



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

CRISTALIZAÇÃO A FRIO DO PET E DAS BLENDA PET/PS
E PET/SAN

AUTORA: Renate Maria Ramos Wellen

ORIENTADOR: Prof. Marcelo Silveira Rabello

Campina Grande – PB

Abril/2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

W447c

2007 Wellen, Renate Maria Ramos.

Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN / Renate Maria Ramos Wellen — Campina Grande, 2007.
256p. : il.

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

Referências.

Orientador: Prof. Marcelo Silveira Rabello, Dr.

1. PET. 2. Blendas. 3. Cristalização. I. Título.

CDU-678.673:531.364.6

UFCG - BIBLIOTECA - CAMPUS I	
14-07-11	3335-11
doação	

**CRISTALIZAÇÃO A FRIO DO PET E DAS BLENDA
PET/PS E PET/SAN**

Renate Maria Ramos Wellen

Tese defendida e aprovada em 12/04/2007

Banca Examinadora



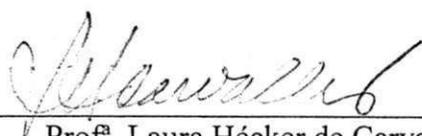
Prof.^o Marcelo Silveira Rabello
Orientador (DEMa-UFCG)



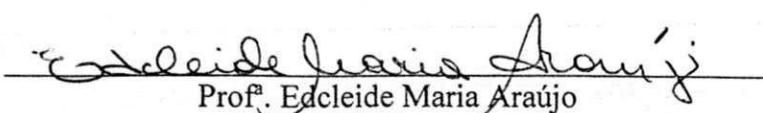
Prof.^o Marco-Aurelio De Paoli
Examinador Externo (UNICAMP-IQ)

Yêda Medeiros B. de Almeida

Prof.^a Yêda Medeiros Bastos de Almeida
Examinadora Externa (DEQ-UFPE)



Prof.^a Laura Hécker de Carvalho
Examinadora Interna (DEMa-UFCG)



Prof.^a Edcleide Maria Araújo
Examinadora Interna (DEMa-UFCG)

Campina Grande – Paraíba
Abril de 2007

A todos os meus queridos.

SUMÁRIO

Agradecimentos.....	vi
Símbolos.....	vii
Abreviaturas.....	xii
Lista de Figuras.....	xv
Lista de Tabelas.....	xx
Resumo.....	xxi
Abstract.....	xxii
1. Introdução.....	1
2. Revisão da literatura.....	5
2.1. Introdução.....	5
2.2. O PET.....	5
2.2.1. Estrutura cristalina do PET.....	7
2.2.2. Estrutura lamelar esferulítica do PET.....	10
2.2.3. Taxa de crescimento dos esferulitos.....	11
2.3. Blendas poliméricas.....	14
2.3.1. Miscibilidade de blendas poliméricas.....	16
2.3.2. Métodos utilizados na determinação da miscibilidade de blendas poliméricas.....	18
2.3.2.1. Determinação da T_g	18
2.3.2.2. Depressão de T_m	22
2.3.2.3. Determinação do parâmetro de interação (χ_{12}) para blendas parcialmente miscíveis.....	24
2.3.2.4. Métodos envolvendo luz transmitida e luz espalhada.....	25
2.3.3. Coalescência em blendas poliméricas.....	26
2.3.4. Compatibilização de blendas poliméricas.....	27
2.3.5. Morfologia de blendas poliméricas.....	31
2.3.5.1. Blendas cujos componentes são miscíveis no “melt” e na fase amorfa.....	31
2.3.5.2. Blendas cujos componentes são parcialmente miscíveis ou imiscíveis.....	34
2.4. Cinética da transição de fases em polímeros: Nucleação e Crescimento.....	35
2.4.1. Nucleação primária.....	37
2.4.2. Nucleação secundária.....	39
2.4.3. Teoria da taxa de crescimento.....	41
2.4.3.1. Regime de crescimento I.....	41
2.4.3.2. Regime de crescimento II.....	41
2.5. Transição de fases em blendas poliméricas.....	43
2.5.1. Blendas miscíveis.....	44
2.5.2. Blendas imiscíveis.....	47
2.6. Cristalização a frio.....	50
2.6.1. Cristalização isotérmica.....	52
2.6.1.1. Cinética da cristalização isotérmica – Teoria de Avrami.....	52
2.6.2. Cristalização não isotérmica.....	59
2.6.2.1. Cinética da cristalização não isotérmica – Teoria de Ozawa.....	60
2.6.2.2. Cinética da cristalização não isotérmica – Teoria de Mo.....	64
3. Experimental.....	67
3.1. Introdução.....	67
3.2. Materiais.....	67
3.3. Metodologia.....	68
3.3.1. Preparação das blendas poliméricas.....	68
3.3.2. Caracterização das amostras.....	69
3.3.2.1. DMA.....	69
3.3.2.2. Difração de Raios-X.....	70

