.

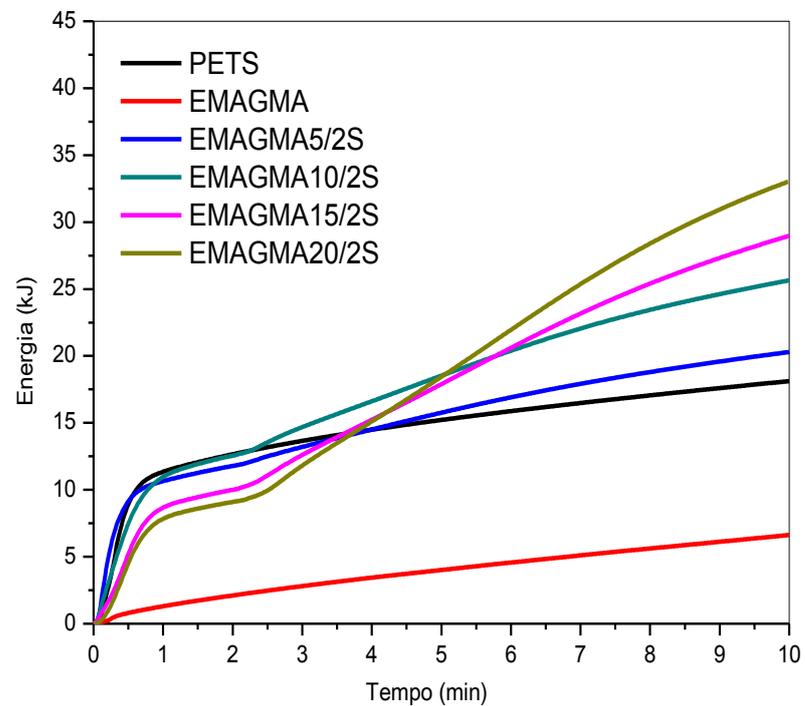


Figura 35 – Curvas de energia x tempo para o PET, EMAGMA e para as blends com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA (adicionado a 2 min) com PET seco a 110°C por 24h.

4.1.2.4 Primeira Etapa: Estudo Preliminar por Reometria de Torque das Blendas Binárias PET/EMAGMA. Efeito da concentração do EMAGMA adicionado junto com o PET no reômetro, sem e com a secagem prévia do PET antes do processamento

Nas Figuras 36 e 37 observam-se as curvas de torque x tempo das composições com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA, adicionado junto com o PET dentro da câmara do reômetro, sem e com secagem do PET antes do processamento. Também foram processados o PET e o EMAGMA como referências.

Na Figura 36, observa-se que o pico máximo no carregamento (torque máximo) do PET sem secagem prévia e do EMAGMA, ocorre aproximadamente no mesmo tempo (~15 seg.), enquanto o pico máximo para as misturas deslocam-se no tempo com o aumento da concentração do EMAGMA, provavelmente devido ao atraso na fusão/plastificação do EMAGMA encapsulado inicialmente pelo PET que se encontra em maior teor. Isto pode ser corroborado, observando a Figura 38, pela maior quantidade de calor demandado (~entalpia) para fundir/plastificar o EMAGMA em comparação com o PET. Logo após o pico máximo em cada composição, o torque diminui exponencialmente até o tempo final de processo, sendo o torque maior neste tempo para a composição com 20% em peso do copolímero. Quando se compara o comportamento destes gráficos na Figura 36 com os da Figura 30, onde o copolímero foi alimentado na câmara de mistura somente após 2 minutos, observa-se que neste último procedimento os valores de torque final são superiores. Isto sugere que a alimentação dentro da câmara de mistura, primeiro com o PET e depois o copolímero, favorece à reação entre os grupos funcionais de ambos. Da mesma forma que ocorreu para as blendas de PET/EGMA, provavelmente o PET após 2 minutos sofre redução no peso molecular e gera mais grupos terminais reativos e, assim, aumentam as chances de reação com os grupos GMA do copolímero, o que leva a aumentar a viscosidade e, por conseguinte o torque. Esta suposição é corroborada quando se observam as Figuras 31 e 37, onde em ambos os procedimentos, o PET foi seco antes do processamento. Nestas Figuras, o torque no final do processo para o PET e para as blendas apresentou valores superiores quando comparados com os sistemas sem a secagem prévia do PET, Figuras 30 e 36.

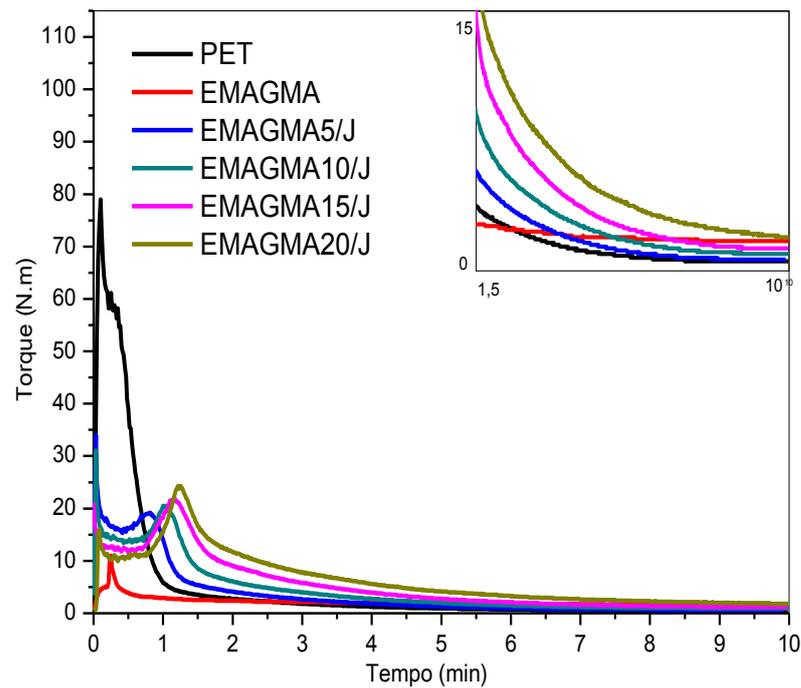


Figura 36 – Curvas de torque x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET sem secagem.

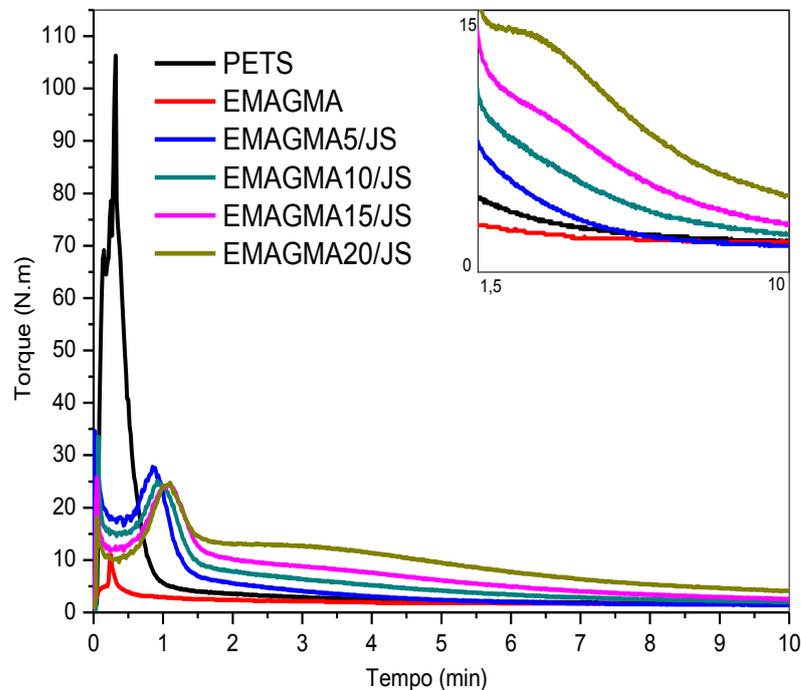


Figura 37 – Curvas de torque x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.

Nas curvas de temperatura x tempo (Figuras 38 e 39) observa-se apenas um intervalo de redução da temperatura no tempo dentro da câmara de mistura, já que ambos os polímeros foram alimentados juntos. Depois, a temperatura aumenta até o tempo final acima da temperatura nominal das placas devido o efeito da dissipação viscosa somado a exotermia da reação, no caso das blendas. Em relação à redução da temperatura dentro da câmara de mistura, para o EMAGMA é bem maior do que a do PET, já para as blendas PET/copolímero, a redução da temperatura aumenta com o aumento da concentração do EMAGMA. Isto sugere que a quantidade de calor (~ entalpia de fusão) para fundir o EMAGMA é superior a do PET.

O trabalho total (energia consumida no processo) (Figuras 40 e 41) para o PET e para as blendas quando misturados juntos dentro da câmara do reômetro, foi maior quando o PET foi seco na temperatura de 110°C/24h (PETS) antes do processamento, ver Figura 41. De uma maneira geral, o torque, a temperatura e a energia consumida, foram superiores com o aumento da concentração de EMAGMA e com o processo de secagem do PET antes do processamento. Isto indica que a reação entre os grupos funcionais do copolímero EMAGMA com o PET é mais eficaz devido à baixa concentração de umidade na massa plastificada.

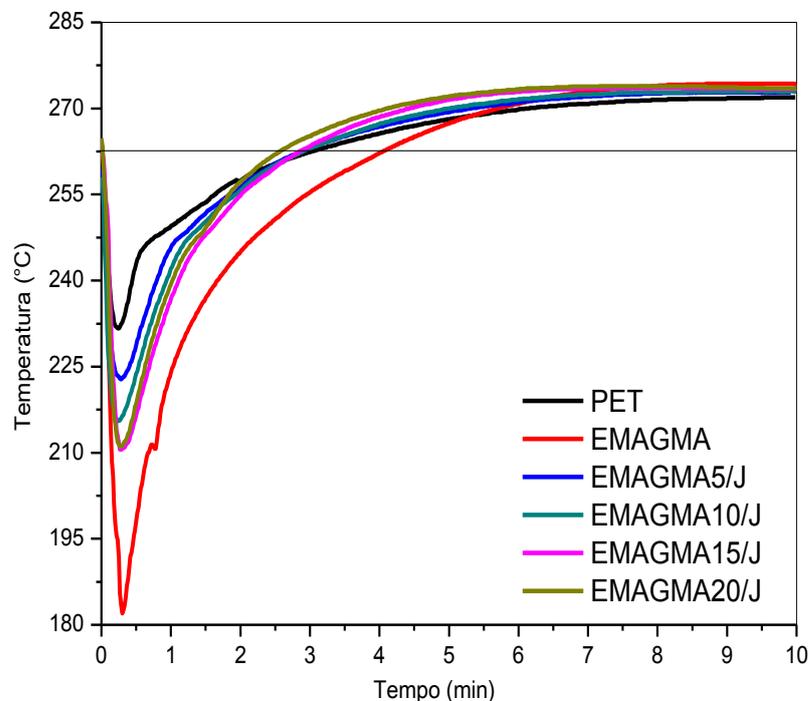


Figura 38 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET sem secagem.

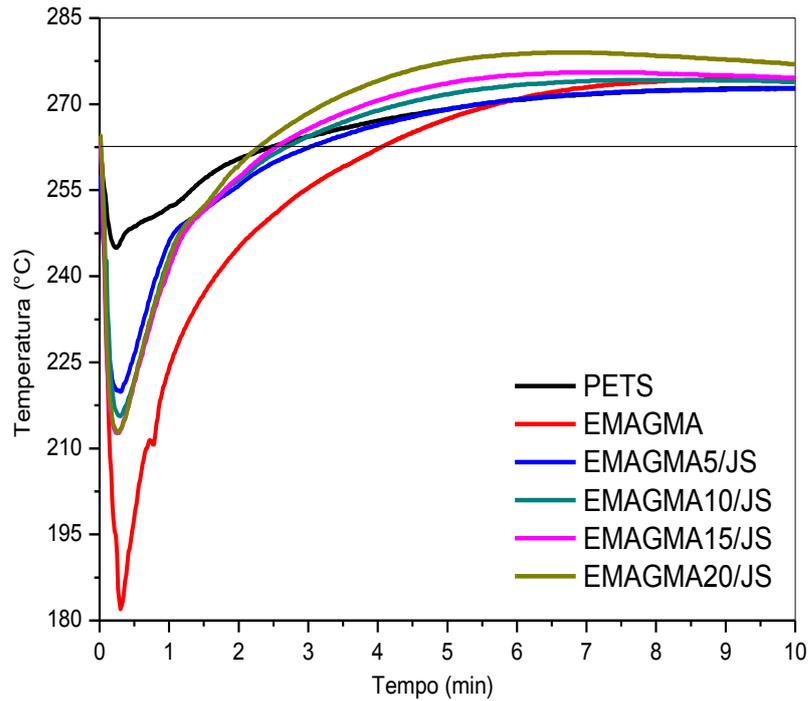


Figura 39 – Curvas de temperatura x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.

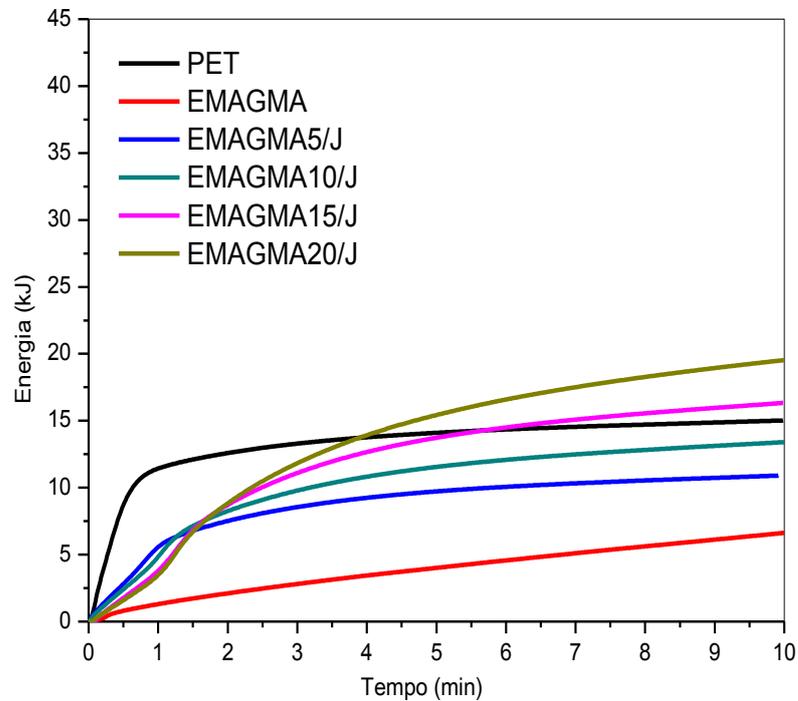


Figura 40 – Curvas de energia x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET sem secagem.

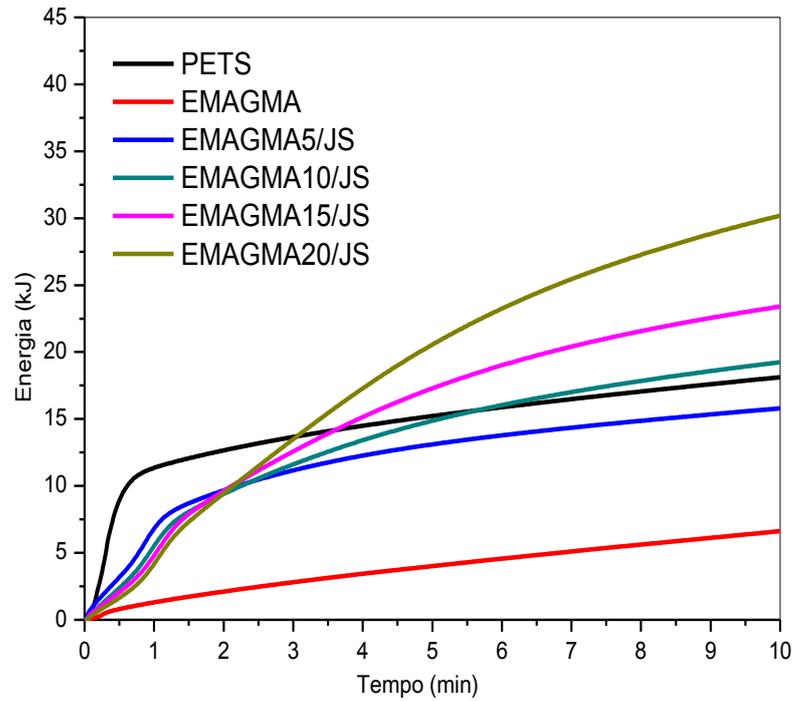


Figura 41 – Curvas de energia x tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas com 5, 10, 15 e 20% em peso de EMAGMA adicionado no reômetro junto com o PET seco a 110°C por 24h.

Na Tabela 9, observam-se os valores referentes de torque, temperatura e energia após 10 minutos de processamento do PET, EMAGMA e das blendas PET/EMAGMA com (S) e sem (N) secagem do PET antes do processamento. As blendas apresentam a característica de o compatibilizante ter sido adicionado juntamente (Juntos) e após 2 minutos (Após 2 min) de processamento do PET. Como visto nos tópicos anteriores, pode-se observar que os valores de torque, temperatura e energia são mais acentuados para o PET com secagem e compatibilizantes adicionados após 2 minutos de processamento do PET seco. Na Figura 42 apresenta-se um gráfico em barras evidenciando os maiores torques para essas composições. Vale salientar que os valores de torque apresentados pelas blendas PET/EMAGMA após 10 minutos de processamento foram todos inferiores aos das blendas PET/EGMA (Figura 29 e Tabela 8), indicando que o EGMA foi mais efetivo no processo de interação física e química com o PET, como comentado em discussões anteriores.

Tabela 9 – Comparação entre valores obtidos de Torque, Temperatura e Energia em função do tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas PET/EMAGMA após 10 min de processamento.

Sistemas*	Torque final (N.m)				Temperatura final (°C)				Energia final (kJ)			
	Sequência de Mistura				Sequência de Mistura				Sequência de Mistura			
	2 min	Juntos	2 min.	Juntos	2 min.	Juntos	2 min.	Juntos	2 min.	Juntos	2 min.	Juntos
	S	S	N	N	S	S	N	N	S	S	N	N
PET**	0,5	1,6	0,5	1,6	271,9	272,8	271,9	272,8	15,1	18,2	15,1	18,2
EMAGMA**	1,6	1,6	1,6	1,6	274,3	274,3	274,3	274,3	6,6	6,6	6,6	6,6
EMAGMA5	0,8	2,2	0,6	1,4	273,8	274,3	272,8	272,7	15,7	20,3	10,9	15,8
EMAGMA10	1,8	3,1	0,9	2,0	274,1	275,3	272,9	273,9	21,3	25,6	13,4	19,2
EMAGMA15	2,7	4,9	1,2	2,6	275,1	277,0	273,4	274,6	22,9	28,9	16,4	23,4
EMAGMA20	4,0	6,2	1,8	4,1	275,9	279,1	273,5	277,0	25,6	33,0	19,5	30,2

* N = sem secagem prévia do PET; S = com secagem prévia do PET.

** Puros e sem sequência de mistura.

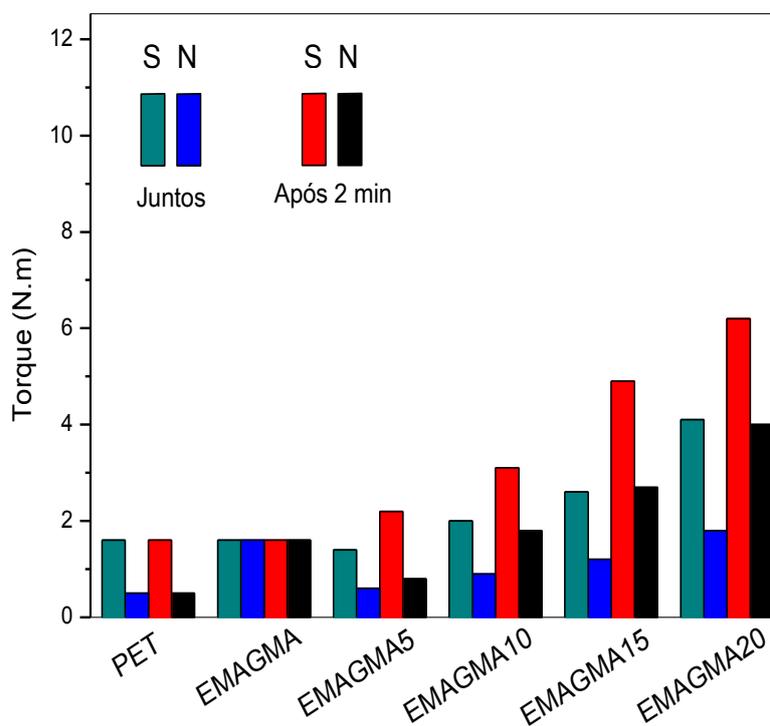


Figura 42 – Comparação entre valores obtidos de torque em função do tempo para o PET, EMAGMA e para as blendas PET/EMAGMA com 10 min de processamento.

4.2 Segunda Etapa: Processamento por Extrusão e Injeção do PET e das Blendas Binárias PET/EGMA e PET/EMAGMA e Caracterizações destes sistemas.

Com base nos resultados das curvas de torque x tempo, temperatura x tempo e energia x tempo obtidas no reômetro de torque e apresentados nas Figuras 18 a 41, foram escolhidas as condições utilizadas no estudo preliminar com base nos valores superiores de torque e estabilidade das curvas durante o tempo de processo, onde o PET foi seco previamente. Quanto à sequência de mistura, não foi utilizada a alimentação em separado (*split feed*) dos polímeros na extrusora, cujos valores de torque final foram superiores, porque a máquina não dispunha de alimentador lateral (*side feed*). Portanto, foi utilizada a alimentação do PET junto com o copolímero (*combined feed*), sendo que antes de alimentar no funil principal da extrusora, ambos foram misturados manualmente em um recipiente fechado, de acordo com a composição utilizada. Na Tabela 10, encontram-se as composições das blendas binárias PET/copolímeros com a nova nomenclatura. Isso foi feito para facilitar o entendimento das amostras que serão tratadas a partir do item 4.2.1 Vale salientar que a finalidade desse procedimento foi de avaliar, com base nos resultados do estudo preliminar realizado por reometria de torque, as propriedades das blendas binárias PET/EGMA e PET/EMAGMA, depois de processadas nos processos convencionais de extrusão e injeção, utilizados na indústria de transformação de plástico. Várias técnicas foram utilizadas para caracterizar o PET, os copolímeros EGMA e EMAGMA e as blendas binárias, conforme os dados apresentados e discutidos nos subitens seguintes.

Tabela 10 – Composições utilizadas com a nova nomenclatura para o processamento do PET com os copolímeros EGMA e EMAGMA na extrusora e injetora.

Composições Escolhidas	Nova Nomenclatura	Teor de Copolímero (% em peso)	Secagem do PET (110°C/24h)	Misturado juntos
PETS	PETE	-	Sim	-
EGMA5/JS	EGMA5%	5	Sim	Sim
EGMA10/JS	EGMA10%	10	Sim	Sim
EGMA15/JS	EGMA15%	15	Sim	Sim
EGMA20/JS	EGMA20%	20	Sim	Sim
EMAGMA5/JS	EMAGMA5%	5	Sim	Sim
EMAGMA10/JS	EMAGMA10%	10	Sim	Sim
EMAGMA15/JS	EMAGMA15%	15	Sim	Sim
EMAGMA20/JS	EMAGMA20%	20	Sim	Sim

*JS = copolímero adicionado juntamente com o PETS (110°C/24h) antes do processamento.

4.2.1 Segunda Etapa: Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) do PETE, dos Copolímeros e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA

Nas Figuras 43 a 46 estão apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho para o PETE e para as blendas binárias de PETE com 5, 10, 15 e 20% em peso dos copolímeros de EGMA e EMAGMA, respectivamente. Também nas figuras constam os espectros do PETE e dos copolímeros EGMA e EMAGMA, para servir como referências.

Nas Figuras 43 e 44, observa-se no espectro do PETE a existência de bandas típicas presentes na cadeia deste polímero (ver estrutura molecular na Figura 1). Destacam-se as bandas situadas em 1740 e 730 cm^{-1} , que representam a vibração de deformação do grupo éster (COO) e, as bandas situadas em 2872 e 2951 cm^{-1} , que representam a vibração de deformação simétrica e assimétrica do grupo CH_2 do etileno, presentes na cadeia principal. A presença do anel benzênico no polímero pode ser identificada pela vibração de deformação do grupo (C=C) a 1503 e 1598 cm^{-1} . Verifica-se nas Figuras 43 e 44, uma maior intensificação das bandas referentes aos grupos ésteres COO quando foram adicionadas quantidades crescentes de EGMA e EMAGMA, respectivamente, na matriz de PETE, devido

provavelmente à reação química envolvida entre os grupos terminais COOH da cadeia polimérica do PETE com os grupos epóxi do EGMA e EMAGMA que geram novos grupos ésteres, conforme demonstrado na Figura 14. (Santos, 2008; Júnior, 2010). As possíveis reações entre os grupos terminais COOH e OH do PETE com os grupos epóxis do EGMA e EMAGMA, podem ser observadas a partir do desaparecimento da banda referente ao grupo epóxi (910 cm^{-1}) apresentados nos detalhes das Figuras 45 e 46, respectivamente (Dogan et al., 2013), o que corrobora com as observações dos resultados na reometria de torque.

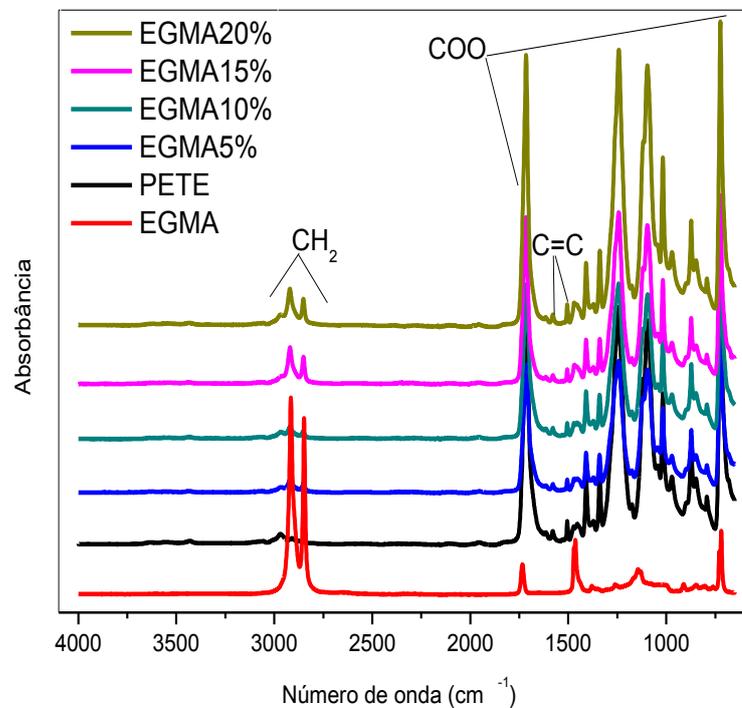


Figura 43 – Espectros de FTIR do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA. Intervalo de $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$.

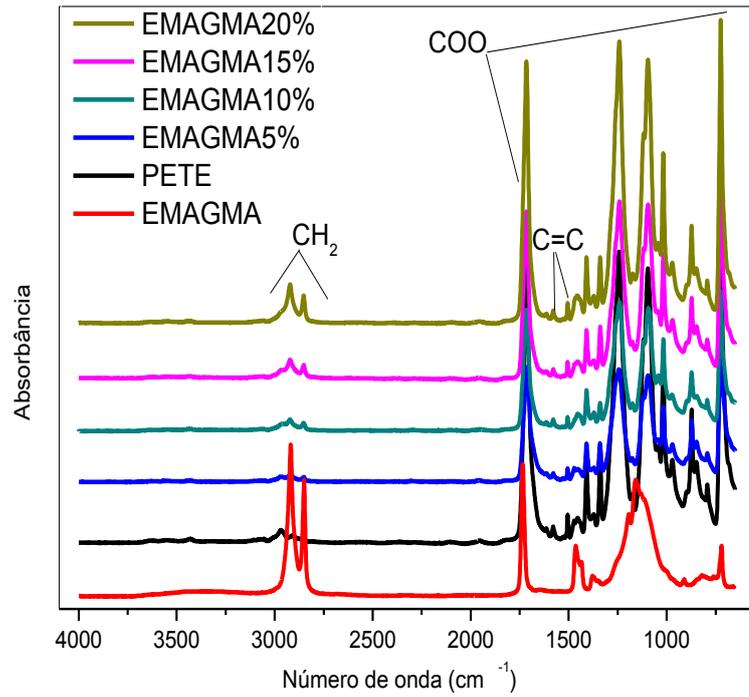


Figura 44 – Espectros de FTIR do PETE e das blendas binárias PETE com EMAGMA. Intervalo de 4000 – 650 cm^{-1} .

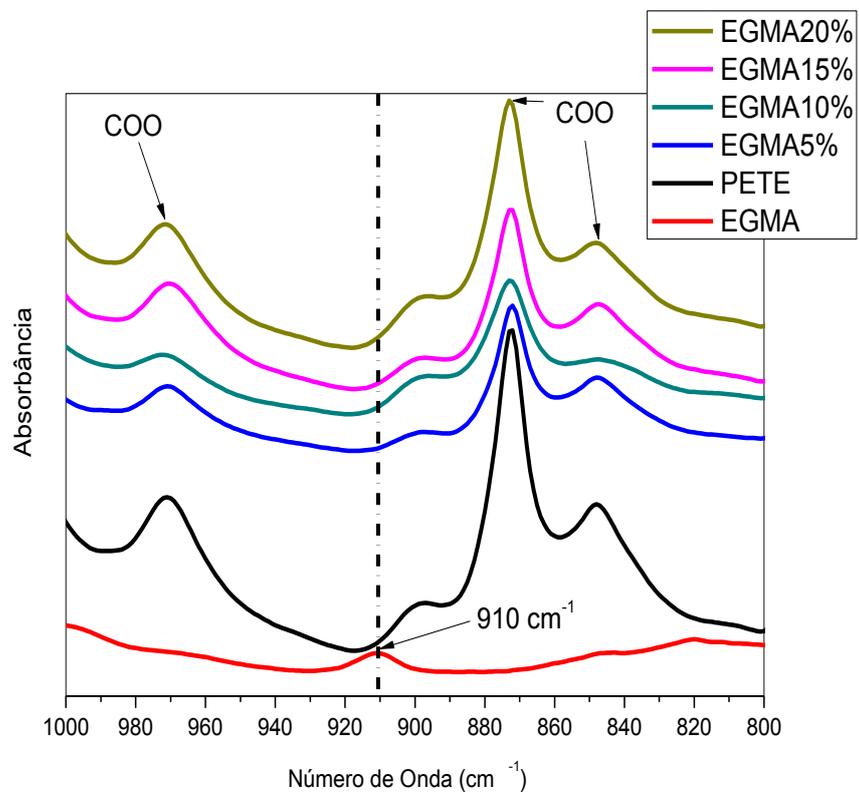


Figura 45 – Detalhe dos Espectros do FTIR do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA. Intervalo de 1000 – 800 cm^{-1} .