3.3.2.3. MO.....	70
3.3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura – MEV.....	71
3.3.2.5. Ensaio mecânicos.....	71
3.3.2.5.1. Confeção dos corpos de prova.....	71
3.4. Cinética de cristalização a frio.....	73
3.4.1. Cristalização isotérmica por aquecimento do polímero vítreo.....	73
3.4.1.1. Teoria de Avrami.....	74
3.4.2. Energia de ativação para a cristalização isotérmica.....	76
3.4.3. Análise do comportamento de fusão.....	77
3.4.4. Cristalização não isotérmica por aquecimento do polímero vítreo.....	78
3.4.4.1. Determinação da taxa de nucleação.....	80
3.4.4.2. Determinação do grau de cristalinidade.....	81
3.4.4.3. Teoria de Ozawa.....	81
3.4.4.4. Teoria de Mo.....	82
3.4.5. Energia de ativação para a cristalização não isotérmica a frio.....	85
3.4.5.1. Método de Kissinger.....	85
3.4.5.2. Curva de Arrhenius.....	86
4. Resultados e Discussão.....	88
4.1. Introdução.....	88
4.2. DSC dos materiais utilizados.....	88
4.3. Cristalização isotérmica.....	89
4.3.1. Cinética de cristalização isotérmica – Teoria de Avrami.....	102
4.3.2. Energia de ativação para a cristalização isotérmica.....	107
4.3.3. Comportamento de fusão.....	109
4.4. Cristalização não isotérmica.....	113
4.4.1. DMA.....	116
4.4.2. Influência das taxas de aquecimento nas propriedades térmicas do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN.....	119
4.4.2.1. Exoterma de cristalização a frio.....	119
4.4.2.2. Taxa de nucleação.....	122
4.4.2.3. Transição vítrea.....	126
4.4.2.4. Temperatura de cristalização a frio.....	129
4.4.2.5. Faixa de temperatura $T_g - T_{ci}$	131
4.4.2.6. Faixa de temperatura da cristalização não isotérmica a frio.....	133
4.4.2.7. Entalpia de cristalização.....	135
4.4.2.8. Temperatura de fusão.....	138
4.4.2.9. Entalpia de fusão.....	140
4.4.3. Cinética de cristalização não isotérmica – Teoria de Ozawa.....	143
4.4.4. Cinética de cristalização não isotérmica – Teoria de Mo.....	162
4.4.5. Energia de ativação para a cristalização não isotérmica.....	172
4.5. Estudo dos picos duplos.....	176
4.5.1. Formação de múltiplos picos na região de fusão.....	176
4.5.2. Formação de múltiplos picos na região de cristalização.....	177
4.5.3. Formação de picos duplos na região de cristalização a frio das blendas PET/PS e PET/SAN.....	178
4.6. MEV.....	182
4.7. MO.....	186
4.8. Propriedades mecânicas.....	191
5. Conclusões.....	194
6. Referências.....	197
ANEXOS.....	221

Agradeço ao Professor Marcelo S. Rabello por sua primorosa orientação, a Professora Maria Isabel Felisberti pelas análises de DMA, e ao amigo Guilhermino Fachine pelas análises de MO. Agradeço também a CAPES pela bolsa de doutorado.