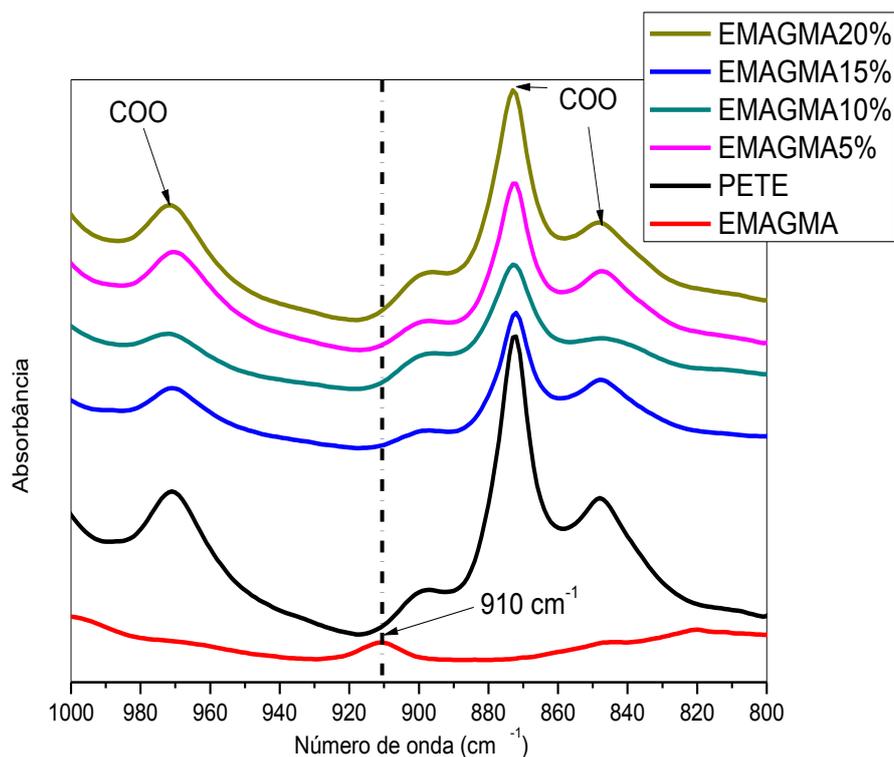


Figura 46 – Detalhe dos Espectros do FTIR do PETE e das blendas binárias PETE com EMAGMA. Intervalo de 1000 – 800 cm^{-1} .

4.2.2 Segunda Etapa: Difração de Raios-X do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA

Nas Figuras 47 e 48, estão apresentados os difratogramas do PETE e das blendas binárias de PETE com 5, 10, 15 e 20% em peso dos copolímeros de EGMA e EMAGMA, respectivamente. Observa-se no difratograma do PETE um halo amorfo em toda varredura do ângulo 2θ , indicando que o material encontra-se predominantemente no estado amorfo após a moldagem por injeção, conforme observado também por DSC. Nas blendas de PETE/EGMA (Figura 47), observa-se dois picos de difração, em $2\theta = 21,2^\circ$ referente ao plano cristalográfico (110) e $2\theta = 23,4^\circ$ referente ao plano cristalográfico (200), que se torna mais intenso com o aumento da concentração de EGMA. Isto significa que o EGMA cristaliza dentro da matriz de PETE durante a solidificação no molde da injetora, conforme foi observado também nas curvas de resfriamento por DSC. Já para as blendas de PETE/EMAGMA (Figura 48) não se observa picos de difração, o que sugere que as fases de PETE e EMAGMA na blenda encontram-se no estado amorfo, conforme corroborado pelas análises de DSC (Figuras 49 a 52).

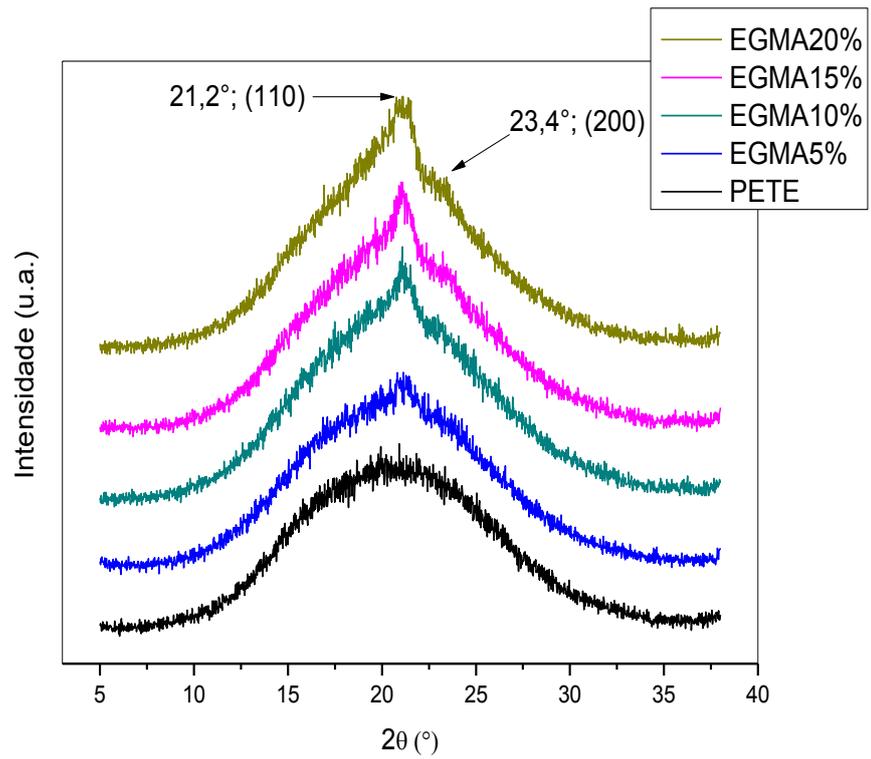


Figura 47 – Difratoqramas de DRX do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA.

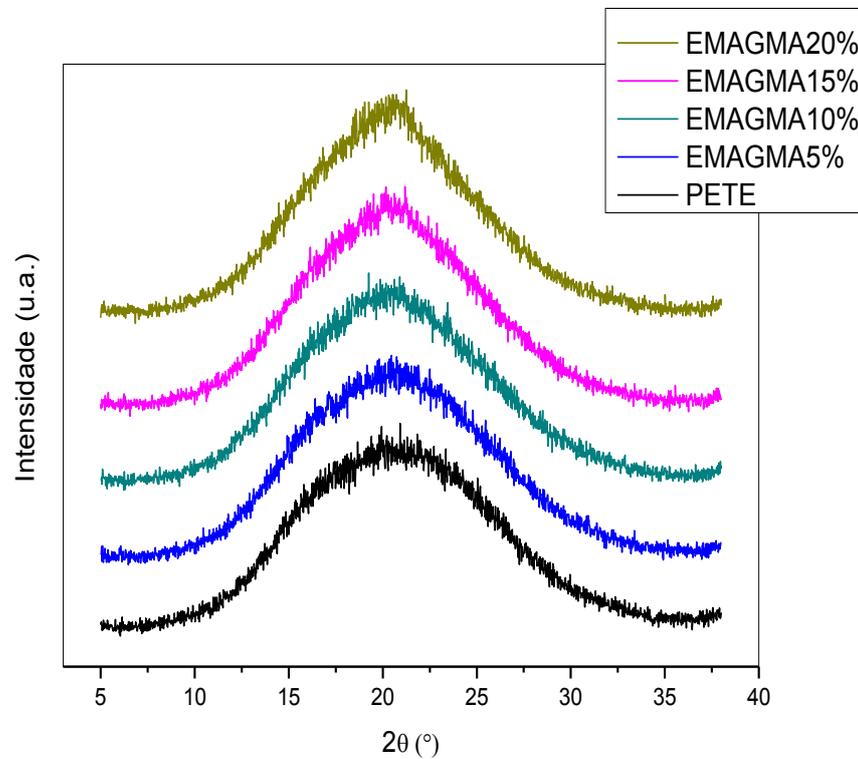


Figura 48 – Difratoqramas de DRX do PETE e das blendas binárias PETE com EMAGMA.

4.2.3 Segunda Etapa: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA

Nas Figuras 49 a 52 estão apresentadas as curvas de DSC do PETE e das blendas binárias de PETE com 5, 10, 15 e 20% em peso dos copolímeros de EGMA e EMAGMA, respectivamente. Nas figuras consta a curva de DSC do PETE, para servir como referência.

Para as Figuras 49 e 50, observa-se na curva de DSC do PETE durante o aquecimento, a temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 70°C e um evento exotérmico em aproximadamente 125°C , atribuído à temperatura de cristalização a frio (T_{cc}), sugerindo que o PETE ficou amorfo após a moldagem por injeção. Também é observado para o PETE, um evento endotérmico a 250°C , referente à sua temperatura de fusão cristalina (T_m) após a cristalização a frio durante o aquecimento. Na Figura 49, observa-se para as blendas PETE/EGMA que a T_g do PETE, não é bem definida com o aumento da concentração de EGMA, enquanto que para a blenda PETE/EMAGMA, Figura 50, não ocorre mudanças, exceto para a blenda com 20% de EMAGMA. Na Figura 49, a temperatura de fusão do EGMA que é em torno de 106°C , segundo a ficha técnica do fabricante, foi deslocada nas blendas para valores menores, a 87°C , aproximadamente. Já para as blendas PETE/EMAGMA (Figura 50) não se observa a T_m do EMAGMA que é em torno de 65°C (ficha técnica do fabricante), provavelmente por estar na mesma faixa da T_g do PETE. Também nas blendas PETE/EGMA (Figura 49) e nas blendas PETE/EMAGMA (Figura 50), as temperaturas T_{cc} e T_m do PETE sofreram alterações, conforme se observa principalmente na redução da intensidade e de pequenos deslocamentos destas transições térmicas. O efeito no início da T_{cc} do PETE nas blendas de PETE/EGMA foi mais significativo, indicando provavelmente maior interação do PETE com o EGMA, conforme observado também no estudo de reometria de torque. Durante o resfriamento, após eliminar a história térmica do processo de moldagem por injeção, observam-se nas curvas de DSC das blendas PETE/EGMA, Figura 51, que os picos de cristalização do PETE e do EGMA são bem definidos nas temperaturas de 200 e 72°C , respectivamente, indicando que o EGMA cristaliza dentro da matriz de PETE, conforme foi observado por DRX (Figuras 47 e 48). As temperaturas de cristalização do EGMA e do PETE sofreram alterações na intensidade e pequenos deslocamentos com o aumento da concentração de EGMA.

Já durante o resfriamento das blendas PETE/EMAGMA (Figura 52), observa-se apenas o pico de cristalização do PETE, indicando que o EMAGMA permanece amorfo dentro da matriz de PETE, conforme corroborado por DRX (Figura 48).

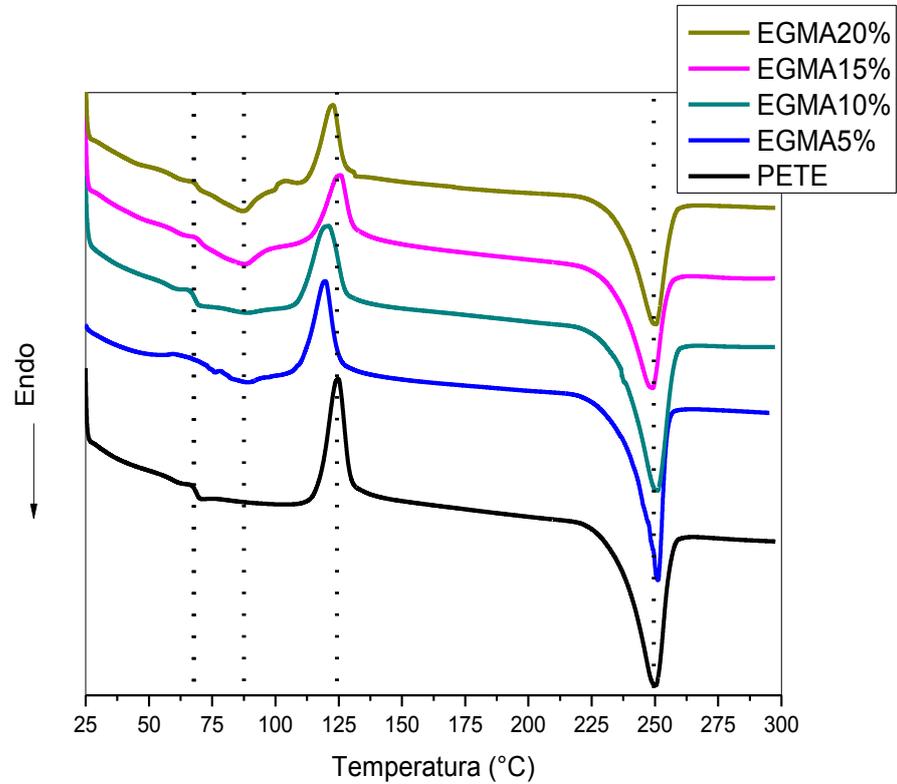


Figura 49 – Curvas DSC (aquecimento) do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA.

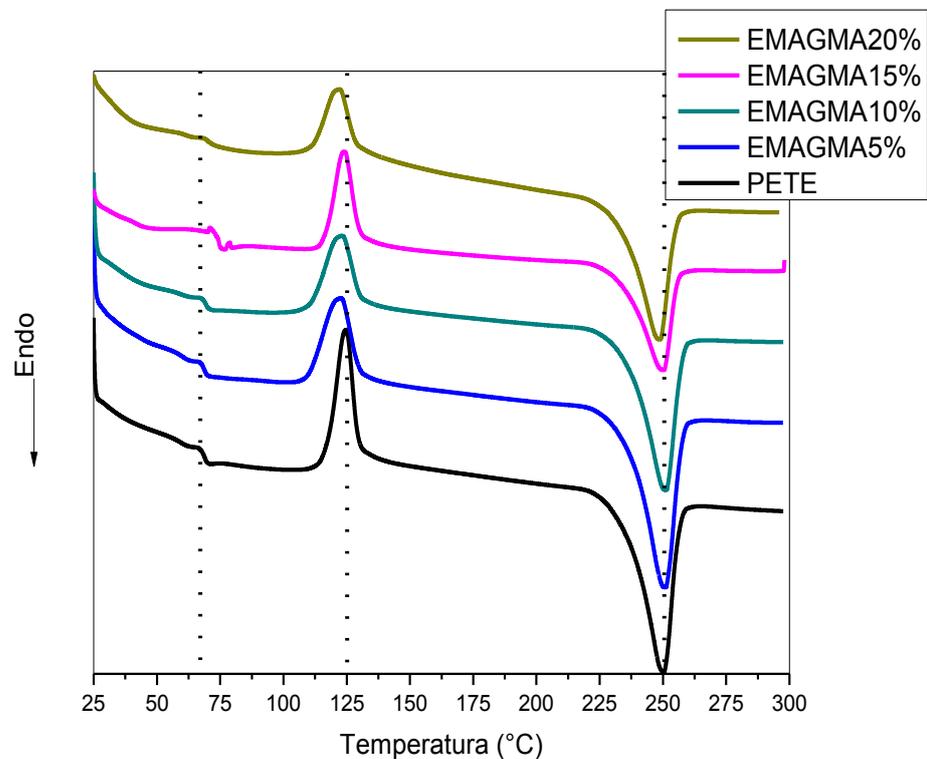


Figura 50 – Curvas DSC (no aquecimento) do PETE e das blendas binárias PETE com EMAGMA.

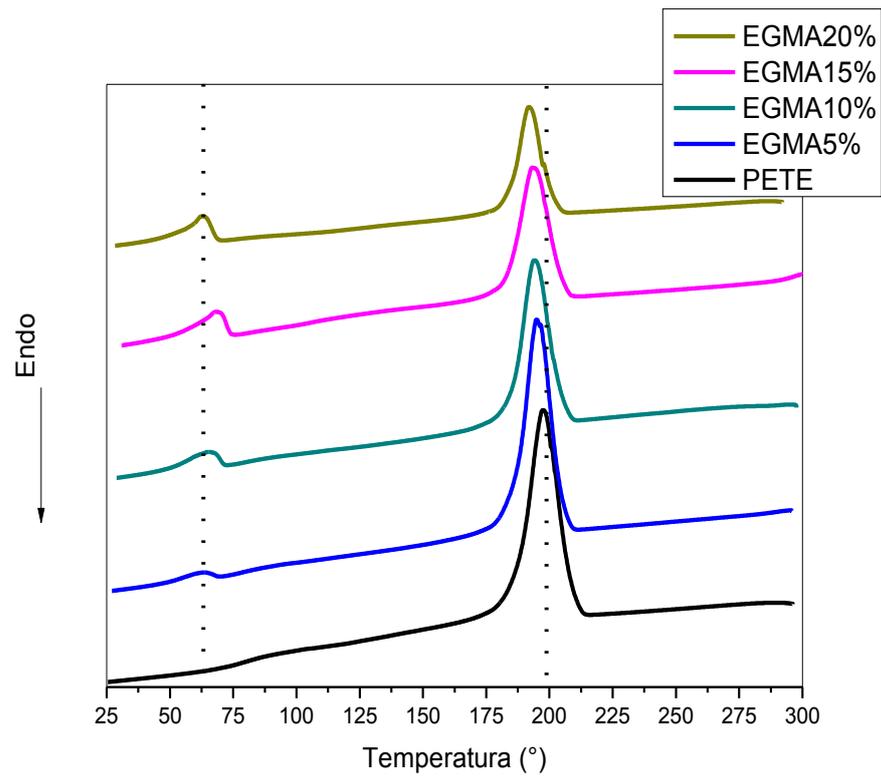


Figura 51 – Curvas DSC (resfriamento) do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA.