Símbolos

a	Distância entre as cadeias poliméricas no núcleo crítico
A_{∞}	Área total sob a curva de cristalização
A_t	Área sob a curva de cristalização do instante zero ao instante t
B	Densidade de energia de interação
$C_{0,5}$	Taxa de cristalização (cristalização isotérmica)
C_T	Taxa de cristalização (cristalização não isotérmica)
d	Diâmetro da fase dispersa
D	Taxa de difusão das moléculas amorfas
d_d	Diâmetro dos domínios de suspensões polidispersas
E	Número médio de frentes de todos os pontos do sistema (equação de Poisson)
E_{11}	Energia requerida para quebrar os contatos 1-1
E_{12}	Energia requerida para formar os contatos 1-2
E_{22}	Energia requerida para quebrar os contatos 2-2
E_I, E_{II}	Energia para rejeição das partículas dispersas
E_{III}	Energia para oclusão das partículas dispersas
E_{IV}	Energia para deformação das partículas dispersas
$F_{(T)}$	Termo relacionado com taxa de aquecimento/resfriamento da teoria de Mo
G	Taxa de crescimento (cristalização)
G_0	Termo pré-exponencial que contém os fatores que não dependem da temperatura (taxa de crescimento)
h	Altura do embrião
k	Constante de Boltzmann
K	Constante de velocidade (equação de Avrami)
$K_{(T)}$	Constante de velocidade (equação de Ozawa)
$K'_{(T)}$	Constante de velocidade (equação de Mo)
L	Longo período
l	Comprimento do núcleo
l_c	Espessura da lamela cristalina formada em T_c
m	Expoente de Ozawa

m_1	Grau de polimerização do componente 1
m_2	Grau de polimerização do componente 2
n	Expoente de Avrami
N	Taxa de nucleação (cristalização)
n'	Expoente de Avrami para cristalização não isotérmica (equação de Mo)
N_1	Número de moléculas do componente 1
n_1	Número de moles do solvente
N_2	Número de moléculas do componente 2
n_2	Número de moles do polímero
n_s	Expoente de Avrami (cristalização secundária)
P_1	Pressão de vapor parcial do componente 1
P_1^o	Pressão de vapor do componente 1 no estado puro
R	Constante dos gases
r	Raio do esferulito
\bar{r}	Raio das partículas dispersas
t	Tempo
T	Temperatura absoluta
$t'_{0.5}$	Tempo necessário para que 50% do material seja cristalizado (cristalização não isotérmica)
$t_{0.5}$	Tempo necessário para que 50% do material seja cristalizado (cristalização isotérmica)
T_∞	Temperatura onde os movimentos associados ao fluxo viscoso estão congelados
t_∞	Tempo final da cristalização
T_c	Temperatura de cristalização
T_{cf}	Temperatura de término da cristalização
T_{ci}	Temperatura de início da cristalização
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{g1}	Temperatura de transição vítrea do componente 1
T_{g2}	Temperatura de transição vítrea do componente 2
$T_{g,b}$	Temperatura de transição vítrea da blenda
T_m	Temperatura de fusão
T_m^o	Temperatura de fusão de equilíbrio

t_0	Tempo inicial da cristalização
T_0	Temperatura no início da cristalização ($t = 0$)
U^*	Energia requerida para o transporte das macromoléculas
U_1^*	Energia requerida para rejeição do componente amorfo da frente de crescimento cristalino para a região amorfa
U_2^*	Energia requerida para o transporte de moléculas cristalizáveis do “melt” para os cristais em crescimento
v	Número de cadeias do embrião
v^*	Núcleo com tamanho crítico
V_1	Volume molar do solvente
V_2	Volume molar do polímero
V_t	Volume do material cristalino
W_1	Fração em massa do componente 1
W_2	Fração em massa do componente 2
We	Número de Weber
x_1	Fração molar do componente 1
x_2	Fração molar do componente 2
X_t	Fração de material cristalizado no tempo t (cristalização isotérmica)
X_T	Fração de material cristalizado na temperatura T (cristalização não isotérmica)
X_{t^*}	Fração de material cristalizado no tempo t (cristalização não isotérmica)
z	Número de coordenação
a	Parâmetro de Mo
h	Constante de Planck
k	Coefficiente cinético superficial
k_1	Constante que está relacionada com a interação dos segmentos de cada componente
K_0	Fator pré-exponencial independente da temperatura (energia de ativação da cristalização isotérmica)
n	Número de moléculas (número de Avogrado)
ν	Tensão interfacial
ΔC_{p1}	Varição do calor específico do componente 1
ΔC_{p2}	Varição do calor específico do componente 2
Δf	Varição de energia livre entre a fase cristalina e a fase amorfa