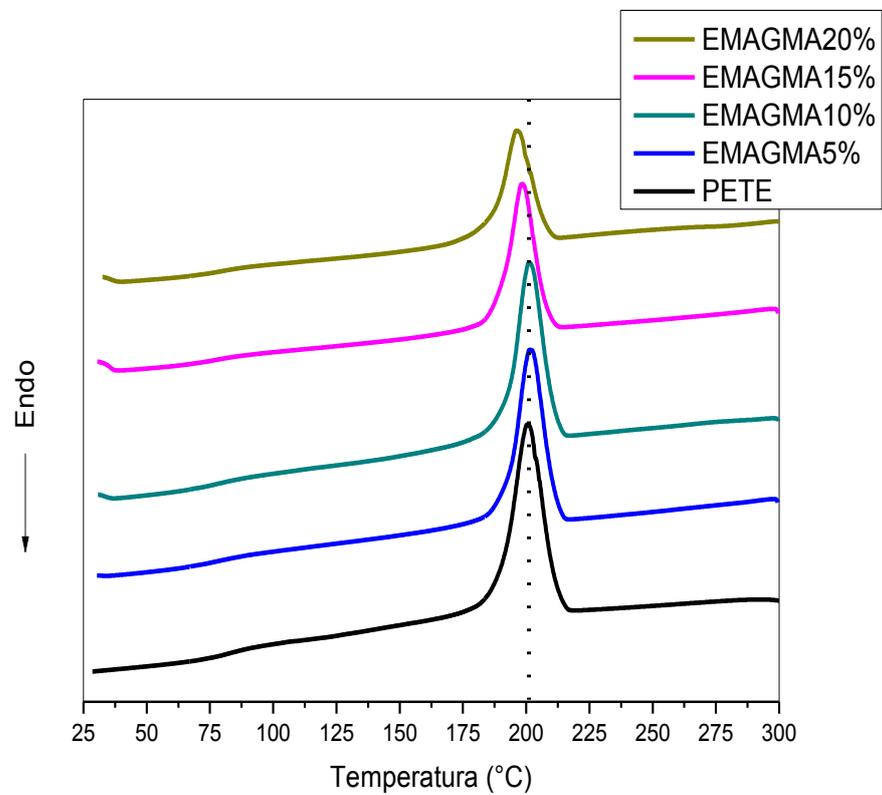


Figura 52 – Curvas DSC (resfriamento) do PETE e das blendas binárias PETE com EMAGMA.

4.2.4 Segunda Etapa: Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA) do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA

A Figura 53 ilustra os gráficos do módulo de armazenamento (E') ou componente elástico, do módulo de perda (E'') ou componente viscoso e do coeficiente de amortecimento ($\tan\delta_T = E''/E'$), sob torção, em função da temperatura para o PETE e para as blendas binárias de PETE com 5, 10, 15 e 20% em peso dos copolímeros de EGMA e EMAGMA.

Nas Figuras 53 a) e b), o módulo de armazenamento (E') do PETE nas blendas binárias na faixa de temperatura da ambiente a 75°C é reduzido com a concentração dos copolímeros EGMA e EMAGMA, isso pode ser atribuído à característica elástica (baixo módulo) dos copolímeros. Entre 70 e 100°C há um decréscimo acentuado no E' do PETE e das blendas, que estar relacionado com a temperatura de transição vítrea (T_g) do PETE que por DSC foi em torno de 70°C. Entre 120 e 135°C ocorre um aumento de E' , que estar relacionado com a cristalização a frio do PET que torna o material mais rígido; por DSC a T_{cc} do PETE foi em torno de 125°C. Deve-se notar que a T_g (E') e o T_{cc} do PETE sofreram pequenas alterações com a adição dos copolímeros, conforme observado na Tabela 11 e corroborado por DSC.

Tabela 11 – Valores de T_g obtidos das medições da DMTA.

Composição	T_g (°C)
PETE	82,9
EGMA5%	83,5
EGMA10%	83,9
EGMA15%	84,9
EGMA20%	84,6
EMAGMA5%	83,7
EMAGMA10%	83,0
EMAGMA15%	84,3
EMAGMA20%	83,2

Nas Figuras 53 c) e d), o módulo de perda (E'') do PETE nas blendas binárias em temperaturas abaixo de 75°C , praticamente têm o mesmo E'' em relação o PETE. O PETE apresenta um E'' máximo, aproximadamente em $82,9^{\circ}\text{C}$ que estar relacionado com a sua T_g . Para as blendas com EGMA, o E'' apresenta uma tendência de deslocar-se para temperaturas mais altas, indicando restrição da movimentação molecular e, por conseguinte, aumento na T_g do PETE (Tabela 11). Como " E'' " representa o componente viscoso, as blendas tendem a ficar mais elásticas com o aumento da concentração dos copolímeros, corroboradas pela redução na intensidade do pico de E'' . Este acréscimo na T_g do PETE indica que alguma quantidade de EGMA reagido estava presente na fase rica em PETE, independentemente do teor de EGMA na blenda (Aróstegui e Nazabal, 2003), o que estar de acordo com os dados observados na reometria de torque. Observa-se um aumento em E'' entre 120 e 135°C para o PET nas blendas com EGMA e EMAGMA devido à cristalização a frio do PETE. Nas Figuras 53 e) e f), observa-se o coeficiente de amortecimento ($\tan\delta_T$) do PETE e das blendas com EGMA e EMAGMA. O pico entre 75 e 100°C , para cada composição, estar relacionado com a T_g do PETE e entre 100 e 130° com a T_{cc} do PETE. Observa-se que o comportamento viscoso prevalece para o PET enquanto para as blendas de PETE com EGMA e EMAGMA, o comportamento elástico é preponderante (Tan *et al.*, 2016). Portanto, por DMTA, foi possível observar mudanças nos parâmetros E' , E'' e $\tan\delta_T$ que estão relacionados à presença de fases elásticas na matriz de PETE e de possíveis interações entre o PETE com os copolímeros. Estas mudanças nos parâmetros foram mais pronunciadas para as blendas de PETE/EGMA, sugerindo maior interação entre estes dois polímeros.

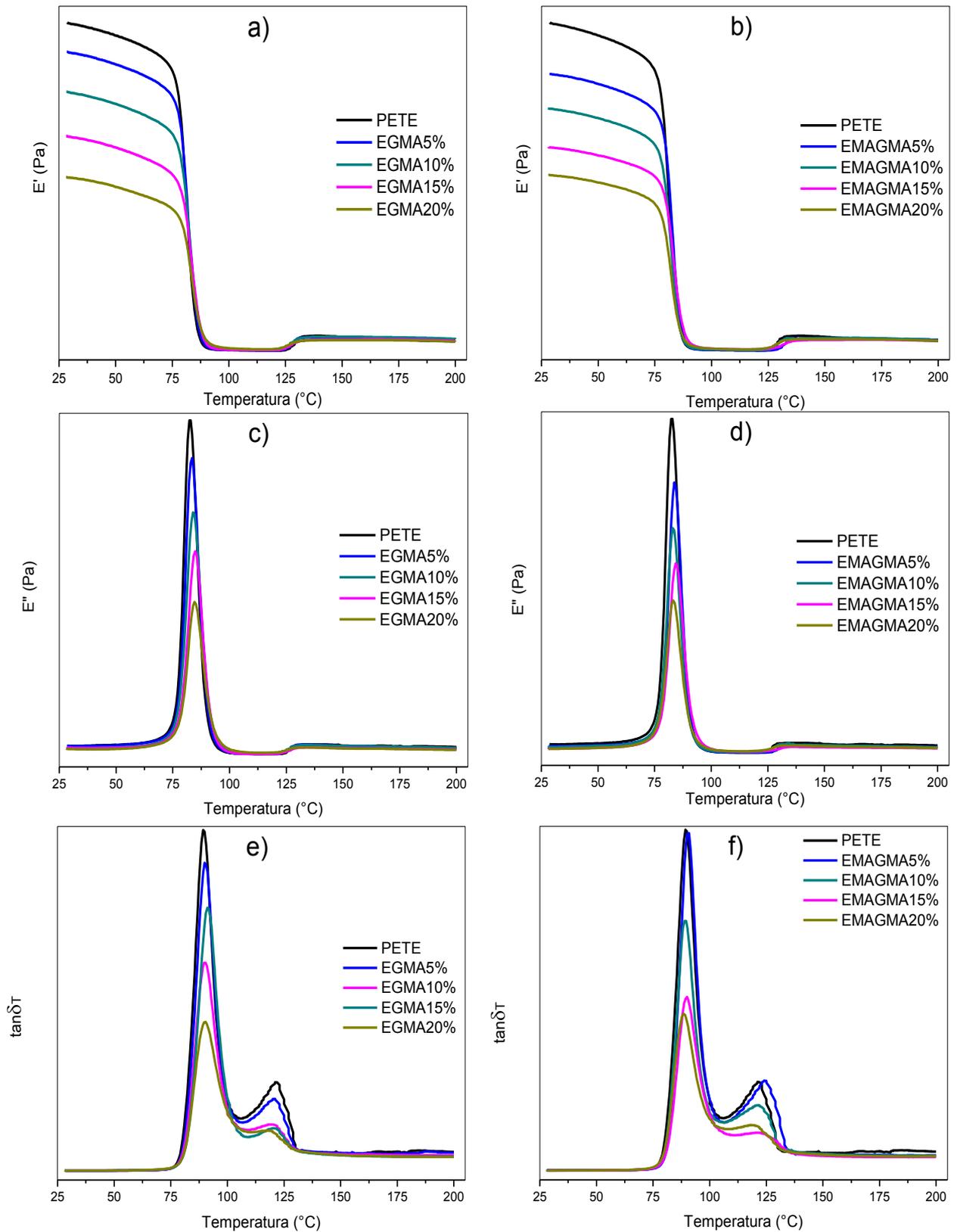


Figura 53 – Módulo de armazenamento em tensão (E') - a) e b); Módulo de perda em tensão (E'') - c) e d); Módulo de amortecimento em tensão ($\tan \delta T$) - e) e f) em função da temperatura para o PETE e as blendas binárias PETE com EGMA e EMAGMA.

4.2.5 Segunda Etapa: Termogravimetria (TG) do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA

Nas Figuras 54 a 55 estão apresentadas as curvas termogravimétricas (TG) do PETE e das blendas binárias de PETE com 5, 10, 15 e 20% em peso dos copolímeros de EGMA e EMAGMA, respectivamente. Observa-se uma grande perda de massa entre 350 e 510°C, na qual aproximadamente 88% da massa inicial é consumida. Isso ocorre devido à degradação do PETE e dos copolímeros gerando resíduo carbonizado que se mantém até acima de 600°C (Bannach *et al.*, 2011). Pode-se verificar, no detalhe das Figuras 54 e 55, que praticamente todas as blendas apresentaram uma pequena melhora na estabilidade térmica quando comparado ao PETE antes do início da degradação térmica. Vale salientar que os grupos etilenos, presentes no EGMA e no EMAGMA, são mais estáveis termicamente do que o PETE, além das possíveis interações ocorridas entre eles, o que provavelmente ajudou na melhora da estabilidade das blendas (Meyva e Kaynak, 2016). O efeito da concentração do copolímero na estabilidade térmica das blendas foi mais evidente, em concentrações crescentes de EGMA, nas blendas PETE/EGMA.

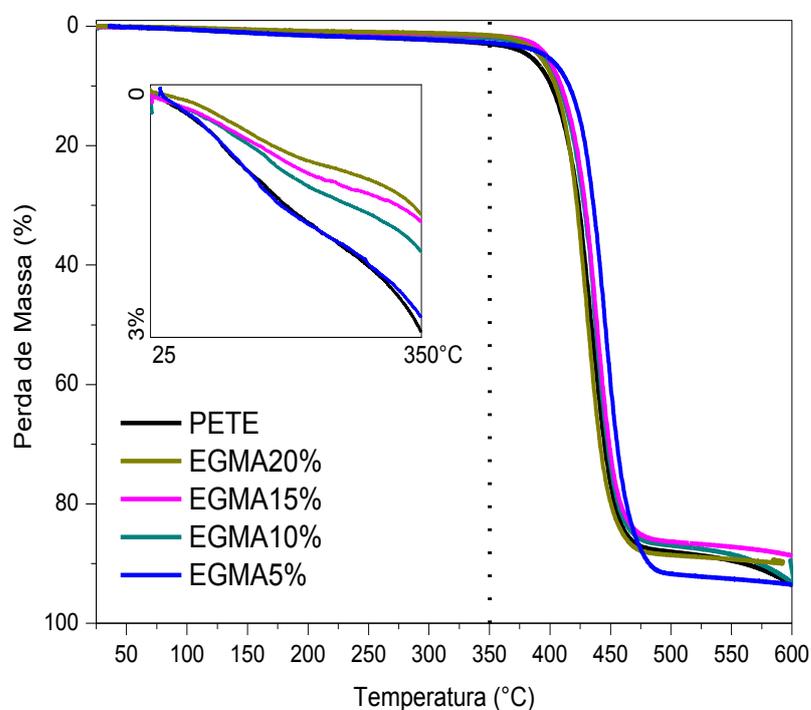


Figura 54 – Curvas TG do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA.

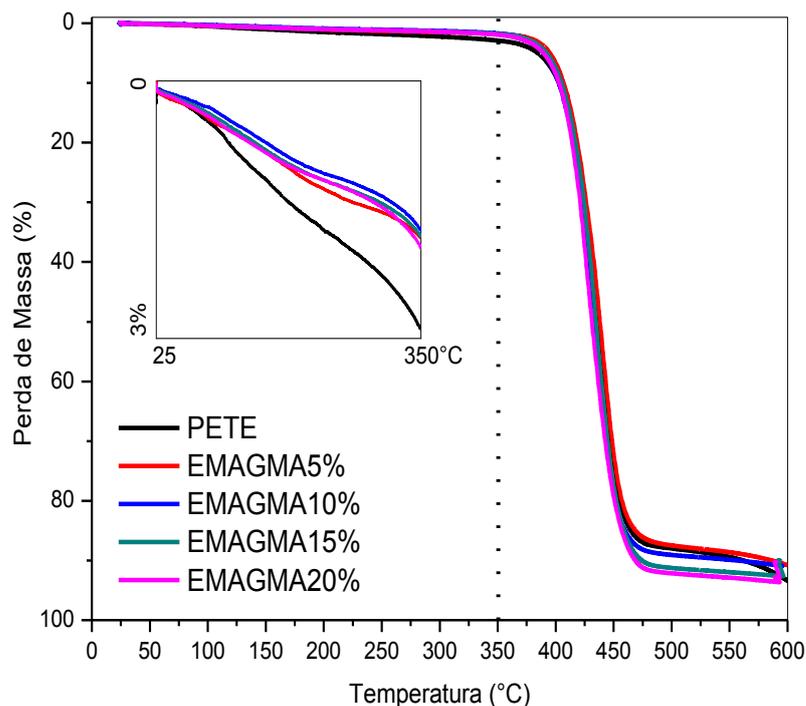


Figura 55 – Curvas TG do PETE e das blendas binárias PETE com EMAGMA.

4.2.6 Segunda Etapa: Reometria Oscilatória do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA

Na Figura 56 estão apresentados os resultados da viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento em cisalhamento (G'), módulo de perda em cisalhamento e o coeficiente de amortecimento em cisalhamento ($\tan \delta_c$) em função da frequência angular (ω) do PETE e das blendas binárias de PETE com 5, 10, 15 e 20% em peso dos copolímeros de EGMA e EMAGMA.

Nas Figuras 56 a) e b) estão apresentados às curvas $\eta^* \times \omega$. Em toda faixa de frequências, o PETE apresenta um comportamento de um fluido newtoniano. Com a adição dos copolímeros EGMA e EMAGMA ao PETE, a viscosidade é substancialmente aumentada com o teor de copolímero (EGMA ou EMAGMA) e o comportamento é alterado de newtoniano para pseudoplástico. Este aumento na viscosidade em baixas frequências pode estar relacionado a mudanças estruturais, ou seja, aumento da massa molecular pela extensão da cadeia e/ou ramificação, devido às reações químicas entre os grupos epóxi presentes nos copolímeros e os grupos terminais carboxila (COOH) ou hidroxila (OH) do PETE. Observa-se também que a viscosidade das misturas com EGMA apresenta valores relativamente

superiores aos das misturas com EMAGMA, o que estão de acordo com os obtidos na análise por reometria de torque.

Nas Figuras 56 c) e d) mostram os gráficos de $G' \times \omega$. Em baixas frequências (zona terminal), o PETE mostra um comportamento típico de líquido. À medida que a concentração do copolímero aumenta a inclinação das curvas das blendas na zona terminal diminui substancialmente e G' se torna quase independente de frequência, indicando que o comportamento é alterado de líquido para pseudosólido. Em geral, alterações na inclinação de G' em baixas frequências de polímeros puros estão associadas a alterações estruturais como: ligações cruzadas, extensão de cadeia e ramificação (Chen *et al.*, 2014; Meyva e Kaynak, 2016). No caso de blendas, esse efeito é observado quando ocorrem reações entre os polímeros, o que corrobora o comportamento observado nas blendas de PETE com os copolímeros EGMA e EMAGMA, onde G' (Figura 56c e d) também é maior que G'' (Figura 56e e f) em baixas frequências. (Zong *et al.* (2008)), investigando o comportamento reológico das misturas de PETE e elastômeros contendo grupos GMA, como o os utilizados neste trabalho, relataram que quando G' é maior que G'' em baixas frequências (zona terminal), os elastômeros apresentaram-se finamente dispersos na matriz de PETE. Portanto, o comportamento de $G' \times \omega$ e $G'' \times \omega$ indicam que o EGMA e o EMAGMA são finamente dispersos na matriz de PETE.

As Figuras 56 (g e h) mostram o coeficiente de amortecimento em cisalhamento ($\tan \delta_c$) do PETE e suas blendas com EGMA e EMAGMA. Pode ser visto que a resposta de PETE é mais viscosa do que elástica. Para as misturas com EGMA e EMAGMA, o $\tan \delta_c$ é menos dependente da frequência, o que sugere que todas as misturas exibem um comportamento mais elástico do que viscoso.

Na Figura 57, estão representadas as curvas de G' e G'' em função de ω para as blendas com EGMA (Figuras 57a, c, e e g) e EMAGMA (Figuras 57b, d, f e h). Observa-se que G' torna-se praticamente superior a G'' em baixas frequências, tanto para o EGMA quanto para o EMAGMA, quando se aumenta a concentração desses copolímeros na blenda. Visualiza-se que o *crossover point* se desloca para a direita o que pode ser um indicativo de que estar ocorrendo interações entre o PETE e os copolímeros EGMA e EMAGMA e corroborando com os demais resultados onde o comportamento das blendas estar mais elástico do que viscoso em comparação com o PETE puro (Menard, 1999).

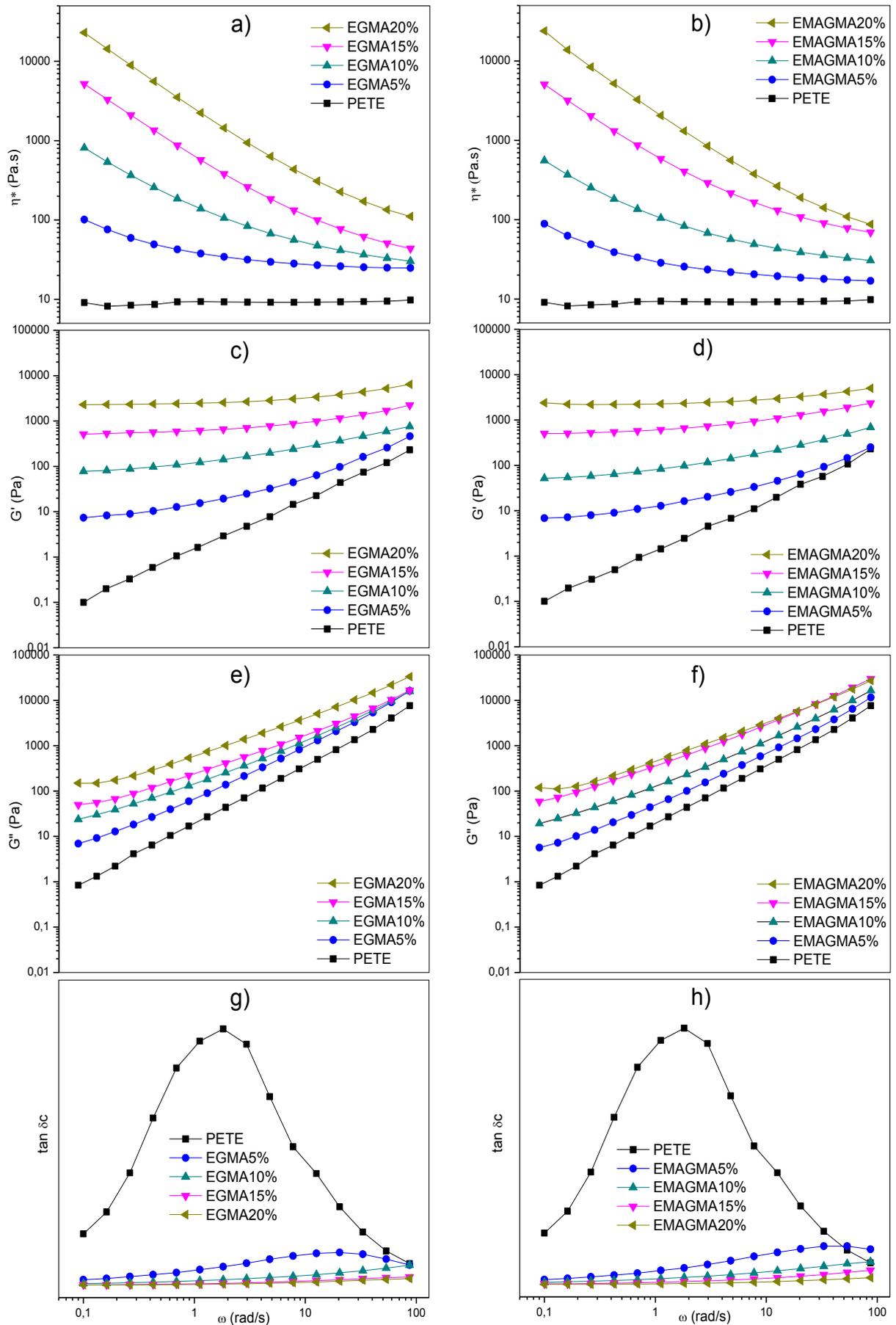


Figura 56 – Propriedades reológicas como função ω do PETE e das blendas binárias PETE com GMA e EMAGMA: a) e b) (η^*); c) e d) (G'); e) e f) G'' ; g) e h) $\tan \delta$.

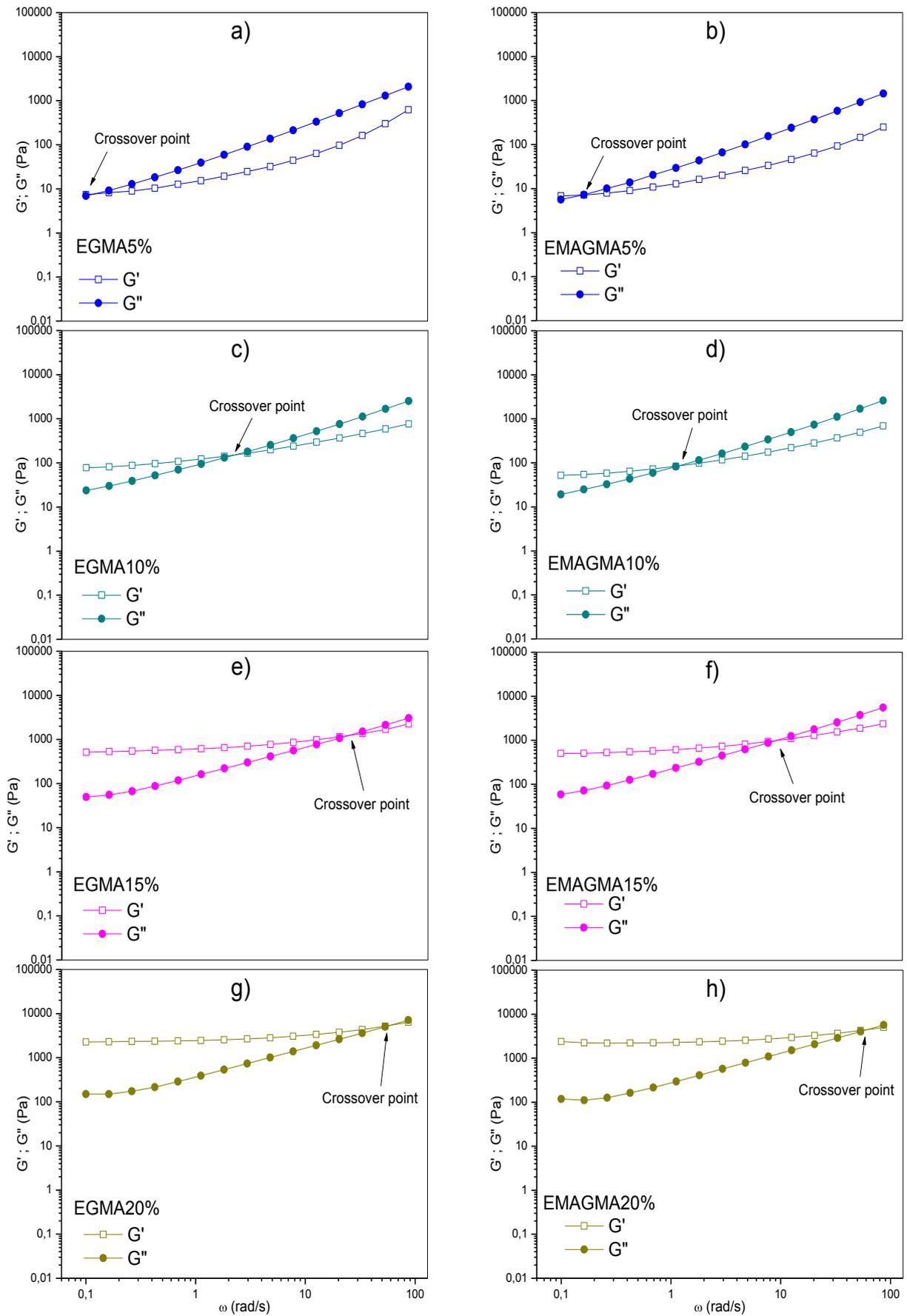


Figura 57 – Ponto de cruzamento (Crossover point) das blendas binárias PETE com EGMA e EMAGMA.

4.2.7 Segunda Etapa: Ensaio Mecânicos sob Tração e Impacto do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA

Nas Figuras 58 a 61 e Figura 63 estão apresentadas as propriedades mecânicas (módulo, resistência à tração máxima ou tensão máxima, tenacidade, alongamento e resistência ao impacto) do PETE e das blendas binárias de PETE com os copolímeros EGMA e EMAGMA, com 5, 10, 15 e 20% em peso. Verifica-se nas Figuras 58 e 59 que o módulo e a tensão máxima das blendas, em comparação com o PETE ($E \sim 2,3 \text{ GPa}$), foram reduzindo com o aumento da concentração de EGMA e EMAGMA, indicando que os sistemas ficaram menos rígidos e resistentes a tração, devido os copolímeros terem propriedades de materiais elásticos, conforme os dados mecânicos encontrados nas fichas técnicas do fabricante em ANEXO A. Em geral os valores destas propriedades foram ligeiramente superiores para as blendas binárias PETE/EGMA, provavelmente o copolímero EGMA por não ter o grupo acrilato de metila (MA) é mais rígido, conforme pode ser observado nos valores do módulo sob flexão que é de 85 MPa para o EGMA e abaixo de 30MPa para o EMAGMA e, nos valores de resistência a tração na ruptura, que são de 8MPa para o EGMA e 4MPa para o EMAGMA. Observa-se também, nas análises por difração de raios X que os difratogramas apresentados para as blendas com EGMA (Figura 47) apresentam picos de difração (2θ) em $21,2^\circ$ e $23,4^\circ$ referente aos planos cristalinos (110) e (200), respectivamente, do polietileno (Araújo *et al.*, 2014), sendo mais intensos com o aumento da concentração de EGMA. Neste caso, o copolímero é do tipo randômico segundo o fabricante, mas deve conter blocos de polietileno que se cristalizam na matriz de PETE e tornam as blendas PETE/EGMA mais rígidas e resistentes a tração do que as blendas de PETE/EMAGMA.

A tenacidade (trabalho realizado até a ruptura da amostra no ensaio de tração) e o alongamento final até a ruptura estão apresentados nas Figuras 60 e 61, respectivamente. Pode-se verificar que a tenacidade e o alongamento final para todas as blendas binárias de PETE com os copolímeros EGMA e EMAGMA, apresentaram valores superiores aos do PETE ($E_n=9,7\text{J}$ e $\epsilon=4,38\%$). Observa-se também, que houve um aumento da tenacidade e do alongamento final com o aumento da concentração dos copolímeros.

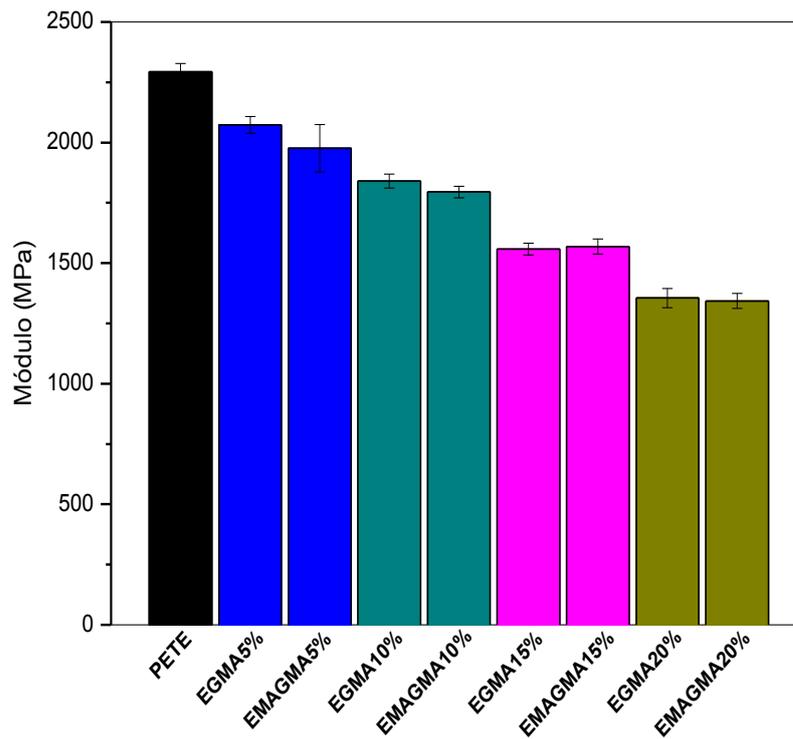


Figura 58 – Módulo do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA e EMAGMA.