ΔF	Energia livre de ativação para o processo de transporte através da interface líquido super-resfriado – cristal
ΔG_m	Energia livre de mistura (Gibbs)
ΔH	Varição da entalpia de mistura
ΔH_c	Calor de cristalização
ΔH_m	Entalpia de fusão
ΔS	Varição da entropia de mistura
ΔT	Super-resfriamento
Δt_c	Intervalo de tempo do pico de cristalização
ΔT_c	Intervalo de temperatura do pico de cristalização
ΔT_m	Intervalo de temperatura do pico de fusão
Δw	Energia requerida para formar contatos 1-2
$\Delta \Phi$	Energia para a formação de um núcleo de tamanho crítico
χ_{12}	Parâmetro de interação
δ	Parâmetro de rejeição de Keith a Padden
ϕ	Fração volumétrica do componente cristalizável no sólido
ϕ_1	Fração volumétrica do solvente
ϕ_2	Fração volumétrica do polímero
ϕ_∞	Fração volumétrica do componente cristalizável num ponto no “melt” distante da frente de crescimento
ϕ_e	Fração volumétrica do componente cristalizável no “melt” em contato com a frente de crescimento
ϕ_i	Fração volumétrica do componente i
γ	Taxa de cisalhamento
η_1	Viscosidade da fase dispersa
η_2	Viscosidade da matriz
φ	Taxa de evolução de calor
ρ_m	Densidade da matriz
ρ_p	Densidade das partículas dispersas
σ	Energia superficial da face paralela à cadeia molecular (superfície lateral)
σ'	Energia livre superficial da face paralela à cadeia molecular, em contato com o substrato
σ_{12}	Tensão de cisalhamento

σ_s Energia livre superficial do substrato

σ_e Energia livre superficial da face perpendicular à cadeia molecular (superfície conectada à dobra da cadeia)

¹ Propriedade referente ao solvente, componente 1 ou polímero não-cristalizável.

² Propriedade referente ao componente 2 ou polímero cristalizável.

^l Propriedade do polímero no estado borrachoso.

^v Propriedade do polímero no estado vítreo.

Abreviaturas

$_a$ PMMA	Poli (metacrilato de metila) atático
BMDPE	Polietileno de média densidade grade bimodal
BR	Polibutadieno
CPE	Polietileno-clorado
DBS	Sorbitol de dibenzilideno
DEG	Dietileno glicol
DMPC	Policarbonato de dimetila
DMT	Tereftalato de dimetila
DST	Sal dissódico de tereftalato
EG	Etileno glicol
EPDM	Terpolímero de etileno-propileno-dieno
E-PET	Poli (tereftalato de etileno) de engenharia (polímero virgem)
EPM	Copolímero de etileno-propeno
GMA	Metacrilato de glicidila
HOCP	Oligo (ciclopentadieno) hidrogenado
HUA	Poli (acrilato de uretano)
IPA	Ácido isoftálico
$_i$ PMMA	Poli (metacrilato de metila) isotático
$_i$ PP	Polipropileno isotático
$_i$ PS	Poliestireno isotático
LDPE	Polietileno de baixa densidade
MAH	Anidrido maleico
MGE	Acrilato de etila
P(HB-HV)	Poli (hidróxibutirato-co-hidróxivalerato)
P3DDT	Poli (3-dodecil-tiofeno)
P3ODT	Poli (3-octadecil-tiofeno)
PA	Poliamida
PA6	Poliamida 6
PAr	Copolímero poliéster de bisfenol A e ácidos tereftálico e isoftálico

PBN	Poli (naftaleno de butileno- 2,6- dicarboxilato)
PBSU (PBS)	Poli (succinato de butileno)
PBT	Poli (tereftalato de butileno)
PC	Policarbonato
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)
PCT	Poli (tereftalato de ciclohexano-1,4-dimetileno)
PE	Polietileno
PEA	Poli (adipato de etileno)
PEBN	Copolímero poli (etileno-co- naftaleno de butileno -2,6-dicarboxilato)
PEEK	Poli (éter-éter-cetona)
PEEKK	Poli (éter-éter-cetona-cetona)
PEG	Poli (etileno glicol)
PEI	Poli (éter imida)
PEIT (PETI)	Copolímero poli (tereftalato-co-isoftalto de etileno)
PEKK	Poli (éter-cetona-cetona)
PEMA	Poli (metacrilato de etila)
PEN	Poli (naftalato de etileno)
PEO	Poli (óxido de etileno)
PES	Poli (éter sulfona)
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PET-co-CT	Copolímero de dimetil tereftalato com ciclohexileno tereftalato
PET-co-I	Poli (tereftalato de etileno-co-imida)
PETG	Poli (etileno-co-ciclo hexano 1,4-tereftalato de dimetanol)
PGBG4	Poli (éster-amida) derivado da glicina, 1,4 butano diol e ácido adípico
PHB	Poli (3-hidroxi butirato)
PHBA	Ácido poli (3-hidroxi butírico)
Phenoxi ou PH	Poli (hidróxi éter de bisfenol A)
P ⁱ B	Poli (isobutileno)
PK99	Policetona aromática
PMMAe	Polimetil metacrilato de metila com o comonômero acrilato de etila