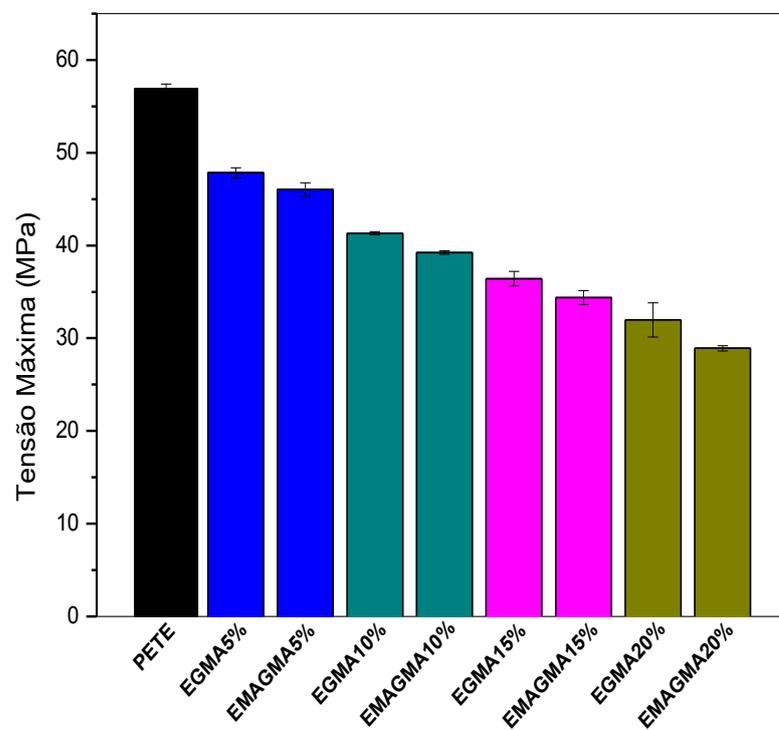


Figura 59 – Tensão Máxima do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA e EMAGMA.

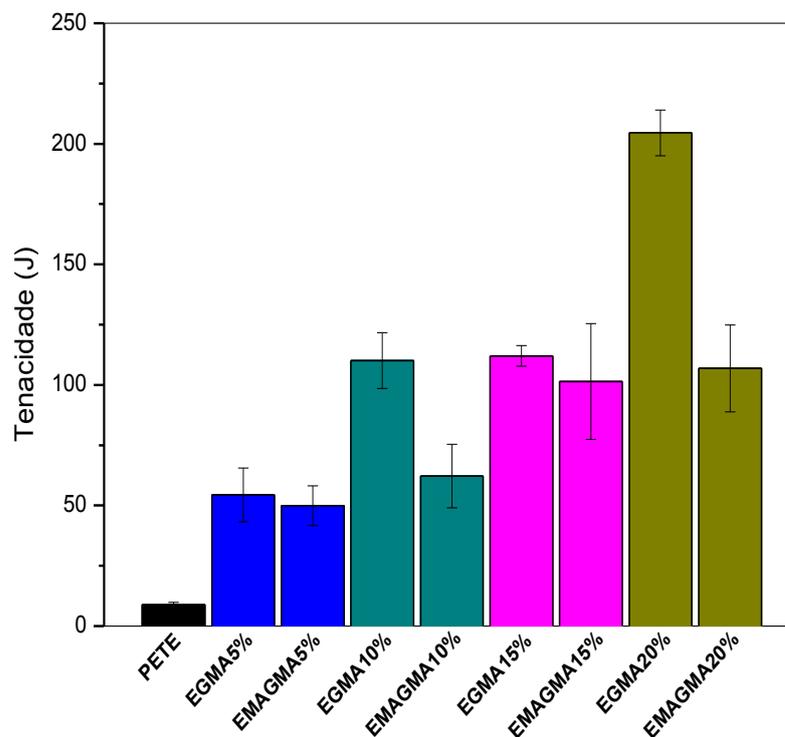


Figura 60 – Tenacidade do PETE e das blends binárias PETE com EGMA e EMAGMA.

Conforme verificado antes no estudo preliminar por reometria de torque, o copolímero EGMA foi mais efetivo nas interações químicas com o PETE, considerando principalmente os valores de torque superiores aos das blends PETE/EMAGMA em todas as condições estudadas. Portanto, pode ser inferido que as interações entre o copolímero EGMA e o PETE, favoreceram um aumento mais pronunciado da tenacidade e do alongamento final, apresentando valores médios de até $E_n=205,92\text{J}$ e $\epsilon=166,25\%$, respectivamente, para a composição EGMA20%, conforme pode ser observado na Figura 62 nas amostras após o ensaio de tração (após relaxação). Esta suposição pode ser confrontada quando considerados o alongamento final do EGMA (400%) e do EMAGMA (1100%) apresentados na ficha técnica do fabricante, pois era esperado maior alongamento para a blenda PETE/EMAGMA, entretanto foi o contrário. Isto pode ser atribuído à atividade relativa às interações na interface da fase PETE com a fase EGMA que foi mais efetiva. Outra consideração é que o alongamento da fase cristalina do polietileno presente no EGMA pode ter contribuído também para o aumento destas propriedades.

Na Figura 63, observam-se os resultados da resistência ao impacto para as blendas binárias com os copolímeros EGMA e EMAGMA. Pode-se observar que o aumento da concentração de EGMA e EMAGMA nas blendas favoreceu a aumentos consideráveis na resistência ao impacto para todas as blendas estudadas em comparação com o PETE. Verifica-se que para esta propriedade as blendas com o copolímero EMAGMA apresentaram valores ligeiramente superiores, indicando que o EMAGMA contribuiu mais efetivamente para o aumento da resistência ao impacto. Este comportamento estar relacionado à estrutura molecular do EMAGMA que além dos grupos GMA têm os grupos de acrilato de metila (MA) que proporcionam maior flexibilidade ao material, corroborado pelas propriedades mecânicas inferiores (módulo e alongamento final) apresentadas na ficha técnica do fabricante.

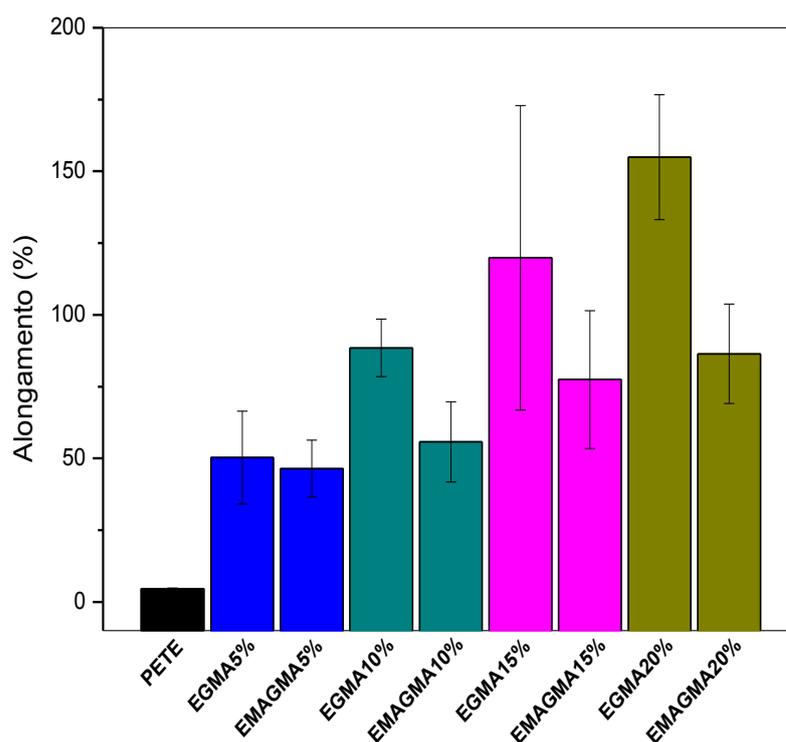


Figura 61 – Alongamento do PETE e das blendas binárias PETE com EGMA e EMAGMA.

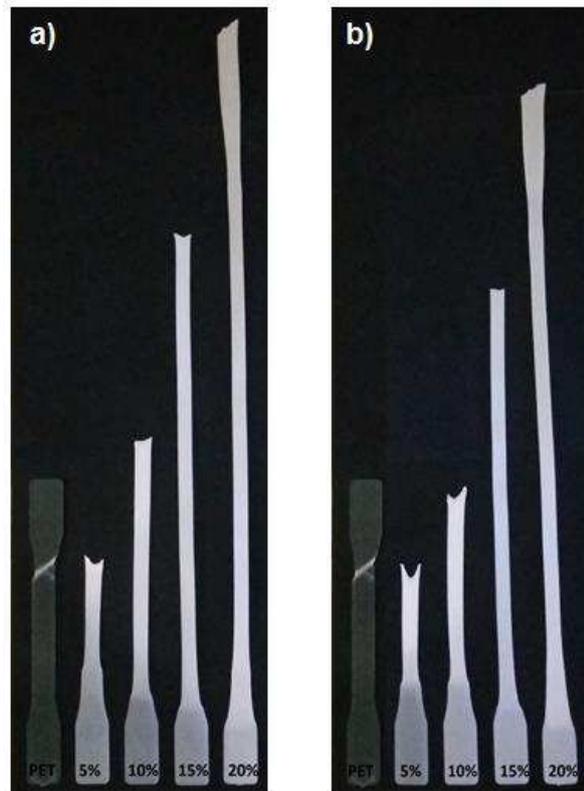


Figura 62 – Amostras após o ensaio de tração. PETe e as blends binárias de PETe com os copolímeros a) EGMA e b) EMAGMA.

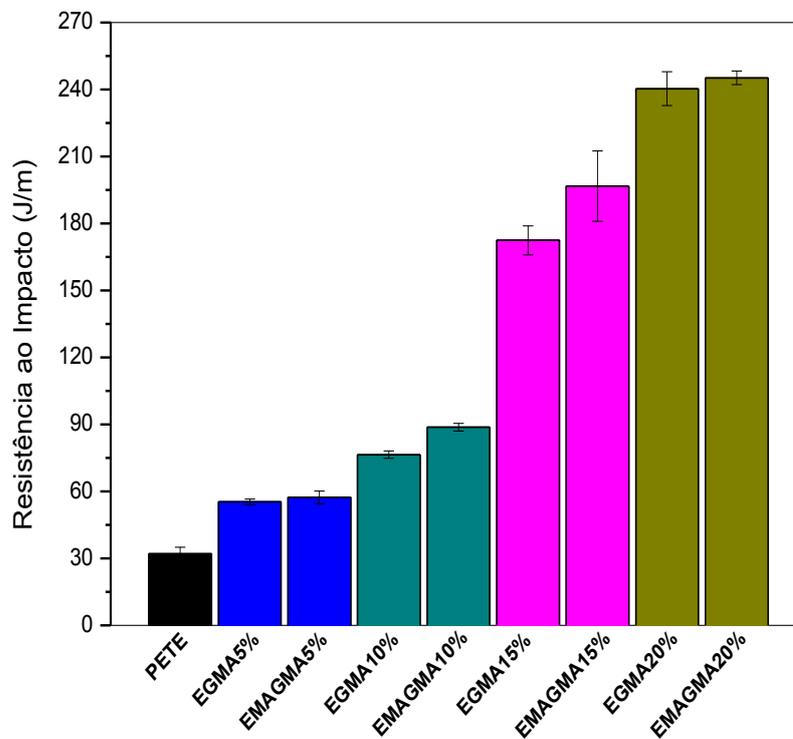


Figura 63 – Resistência ao Impacto do PETe e das blends binárias PETe com EGMA e EMAGMA.

4.2.8 Segunda Etapa: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do PETE e das Blendas Binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA

A Figura 64 apresenta as micrografias do PETE (Figura 64a) e do PETE/EGMA (Figuras 64b, c, d e e) e misturas PETE/EMAGMA (Figuras 64f, g, h e i). Vale salientar que foi realizada a extração de fase dos copolímeros antes das análises por MEV, segundo o item 3.2.2.8. A partir da extração de fase dos copolímeros observamos que não há aumento significativo no tamanho médio dos domínios da fase dispersa (EGMA ou copolímero EMAGMA) com o aumento da concentração de copolímero, embora o número de domínios de fase dispersa aumente. Resultado semelhante foi relatado por Chapleau e Huneault (2003) que investigaram o efeito de modificadores não reativos e reativos nas propriedades de impacto do Poli (Tereftalato de Etileno) (PET). Os autores observaram que o tamanho dos domínios da fase dispersa permaneceu quase constante com o aumento da concentração do modificador reativo (contendo grupo GMA). Eles atribuíram esse resultado às reações químicas entre os grupos funcionais de PET e os grupos funcionais presentes no modificador formando um copolímero na interface e suprimindo a coalescência entre as partículas modificadoras. O tamanho dos domínios da fase dispersa de EGMA (Fig. 64b, c, d e e) é menor que o do copolímero EMAGMA (Fig. 64f, g, h e i) e pode ser atribuído à maior reatividade do PETE com EGMA do que com o EMAGMA, como observado por reometria de torque. Por outro lado, as misturas PETE/EMAGMA apresentam maior resistência ao impacto (Figura 48), o que pode estar relacionado à flexibilidade dos blocos de EMA presentes no copolímero EMAGMA.

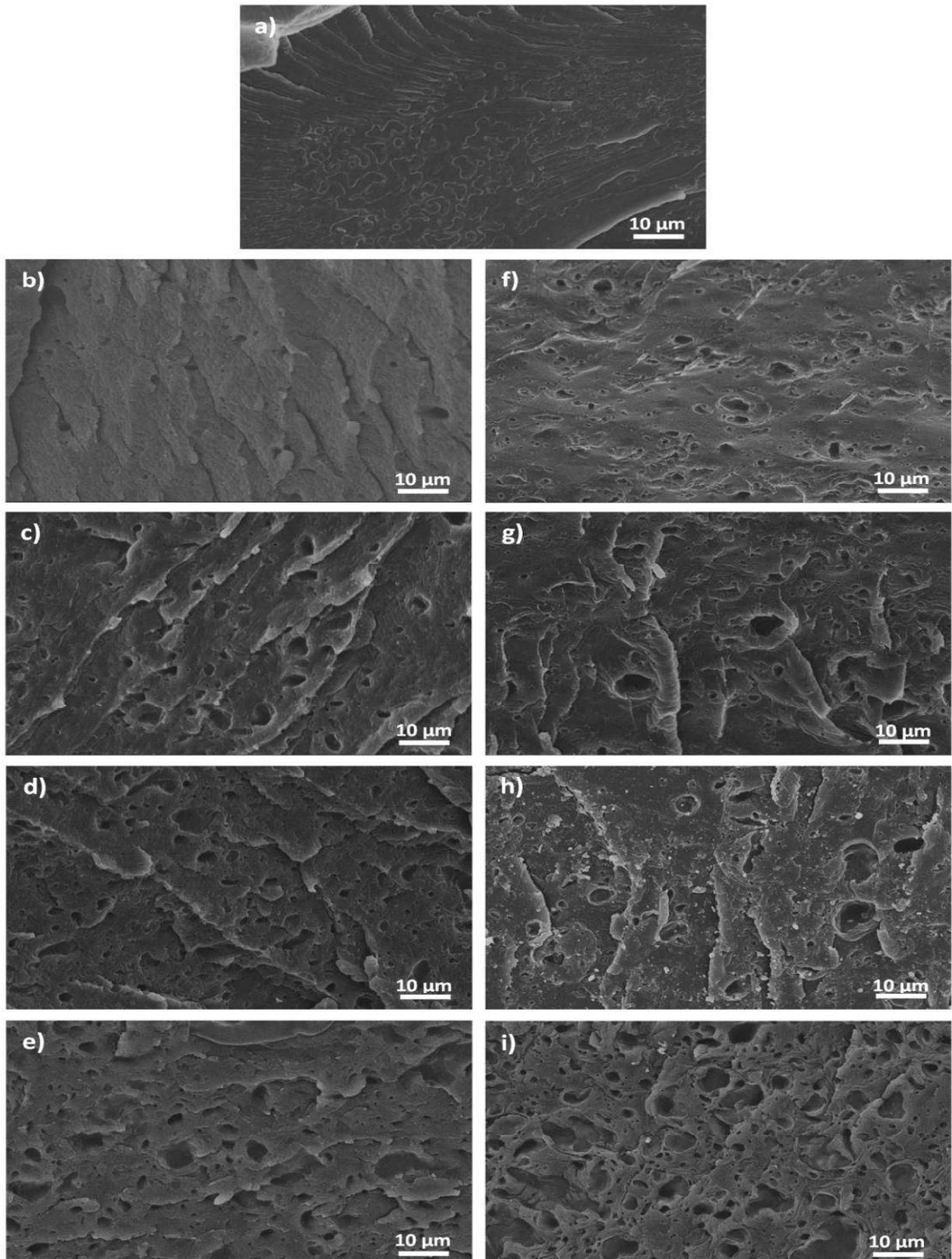


Figura 64 – Fotomicrografias do a) PETE, b) EGMA5%, c) EGMA10%, d) EGMA15%, e) EGMA20%, f) EMAGMA5%, g) EMAGMA10%, h) EMAGMA15% e i) EMAGMA20%. Aumento de 1000X e escala de 10µm.

5 CONCLUSÃO

Pode-se concluir este trabalho com as seguintes considerações:

- ✓ A partir dos estudos preliminares por reometria de torque, e pela confirmação com as outras técnicas de caracterizações, observamos que as reações químicas entre os grupos epóxi dos copolímeros e os grupos OH e COOH do PET no processamento via reômetro de torque, foram corroboradas pela análise de FTIR, onde foi observado que a banda de absorção do grupo epóxi a 910 cm^{-1} desapareceu quando os copolímeros foram misturados ao PET;
- ✓ As análises térmicas por DSC, DMTA e TG indicaram que as blendas com EGMA são mais cristalinas, rígidas (devido ao aumento da T_g), e termicamente mais resistentes do que as blendas com EMAGMA;
- ✓ Medidas reológicas sob fluxo de cisalhamento oscilatório mostraram que a adição de copolímeros EGMA e EMAGMA aumentou a viscosidade do PET em baixas frequências, sugerindo que as reações entre os copolímeros e o PET levaram a mudanças estruturais ou aumento da massa molecular por extensão e/ou ramificação da cadeia;
- ✓ As análises de DRX identificaram picos mais acentuados para as blendas com EGMA;
- ✓ O aumento no alongamento, tenacidade e resistência ao impacto foi mais pronunciado para as blendas PET/copolímero contendo 15 e 20% de copolímeros de EGMA e EMAGMA;
- ✓ As misturas PET/EMAGMA apresentam maior resistência ao impacto, o que pode estar relacionado à flexibilidade dos blocos de EMA presentes no copolímero EMAGMA;
- ✓ O tamanho dos domínios da fase dispersa de EGMA foi menor que o do copolímero EMAGMA. Isso pode ser atribuído à maior reatividade do PET com EGMA do que com o EMAGMA, como observado pela reometria de torque.

De uma forma geral, as blendas formuladas com o EGMA atingiram as melhores propriedades devido a esse copolímero ter, provavelmente, cristalizado na matriz de PET e também apresentar uma maior reatividade com os grupos terminais COOH e OH do PET.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a morfologia das blendas binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para evidenciar a interface formada e o tamanho médio e a distribuição de partículas da fase dispersa;
- Estudar a influência da sequência de mistura alimentando os copolímeros EGMA e EMAGMA separado do PETE na extrusora dupla rosca;
- Ampliar o estudo reológico das blendas binárias PETE/EGMA e PETE/EMAGMA utilizando outras técnicas, como por exemplo, reometria extensional e reometria capilar;
- Estudar a influência de um terceiro componente, como polietilenos, para a formação de blendas ternárias PETE/copolímero/PE;
- Verificar o efeito de cargas, como por exemplo, argilas no controle ou modificação da morfologia de blendas binárias PETE/copolímero e/ou ternárias PET/copolímero/PE.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET. Resina PET-O que é PET? 2017. Disponível em: < <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=81> >.

AL-SABAGH, A. M.; YEHA, F. Z.; ESHAQ, G.; RABIE, A. M.; ELMETWALLY, A. E. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Journal of Petroleum**. v. 25, p. 53-64, 2016.

AMANIZADEH, F.; NADERI, A.; JARESTANI, Y. C.; KAPTAN, N. Rheologically determined phase behavior and miscibility of reactively compatibilized poly(ethylene terephthalate)/polypropylene blends. **Polymer Bulletin**. v. 71, p. 1315-1329, 2014.

ARAÚJO, A. P. M.; AGRAWAL, P.; CAVALCANTI, S. N.; ALVES, A. M.; BRITO, G. F.; MÉLO, T. J. A. Bionanocomposite Obtained from Poly (lactic acid)/Biopolyethylene Blend and Clay. **Macromolecular Symposia**. v. 343, p. 59-64, 2014.

ARAÚJO, J. P. D.; SILVA, R. C.; LIMA, J. C. C.; AGRAWAL, P.; MÉLO, T. J. A. D. Mechanical and Thermal Behavior of PLA/PEgAA Blends. **Macromolecular Symposia**. 2016. p.82-89.

ARÓSTEGUI, A.; NAZABAL, J. Supertoughness and Critical Interparticle Distance Dependence in Poly(butylene terephthalate) and Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) Blends. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. v. 41, p. 2236-2247, 2003.

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**. v. 41, p. 1453-1477, 2005.

BALDENEGRO-PEREZ, L. A.; NAVARRO-RODRIGUEZ, D.; MEDELLIN-RODRIGUEZ, F. J.; HSIAO, B.; AVILA-ORTA, C. A.; SICS, I. Molecular Weight and Crystallization Temperature Effects on Poly(ethylene terephthalate) (PET) Homopolymers, an Isothermal Crystallization Analysis. **Polymers** v. 6, p. 583-600, 2014

BANNACH, G.; PERPÉTUO, G. L.; CAVALHEIRO, É. T. G.; CAVALHEIRO, C. C. S.; ROCHA, R. R. Efeitos da História Térmica nas Propriedades do Polímero PET: Um Experimento para Ensino de Análise Térmica. **Quim. Nova**. v. 34, p. 1825-1829, 2011.

BENHAMIDA, A.; KACI, M.; CIMMINO, S.; SILVESTRE, C.; DURACCIO, D. Melt Mixing of Ethylene/Butyl Acrylate/Glycidyl Methacrylate Terpolymers with LDPE and PET. **Macromolecular Materials and Engineering**. v. 294, p. 122-129, 2009.

BIMESTRE, B. H.; SARON, C. Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive extrusion with secondary stabilizer. **Materials Research**. v. 15, p. 467-472, 2012.

BRETAS, R. E. S.; ÁVILA, M. A. D. Reologia de Polímeros Fundidos. In: (Ed.): EdUFSCar, 2005. ISBN 8576000482.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. EdUFSCar, 2005. ISBN 8576000482.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, P.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. D. Tenacificação do Poli(Ácido Lático pela Adição do Terpolímero (Etileno/Acrilato de etila/Metacrilato de Glicidila). **Polímeros** v. 22, p. 1-6, 2012.

CANEDO, E. L. **Notas de Aula. Série de Palestras sobre Processamento no Misturador Interno**. Campina Grande: PPGCEMat - UFCG, 2013.

CANEDO, E. L.; ALVES, T. S. Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório. 2018. Disponível em: < https://www.researchgate.net/publication/280599395_Processamento_de_Polimeros_no_Misturador_Interno_de_Laboratorio_in_Portuguese >.

CARTE, T. L.; MOET, A. Morphological Origin of Super Toughness in Poly (ethylene Terephthalate)/ Polyethylene Blends. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 48, p. 611-624, 1993.

CASTRO, A. G. D.; COVAS, J. A.; DIOGO, A. C. **Reologia e suas aplicações industriais**. Instituto Piaget, 2001. ISBN 9727713823. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=YHippwAACAAJ> >.

CAVALCANTI, F. N.; TEÓFILO, E. T.; RABELLO, M. S.; SILVA, S. M. L. Chain extension and degradation during reactive processing of PET in the presence of triphenyl phosphite. **Polymer Engineering & Science**. v. 47, p. 2155-2163, 2007.

CHAPLEAU, N.; HUNEAULT, M. A. Impact Modification of Poly(ethylene terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**. v. 90, p. 2919–2932, 2003.

CHEN, R. S.; AB GHANI, M. H.; SALLEH, M. N.; AHMAD, S.; GAN, S. Influence of Blend Composition and Compatibilizer on Mechanical and Morphological Properties of Recycled HDPE/PET Blends. **Materials Sciences and Applications**. v. 05, p. 943-952, 2014.

COLEMAN, M. M.; PAINTER, P. C. Hydrogen bonded polymer blends. **Prog Polym Sci**. v. 20, p. 1-59, 1995.

DIMITROVA, T. L.; MANTIA, F. P. L.; PILATI, F.; TOSELLI, M.; VALENZA, A.; VISCOD, A. On the compatibilization of PET/HDPE blends through a new class of copolyesters. **Polymer**. v. 41, p. 4817-4824, 2000.

FREED, K. **Phase Behavior of Polymer Blends**. Springer, 2005. ISBN 978-3-540-31394-6.

IÑIGUEZ, C. G.; MICHEL, E.; GONZÁLEZ-ROMERO, V. M.; GONZÁLEZ-NUÑEZ, R. Morphological stability of postconsumer PET/HDPE blends. **Polymer Bulletin**. v. 45, p. 295-302, 2000.

JAMALUDIN, N. A.; INUWA, I. M.; HASSAN, A.; OTHMAN, N.; JAWAID, M. Mechanical and thermal properties of SEBS-g-MA compatibilized halloysite nanotubes reinforced polyethylene terephthalate/polycarbonate/nanocomposites. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 132, p. 1-10, 2015.

JÚNIOR, A. B. S. **Produção do Poli (Tereftalato de Etileno) modificado com Glicerol e Derivados**. 2010. 79f. (Dissertação de Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

KALFOGLOU, N. K.; SKAFIDAS, D. S.; KALLITSIS, J. K. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. **Polymer**. v. 36, p. 4453-4462, 1995.

KAWAHARA, Y.; YOSHIOKA, T.; TAKARADA, W.; KIKUTANI, T.; TSUJI, M. Alkaline Hydrolysis Kinetics of Poly(ethylene terephthalate) Fibers. **Journal of Fiber Science and Technology**. v. 72, p. 9-16, 2016.

LIN, X.; QIAN, Q.; XIAO, L.; CHEN, Q.; HUANG, Q.; ZHANG, H. Influence of Reactive Compatibilizer on the Morphology, Rheological, and Mechanical Properties of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/Polyamide 6 Blends. **Journal of Macromolecular Science, Part B**. v. 53, p. 1543-1552, 2014.

LIPATOV, Y. S.; NESTEROV, A. E. **Thermodynamics of Polymer Blends**. Chem Tec Publishing, 1997. ISBN 1-56676-624-9.

LOYENS, W.; GROENINCKX, G. Rubber toughened semicrystalline PET: influence of the matrix properties and test temperature. **Polymer** v. 44 p. 123–136, 2003.

MENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**: CRC Press LLC 1999.

MEYVA, Y.; KAYNAK, C. Influences of three different ethylene copolymers on the toughness and other properties of polylactide. **Plastics, Rubber and Composites**. v. 45, p. 189-198, 2016.

MORITA, A. T.; TOMA, M. S.; PAOLI, M.-A. D. Módulo de Reometria Capilar e Auto-Reforçamento de Baixo Custo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 15, p. 68-72, 2005.

MOUZAKIS, D. E.; PAPKE, N.; WU, J. S.; KARGER-KOCSIS, J. Fracture Toughness Assessment of Poly(ethylene terephthalate) Blends with Glycidyl Methacrylate Modified Polyolefin Elastomer Using Essential Work of Fracture Method. **Journal of Applied Polymer Science** v. 79, p. 842-852, 2001.

NAJAFI, S. K. Use of recycled plastics in wood plastic composites - a review. **Waste Manag.** v. 33, p. 1898-1905, 2013.

NOROOZI, N. **Rheology and Processing f Biodegradable Poly (e-caprolactone) polyesters and their blends with Polylactides**. 2013. 126f. (Doctor of Philosophy).

The Faculty of Graduate Studies - Chemical and Biological Engineering, The University of British Columbia, Vancouver.

P.M., V.; LIANG, M. **Poly(Ethylene Terephthalate) based blends, Composites and Nanocomposites**. Oxford: Elsevier Inc, 2015.

PAOLI, M.-A. D. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Artliber, 2009. ISBN 978-85-88098-44-2.

PRACELLA, M.; CHIONNA, D.; PAWLAK, A.; GALESKI, A. Reactive mixing of PET and PET/PP blends with glycidyl methacrylate-modified styrene-b-(ethylene-co-olefin) block copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 98, p. 2201-2211, 2005.

RABELLO, M.; PAOLI, M.-A. D. **Aditivação de Termoplásticos**. Artliber, 2013. ISBN 978-85-88098-78-7.

ROBESON, L. M. **Polymer Blends: A Comprehensive Review**. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2007. ISBN 978-3-446-43650-3

_____. Historical Perspective of Advances in the Science and Technology of Polymer Blends. **Polymers**. v. 6, p. 1251-1265, 2014.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; PAOLI, M.-A. D. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 19, p. 121-132, 2009.

SALEH, H. E.-D. M. **Polyester**. InTech, 2012. ISBN 978-953-51-0770-5.

SANTOS, A. C. D. **Estudo da Reciclagem do Poli(Tereftalato de Etileno) - PET Pós-Consumo e de suas Propriedades, quando Submetido à Radiação Ionizante**. 2008. 63p. (Dissertação de Mestrado em Ciências - Área de Tecnologia Nuclear). IPEN - USP, São Paulo.

SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. Artliber Editora Ltda, 2006. ISBN 8588098342.

SILVEIRA, E. B. D. **Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico EMA-GMA**. 2015. 97 f. Dissertação. (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Departamento de Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-São Paulo.

SILVEIRA, E. B. D. **Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico EMAGMA**. 2016. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais Universidade de São Paulo-USP, São Paulo-SP.

SU, J.-J.; LI, Y.-H.; WANG, K.; FU, Q. Brittle–ductile transition behavior of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene-octene) blend: the roles of compatibility and test temperature. **Journal of Materials Science**. v. 49, p. 1794-1804, 2014.

SU, J.-J.; PENG, F.; GAO, X.; YANG, G.-H.; FU, Q.; WANG, K. Superior toughness obtained via tuning the compatibility of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene-octene) blends. **Materials & Design**. v. 53, p. 673-680, 2014.

SWOBODA, B.; BUONOMO, S.; LEROY, E.; LOPEZ CUESTA, J. M. Fire retardant poly(ethylene terephthalate)/polycarbonate/triphenyl phosphite blends. **Polymer Degradation and Stability**. v. 93, p. 910-917, 2008.

TAN, Z.; LIU, S.; CUI, X.; SUN, S.; ZHANG, H. Application of macromolecular chain extender and contribution to the toughening of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Thermoplastic Composite Materials**. p. 1-17, 2014.

TAN, Z.; LIU, S.; CUI, X.; SUN, S.; ZHANG, H. Application of macromolecular chain extender and contribution to the toughening of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Thermoplastic Composite Materials**. v. 29, p. 833-849, 2016.

THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. **Characterization of Polymer Blends**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2015.

THOMAS, S.; SHANKS, R.; SARATHCHANDRAN, C. **Nanostructured Polymer Blends**. Elsevier Inc., 2014. ISBN 978-1-4557-3159-6.

UTRACKI, L. A. **Commercial Polymer Blends**. Chapman & Hall, 1998. ISBN 0 412 81020 4.

UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. **Polymer Blends Handbook**. Springer, 2014. ISBN 978-94-007-6064-6.

V.TANRATTANAKUL; HILTNER, A.; BAER, E.; PERKINS, W. G.; MASSEY, F. L.; MOET, A. Effect of elastomer functionality on toughened PET. **Polymer** v. 38, p. 4117-4125 1997a.