PMT	Poli (tereftalato de metileno)
PnBMA (PBMA)	Poli (metacrilato de butila)
POB	Poli (p-oxibenzoato)
POM	Poli (óxido de metileno)
PP	Polipropileno
PPDO	Poli (p-dioxanona)
PPE	Poli (2,6-dimetil-1,4- éter de fenileno)
PPN	Poli (naftalato de propileno)
PPO	Poli (óxido de fenileno)
PPS	Poli (sulfeto de fenileno)
PPT	Poli (tereftalato de propileno)
PS	Poliestireno
PSM	Poli (estireno- _{co} -metacriloil-carbamato)
PSu (PSF)	Poli (sulfona)
PTT	Poli (tereftalato de trimetileno)
PVAc	Poli (acetato de vinila)
PVDF ou PVF ₂	Poli (difluoreto de vinilideno)
PVME	Poli (vinil metil éter)
PVP	Poli (vinil fenol)
R-PET	Poli (tereftalato de etileno) reciclado
SAN	Copolímero de estireno-acrilonitrila
SM	Metil estireno
SMA	Copolímero de estireno-anidrido maleico
^s PMMA	Poli (metacrilato de metila) sindiotático
^s PS	Poliestireno sindiotático
^t BI	Comonômero 5-terc-butil isoftálico
TMPC	Poli (carbonato de tetrametila)
TPA	Ácido carboxílico

^a Polímero atático

ⁱ Polímero isotático

^s Polímero sindiotático

Lista de Figuras

Figura 1: Unidade repetitiva do PET.....	6
Figura 2: Mecanismo de progressão de um esferulito.....	8
Figura 3: Representação genérica de uma estrutura esferulítica.....	11
Figura 4: Desenvolvimento do raio esferulítico com o tempo, mostrando a mudança de crescimento linear para não-linear.....	12
Figura 5: Representação de blendas poliméricas miscíveis e imiscíveis. (A) as cadeias poliméricas dos componentes se misturam em escala macromolecular (10 a 50 nm); (B) polímero disperso no outro na forma de partículas de fases separadas, sistema bifásico (0,1 a 100 μm).....	15
Figura 6: Variação da energia livre de mistura para misturas binárias, (A) mistura imiscível, (B) mistura miscível e (C) mistura parcialmente miscível.....	17
Figura 7: Localização ideal dos copolímeros em bloco ou graftizados na interface entre as fases A e B.....	28
Figura 8: Representação da estrutura de uma blenda binária com uma fase amorfa homogênea e um componente parcialmente cristalizado.....	31
Figura 9: Exemplos de morfologia de acordo com o modo de segregação do componente amorfo. (1) segregação interlamelar, (2) segregação interesferulito, (3) segregação interfibrilar.....	32
Figura 10: Energia livre do embrião em função do número de segmentos incorporados.....	36
Figura 11: Modelo de uma superfície de nucleação e crescimento de um cristal de cadeia dobrada.....	40
Figura 12: Curva típica de DSC mostrando um pico de cristalização a frio (indicado pela seta) do PET.....	50
Figura 13: Curvas de DSC para a cristalização isotérmica do PET (temperaturas indicadas).....	52
Figura 14: Curva de Avrami para a cristalização isotérmica a frio do PET à 125°C. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.....	54
Figura 15: Representação esquemática da velocidade de cristalização global, K, em função da temperatura de cristalização.....	56
Figura 16: Representação esquemática das taxas de nucleação (A), cristalização (B) e crescimento (C) em função da temperatura.....	57
Figura 17: Curvas de DCS do PET para a cristalização não isotérmica por aquecimento do polímero vítreo. (Taxas de aquecimento indicadas).....	60
Figura 18: Curva de Ozawa para a cristalização não isotérmica a frio do PET à 120°C. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.....	61
Figura 19: Curva de Mo para a cristalização não isotérmica a frio do PET para $X_t = 20\%$. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.....	65
Figura 20: Unidades químicas repetitivas do PET, do PS e do SAN.....	68
Figura 21: Dimensões dos corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos.....	71
Figura 22: Isoterma de cristalização a frio do PET obtida a 110°C. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.....	76