_____. Toughening PET by blending with a functionalized SEBS block copolymer. **Polymer**. v. 38, p. 2191-2200, 1997b.

WARANGKHANA, P.; C, J. S.; RATHANAWAN, M. Preparation and characterization of reactive blends of poly(lactic acid), poly(ethylene-co-vinyl alcohol), and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate). The 30th International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-30). Ohio (USA), 2015.

WU, M.; WANG, K.; ZHANG, Q.; FU, Q. Manipulation of multiphase morphology in the reactive blending system OBC/PLA/EGMA. **RSC Adv**. v. 5, p. 96353-96359, 2015.

XANTHOS, M.; YOUNG, M.-W.; KAFWANNIDIS, G. P.; BIKIARIS, D. N. Reactive Modification of Polyethylene Terephthalate With Polyepoxides. **Polymer Engineering and Science**. v. 41, p. 643–655, 2001.

ZONG, Y.; CHENG, Y.; DAI, G. The Relationship Between Rheological Behavior and Toughening Mechanism of Toughened Poly(Ethylene Terephthalate). **Journal of Composite Materials**. v. 42, p. 1571-1585, 2008.

ANEXO – A

CLEARTUF® TURBO™



Se as embalagens PET fizeram sua estreia no mercado de refrigerantes, não demorou para que o versátil material fosse adotado por inúmeros outros setores no envase de seus produtos. Entre eles, está o de água mineral, que explora os diferenciais de transparência e brilho em suas embalagens.

A Cleartuf® Turbo™ é uma resina de última geração para esse segmento, com baixo nível de acetaldeído residual (<1,0 ppm). Essa característica, associada a condições adequadas de processamento, permite a obtenção de embalagens que preservam o sabor e odor naturais do produto envasado, itens de extrema importância no segmento de água mineral.

Projetada com catalisadores e estabilizadores especiais, que permitem manter as propriedades da resina durante o processamento, esta estabilidade superior também permite o uso das condições requeridas de secagem sem afetar cor ou peso molecular.

Cleartuf Turbo pode ser processada a temperaturas mais baixas, se comparada com outros tipos de materiais PET grau garrafa.

Aliada à versatilidade nos formatos e cores, a Cleartuf® Turbo™ permite a obtenção de embalagens de fácil manuseio, atraentes, leves, práticas, seguras e resistentes – características cada vez mais valorizadas pelos produtores, distribuidores e consumidores. Daí ser uma opção para aplicações em outros segmentos, como cosmético, farmacêutico, sucos, aguardente e maionese, entre outros.

Característica	Unidade	Valor	Límites	Método de análise
Viscosidade intrínseca (VI)	dl/g	0,8	+/- 0,02	3J - Lab-050
Acetaldeído residual	ppm	1	Máx.	M&G/QC-03
Cor L* - Valor	CIELab	79	Mín.	M&G/QC-02
Cor B* - Valor	CIELab	-1,5	Máx.	M&G/QC-02
Ponto de Fusão ++	°C	246	-	M&G/QC-06

(*) Método de referência M&G

(++) Monitorado somente em resina de alimentação

POLYBOND[®] 1009 is an acrylic acid modified high density polyethylene copolymer.

CAS Number 9010-77-9

Typical Physical Properties of POLYBOND[®] 1009

Property	Typical Value	Test Based On
Appearance	Off-white Pellet	Visual
Melt Flow Rate @ 190°C, 2.16Kg	5.0 g/10 min	ASTM D-1238
Acrylic Acid Content	Ultra-High*	Internal FTIR Procedure
Density @ 23°C	0.95 g/cm ³	ASTM D-792
Bulk Density	0.5 g/cm ³	ASTM D-1895B
Melting Point	127°C	DSC

*Ultra-High = Acrylic Acid Content typically in the range of 5.5 to 6.5%.

Applications

- Additive for polyethylene providing improved adhesion to metals and other polar surfaces

Food Contact

POLYBOND[®] 1009 is approved for use under a several sections of the USA FDA 21CFR regulations as well as the European Food Regulations. Check with the Product Safety and Regulatory Affairs Department of Addivant™ for current status.

Regulatory Status

The components of POLYBOND[®] 1009 are listed on USA TSCA inventory. For information on other inventory listings, see Section 15 (Regulatory Information) of the MSDS for POLYBOND[®] 1009.

Storage & Handling Precautions

Keep POLYBOND[®] 1009 dry prior to processing since it is hygroscopic in nature. Tie liners of open boxes when not in use to prevent exposure to moisture. If exposure occurs, POLYBOND[®] 1009 can be dried in a hopper dryer or oven for several hours at 95-100°C to remove moisture. A slight pungent odor is normal during processing of POLYBOND[®] 1009. Purge equipment with polyethylene before and after running POLYBOND[®] 1009.

For additional handling and toxicological information consult the Addivant™ Material Safety Data Sheet

The information contained herein relates to a specific Addivant™ product and its use, and is based on information available as of the date hereof. Additional information relating to the product can be obtained from the pertinent Material Safety Data Sheets. Nothing in this Technical Data Sheet shall be construed to modify any of Addivant™ standard terms and conditions of sale under which the product is sold by Addivant™. NOTHING IN THIS TECHNICAL DATA SHEET SHALL BE CONSTRUED TO CONSTITUTE A REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE PRODUCT'S CHARACTERISTICS, USE, QUALITY, SAFETY, MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, AND ANY AND ALL SUCH REPRESENTATIONS AND WARRANTIES ARE HEREBY EXPRESSLY DISCLAIMED. Nothing contained herein shall constitute permission or recommendation to practice any intellectual property without the permission of the owner.

Addivant™ and the Addivant™ logo are trademarks of Addivant™ Corporation or one of its subsidiaries.

Copyright © 2013 Addivant™ Corporation. All rights reserved.



Technical Information

www.addivant.com
Effective: 4/1/2013

POLYBOND® 3009

Polymer Modifier

POLYBOND® 3009 is a maleic anhydride modified high density polyethylene.

CAS Number 25213-02-9

Typical Physical Properties of POLYBOND® 3009

Property	Typical Value	Test Based On
Appearance	Off-white Pellet	Visual
Melt Flow Rate @ 190°C, 2.16Kg	5.0 g/10 min	ASTM D-1238
Maleic Anhydride Content	High*	ASTM D-6047
Density @ 23°C	0.95 g/cm ³	ASTM D-792
Bulk Density	0.6 g/cm ³	ASTM D-1895B
Melting Point	127°C	DSC

* High = Maleic Anhydride Content typically in the range of 0.8 to 1.2%.

Applications

- Coupling agent for glass-filled polyethylene providing improved physical properties including strength
- Low gel count making this product ideal for use as coupling agent and adhesion promoter in sheet and film applications
- Compatibilizer for polyethylene/polyamide blends giving enhanced hydrolytic stability and strength properties
- Coupling agent for mineral-filled polyethylene offering improved strength and impact properties

Food Contact

POLYBOND® 3009 is approved for use under a several sections of the USA FDA 21CFR regulations as well as the European Food Regulations. Check with the Product Safety and Regulatory Affairs Department of Addivant™ for current status.

Regulatory Status

The components of POLYBOND® 3009 are listed on USA TSCA inventory. For information on other inventory listings, see Section 15 (Regulatory Information) of the MSDS for POLYBOND® 3009.

Storage & Handling Precautions

Keep POLYBOND® 3009 dry prior to processing. Loss of anhydride functionality may occur due to conversion to acid groups by reaction with atmospheric moisture. Tie liners of open boxes when not in use to prevent exposure to moisture. If exposure occurs, POLYBOND® 3009 can be dried in a hopper dryer or oven for three hours at 95-100°C to remove moisture. A slight pungent odor is normal during processing of POLYBOND® 3009. Purge equipment with polyethylene before and after running POLYBOND® 3009.

For additional handling and toxicological information consult the Addivant™ Material Safety Data Sheet

The information contained herein relates to a specific Addivant™ product and its use, and is based on information available as of the date hereof. Additional information relating to the product can be obtained from the pertinent Material Safety Data Sheets. Nothing in this Technical Data Sheet shall be construed to modify any of Addivant™ standard terms and conditions of sale under which the product is sold by Addivant™. NOTHING IN THIS TECHNICAL DATA SHEET SHALL BE CONSTRUED TO CONSTITUTE A REPRESENTATION OR WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE PRODUCT'S CHARACTERISTICS, USE, QUALITY, SAFETY, MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, AND ANY AND ALL SUCH REPRESENTATIONS AND WARRANTIES ARE HEREBY EXPRESSLY DISCLAIMED. Nothing contained herein shall constitute permission or recommendation to practice any intellectual property without the permission of the owner.

Addivant™ and the Addivant™ logo are trademarks of Addivant™ Corporation or one of its subsidiaries.

Copyright © 2013 Addivant™ Corporation. All rights reserved.



K0127
North America
7/19/2016

KRATON® FG1901 G Polymer

Data Document

Identifier : K127DDk16U

Description

Kraton FG1901 G is a clear, linear triblock copolymer based on styrene and ethylene/butylene with a polystyrene content of 30%. It is supplied from North America in the physical form identified below.

- FG1901 GT - supplied as a dusted pellet

Kraton FG1901 G is used as a modifier of bitumen and polymers. It is also suitable as an ingredient in formulating compounds for footwear applications and may be used in formulating adhesives, sealants, and coatings.

Sales Specifications

Property	Test Method	Units	Sales Specification Range	Notes
Melt Flow, 230C/5000g	ASTM D1238	g/10 min	14 TO 28	
Maleic anhydride, Bound	BAM 1026	%w	1.4 TO 2.0	
Water	BAM 1024	ppmw	<= 500	a
a At time of packaging				

Typical Properties (These are typical values and may not routinely be measured on finished product)

Property	Test Method	Units	Typical Value	Notes
Melt Index 230C, 5 kg	ASTM D 1238	gms/10 min.	22	
Tensile Strength	ASTM D 412	psi	5000	a
Specific Gravity	ASTM D 792	g/cc	0.91	
Styrene / Rubber ratio	n/a		30/70	
Hardness, Shore A	ASTM D 2240	Shore A (10 sec)	71	b
Elongation at Break	ASTM D 412	%	500	a
Solution Viscosity	BAM 922	cps	1000	c
a Typical properties determined on film cast from toluene solution.				
b Typical values on polymer compression molded at 300Å°F.				
c 25%w toluene solution at 25Å°C, measured at time of packaging.				

Packaging

Kraton FG1901 G is packaged in sealed, foil-lined bags and typically does not require drying before melt process. However, if the bag is left open for an extended period of time, the product may absorb moisture and should be dried under vacuum at 80 degree C for a minimum of six hours before processing.

(R) KRATON and the KRATON logo are trademarks owned by the KRATON Polymers Group of Companies

LOTADER[®] 3410

TERPOLYMER Ethylene – Acrylic Ester– Maleic Anhydride

Description

LOTADER 3410 is a random terpolymer of Ethylene, Acrylic Ester and Maleic Anhydride, polymerized by high-pressure autoclave process.

Main applications

LOTADER 3410 is a versatile adhesive for extrusion coating or lamination, designed as :

- Concentrate to be used in dry blend with LDPE. LOTADER 3410 improves adhesion of LDPE on alu foils, metallized or primerized films and some plastic films.
- Ready for use resin to be used pure. LOTADER 3410 gives excellent adhesion on substrates like alu foil, metallized plastics, paper, board, PE and many plastic films.
- Coextrusion tie layer for PE/PA and PE/EVOH in extrusion coating process.

Typical characteristics

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Melt index (190°C / 2,16 kg)	5	g/10mn	ASTM D 1238
Butyl Acrylate content	17	% wt	IRTF (internal)
Maleic Anhydride content	3.1	% wt	IRTF (internal)

Main properties

- As ethylene copolymer, LOTADER 3410 is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- Acrylic Ester brings softness and polarity, while keeping high thermal stability during processing.
- Maleic Anhydride gives reactivity, leading to very versatile adhesive properties to polar and non polar substrates in coating / lamination, and to molten polymers in coextrusion.
- As a result of high pressure polymerization in autoclave reactor, LOTADER 3410 molecular structure and rheology are remarkably suitable for extrusion coating / lamination: low neck-in, excellent melt stability and drawability.



LOTADER[®] AX8840

Ethylene - Glycidyl Methacrylate copolymer

DESCRIPTION

LOTADER[®] AX8840 is a random copolymer of ethylene and glycidyl methacrylate, polymerized by high-pressure autoclave process.

- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimal dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, **LOTADER[®] AX8840** is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- **LOTADER[®] AX8840** exhibits good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, glass.

TYPICAL PROPERTIES

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Glycidyl Methacrylate content	8	% Wt	FTIR (internal method)
Melt Index (190°C / 2.16 kg)	5	g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Melting point	106	°C	ISO 11357-3
Density	0.94	g/cm ³	ISO 1183 / ASTM D1505
Vicat softening temperature (10N) ⁽¹⁾	87	°C	ISO 306 / ASTM D1525
Flexural modulus ⁽¹⁾	85	MPa	ISO 178 / ASTM D790
Elongation at break ⁽¹⁾	400	%	ISO 527-2 / ASTM D638
Tensile strength at break ⁽¹⁾	8	MPa	ISO 527-2 / ASTM D638
Hardness Shore D (at 1s) ⁽¹⁾	50		ISO 868 / ASTM D2240

⁽¹⁾ On compression molded samples.

APPLICATIONS

Due to its reactivity induced by the glycidyl methacrylate, **LOTADER[®] AX8840** can be use as a compatibilizer for polyesters/polyolefins blends and as an adhesive for some laminate structures (polyolefins/polyesters, polyolefins/PPS etc.).

For more detailed information and recommendations regarding your specific application, please contact your local ARKEMA technical representative.

LOTADER[®]
BY ARKEMA

LOTADER[®] AX8900

Ethylene – Acrylic Ester - Glycidyl Methacrylate terpolymer

DESCRIPTION

LOTADER[®] AX8900 is a random terpolymer of ethylene, acrylic ester and glycidyl methacrylate, polymerized by high-pressure autoclave process.

- Acrylic ester brings softness and polarity, while keeping high thermal stability during processing.
- The high content of acrylic ester leads to high flexibility (low crystallinity) and high impact absorption behaviour.
- Glycidyl methacrylate gives reactivity (versus OH, COOH and NH₂ groups), leading to optimal dispersion during melt mixing with engineering thermoplastics.
- As an ethylene copolymer, **LOTADER[®] AX8900** is compatible with LDPE in all proportions, and with almost all other ethylene copolymers.
- **LOTADER[®] AX8900** exhibits good adhesion on PET, PBT, PPS, metal, paper, and glass.

TYPICAL PROPERTIES

Characteristics	Value	Unit	Test Method
Methyl Acrylate content	24	%Wt	FTIR (internal method)
Glycidyl Methacrylate content	8	% Wt	FTIR (internal method)
Melt Index (190°C / 2.16 kg)	6	g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Melting point	65	°C	ISO 11357-3
Density	0.94	g/cm ³	ISO 1183 / ASTM D1505
Vicat softening temperature (10N) ⁽¹⁾	<40	°C	ISO 306 / ASTM D1525
Flexural modulus ⁽¹⁾	<30	MPa	ISO 178 / ASTM D790
Elongation at break ⁽¹⁾	1100	%	ISO 527-2 / ASTM D638
Tensile strength at break ⁽¹⁾	4	MPa	ISO 527-2 / ASTM D638
Hardness Shore A/D (at 1s) ⁽¹⁾	64/18	-	ISO 868 / ASTM D2240

⁽¹⁾ On compression molded samples.

APPLICATIONS

Due to its properties, **LOTADER[®] AX8900** is suitable as additive (toughener) to improve the impact strength of engineering thermoplastics like polyesters (PBT, PET), PC/PBT and PC/ABS alloys, PPS. It can also be used as a compatibilizer for polyesters/polyolefins blends and in some formulated adhesive tapes. For more detailed information and recommendations regarding your specific application, please contact your local ARKEMA technical representative.

LOTADER[®]
BY ARKEMA