Figura 23: Curva de Avrami para o PET cristalizado isotermicamente a frio a 110°C. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.....	77
Figura 24: Curva de Arrhenius para determinação da energia de ativação da cristalização isotérmica a frio do PET.....	78
Figura 25: Determinação da temperatura de fusão de equilíbrio do PET segundo método proposto por Hoffman e Weeks (1962).....	79
Figura 26: Curva de DSC para cristalização não isotérmica a frio do PET.....	79
Figura 27: Desenvolvimento da cristalinidade com a temperatura para a cristalização não isotérmica a frio da blenda PET99PS01 (taxa de aquecimento de 10°C/min).....	80
Figura 28: Exoterma de cristalização não isotérmica a frio do PET exemplificando a determinação da taxa de nucleação (N) através da inclinação da tangente do início da exoterma.....	81
Figura 29: Curva de Ozawa para cristalização não isotérmica a frio do PET em várias taxas de aquecimento para $T_c=120^\circ\text{C}$. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.....	83
Figura 30: Desenvolvimento da cristalinidade com o tempo para a cristalização não isotérmica a frio do PET (taxa de aquecimento de 10°C/min). Dados da autora a serem detalhados posteriormente.....	84
Figura 31: Curva do $\text{Log} [-\text{Ln} (1-X_t^*)]$ versus $\text{Log} t$ para a cristalização não isotérmica a frio do PET (taxa de aquecimento de 10°C/min). Dados da autora a serem detalhados posteriormente.....	85
Figura 32: Curva do Log da taxa versus $\text{Log} t$ para cristalização não isotérmica a frio do PET em várias taxas de aquecimento para $X_T=50\%$. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.....	85
Figura 33: Curva para determinação da energia de ativação da cristalização isotérmica a frio do PET de acordo com o método de Kissinger. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.....	86
Figura 34: Curva de Arrhenius para determinação da energia de ativação da cristalização não isotérmica a frio do PET. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.....	87
Figura 35: Curvas de DSC do PET, do PS e do SAN, obtidas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.....	89
Figura 36: Exotermas de DSC obtidas durante a cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN estudadas (composição e temperaturas de cristalização indicadas).....	94
Figura 37: Isotermas para o processo de cristalização isotérmico a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições e temperaturas de cristalização indicadas).....	95
Figura 38: Isotermas para o processo de cristalização isotérmico a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 (sobrepostas na escala de t).....	96
Figura 39: Efeito da temperatura de cristalização nos parâmetros $t_{0,01}$ e $t_{0,99}$ do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).....	96
Figura 40: Efeito da temperatura de cristalização nos parâmetros $t_{0,1}$, $t_{0,3}$ e $t_{0,5}$ do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).....	98
Figura 41: Efeito da temperatura de cristalização no intervalo de tempo (Δt) da cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.....	100
Figura 42: Efeito da temperatura de cristalização na taxa de cristalização ($C_{0,1}$) a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.....	100
Figura 43: Efeito da temperatura de cristalização na taxa de cristalização a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.....	102

Figura 44: Curvas de Avrami para cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas (composições e temperaturas de cristalização indicadas).....	106
Figura 45: Efeito da temperatura de cristalização na constante de velocidade K do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.....	107
Figura 46: Curvas de Arrhenius para determinação da energia de ativação da cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.....	108
Figura 47: Endotermas de fusão do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN cristalizadas isotermicamente a frio em diferentes temperaturas (composições e temperaturas de cristalização indicadas).....	112
Figura 48: Curvas de DSC para a cristalização não isotérmica a frio do PET obtidas em diferentes taxas de aquecimento (taxas indicadas).....	114
Figura 49: Curvas de DSC do PET e das blendas PET/PS (composições indicadas). Taxa de aquecimento: 10°C/min.....	115
Figura 50: Curvas de DSC do PET, e das blendas PET/SAN. (composições indicadas). Taxa de aquecimento: 10°C/min.....	116
Figura 51: Curvas de DMA: (A) PS, blenda PET99PS01 e PET; (B) PS, blenda PET85PS15 e PET; (C) PET, blendas PET99PS01, PET85PS15 e PET80PS20.....	118
Figura 52: Curvas de DMA: (A) SAN, blenda PET99SAN01 e PET; (B) SAN, blenda PET80SAN20 e PET; (C) PET, blendas PET99SAN01 e PET80SAN20.....	119
Figura 53: Picos de cristalização a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01. Taxa de aquecimento 10°C/min.....	120
Figura 54: Picos de cristalização a frio (A) PET, (B) PET99PS01. Taxas de aquecimento (em °C/min) indicadas.....	121
Figura 55: Efeito da taxa de aquecimento na taxa de nucleação do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).....	123
Figura 56: Variação da energia livre de Gibbs em função do número de segmentos incorporados para o PET, para as blendas PET/PS e PET/SAN e para uma amostra de PET com adição de um agente nucleante. AN: agente antinucleante; N: agente nucleante.....	124
Figura 57: Influência das taxas de aquecimento na T_g do PET, do PS e do SAN (composições indicadas).....	126
Figura 58: Influência das taxas de aquecimento na T_g do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.....	127
Figura 59: Influência do teor de PS na T_g do PET (nas composições que foram observadas duas T_g s apenas a T_g do PET utilizada).....	129
Figura 60: Influência das taxas de aquecimento na temperatura de cristalização a frio do PET (composições indicadas).....	131
Figura 61: Influência das taxas de aquecimento na faixa de temperatura $T_g - T_{ci}$ do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).....	132
Figura 62: Influência das taxas de aquecimento no intervalo de temperatura da cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).....	134
Figura 63: Influência das taxas de aquecimento na entalpia de cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).....	137

Figura 64: Influência das taxas de aquecimento no grau de cristalinidade desenvolvido durante o ensaio de DSC (X_{cc}) do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN cristalizados não isotermicamente a frio (composições indicadas).....	138
Figura 65: Influência das taxas de aquecimento na temperatura de fusão (T_m) do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN cristalizados não isotermicamente a frio (composições indicadas).....	139
Figura 66: Influência das taxas de aquecimento na entalpia de fusão do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN cristalizados não isotermicamente a frio (composições indicadas).....	142
Figura 67: Influência das taxas de aquecimento no grau de cristalinidade (X_c) do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN cristalizados não isotermicamente a frio (composições indicadas).....	143
Figura 68: Curvas “S” para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições e taxas de aquecimento indicadas).....	147
Figura 69: Curvas “S” para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 (taxa de aquecimento: $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).....	148
Figura 70: Efeito da taxa de aquecimento nos parâmetros $T_{0,01}$ e $T_{0,99}$ do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).....	148
Figura 71: Efeito da taxa de aquecimento nos parâmetros $T_{0,1}$, $T_{0,3}$ e $T_{0,5}$ do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).....	149
Figura 72: Curvas em “S” para cristalização não isotérmica do PET, mostrando o intervalo de temperatura (retas verticais) utilizado na construção das curvas de Ozawa.....	152
Figura 73: Curvas de Ozawa para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições e temperaturas indicadas).....	153
Figura 74: Efeito da temperatura de cristalização na constante de velocidade $K_{(T)}$ para o PET e para as blendas PET/PS e PET/SAN durante o processo de cristalização em condições não isotérmicas (composições indicadas).....	156
Figura 75: Efeito da temperatura de cristalização na constante de velocidade Z para o PET e para as blendas PET99PS01 e PET99SAN01 durante o processo de cristalização em condições não isotérmicas.....	157
Figura 76: Efeito da temperatura de cristalização no expoente de Ozawa, m, para o PET e para as blendas PET/PS e PET/SAN durante o processo de cristalização em condições não isotérmicas (composições indicadas).....	160
Figura 77: Desenvolvimento da cristalinidade com o tempo para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 (taxas de aquecimento indicadas).....	164
Figura 78: Efeito da taxa de aquecimento no parâmetro $t'_{0,5}$ do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01. O gráfico situado no lado direito corresponde a uma ampliação do gráfico situado no lado esquerdo.....	164
Figura 79: Efeito da taxa de aquecimento na taxa de cristalização não isotérmica do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.....	165
Figura 80: Curvas do $\text{Log} [-\text{Ln} (1-X_t')]$ versus $\text{Log} t$ para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 (taxas de aquecimento indicadas).....	166
Figura 81: Efeito das taxas de aquecimento na constante de velocidade $K'_{(T)}$ para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.....	168

Figura 82: Curvas do Log da taxa versus Log t para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 em diferentes faixas de cristalinidade (faixas de cristalinidade indicadas).....	170
Figura 83: Variação de $F_{(T)}$ com o grau de conversão para o PET e para as blendas PET99PS01 e PET99SAN01.....	170
Figura 84: Curvas para o desenvolvimento da cristalinidade com o tempo para o PET obtidas em diferentes taxas de aquecimento (taxas indicadas). Reta horizontal ilustra faixa de cristalinidade para a análise cinética de acordo com a teoria de Mo.....	171
Figura 85: Curvas para determinação da energia de ativação da cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01, segundo abordagem de Arrhenius.....	175
Figura 86: Curvas para determinação da energia de ativação da cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01, segundo abordagem de Kissinger.....	175
Figura 87: Curva de DSC da blenda PET99PS01 submetida ao processo de cristalização não isotérmica a frio e cristalização a partir do melt.....	180
Figura 88: Curva de DSC da blenda PET99PS01 submetida ao processo de cristalização não isotérmica a frio e cristalização a partir do melt.....	180
Figura 89: Esquema ilustrando prováveis processos ocorridos nas blendas PET/PS e PET/SAN durante tratamento térmico das curvas de DSC mostradas na Figuras 95 e 96. A: blenda amorfa com as cadeias dos polímeros PET e PS (ou SAN) misturadas. B: Fase cristalina PET com segregação da fase amorfa PS (ou SAN). C: Esferulito de PET com segregação de moléculas amorfas de PS (ou de SAN). D: Coalescência das fases PET e PS (ou SAN) em diferentes locais.....	181
Figura 90: MEV da blenda PET99PS01 (amorfa) (Barra de escala: A = 10 μ m, B = 5 μ m).....	185
Figura 91: MEV da blenda PET85PS15 (amorfa) (Barra de escala: A = 5 μ m, B = escala 10 μ m, C = 5 μ m).....	185
Figura 92: MEV da blenda PET85PS15 cristalizada a frio (Barra de escala: A = 10 μ m, B = 5 μ m).....	186
Figura 93: MEV da blenda PET85SAN15 (amorfa) (Barra de escala: A = 5 μ m, B: 2 μ m).....	186
Figura 94: (A) MO do PET amorfo. (B) MO do PET cristalizado a 150°C (aumento de 200x).....	189
Figura 95: (A) MO da blenda PET99PS01 amorfa (aumento de 50x). (B) MO da blenda PET99PS01 cristalizada a 140°C (aumento de 50x). (C) MO da blenda PET99PS01 após cristalização total (aumento de 100x).....	189
Figura 96: (A) MO da blenda PET85PS15 cristalizada a 140°C (aumento de 50x). (B) MO da blenda PET85PS15 após cristalização total (aumento de 100x).....	190
Figura 97: (A) MO da blenda PET99SAN01 após cristalização total (aumento de 50x). (B) MO da blenda PET99SAN01 após cristalização total (aumento de 100x).....	190
Figura 98: Difratogramas de raios-X do PET e da blenda PET99PS01.....	191
Figura 99: Propriedades mecânicas do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01, amostras como injetadas (estado amorfo). (A) Resistência à tração (MPa). (B) Deformação máxima (%). (C) Módulo elástico (MPa).....	192
Figura 100: Propriedades mecânicas do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01, amostradas cristalizadas a frio. (A) Resistência à tração (MPa). (B) Deformação máxima (%). (C) Módulo elástico (MPa).....	193

Lista de Tabelas

Tabela 1: Expressões para os termos de dissipação de energia em blendas binárias com um polímero cristalizável e um polímero não-cristalizável formando domínios dispersos.....	48
Tabela 2: Valores do expoente de Avrami para vários tipos de nucleação e crescimento.....	54
Tabela 3: Temperaturas características dos polímeros utilizados.....	68
Tabela 4: Blendas obtidas e suas correspondentes nomenclaturas.....	69
Tabela 5: Composições das amostras submetidas aos ensaios mecânicos e suas respectivas nomenclaturas.....	72
Tabela 6: Valores dos parâmetros $t_{0,01}$ e $t_{0,99}$ para a cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN obtidos em diferentes temperaturas de cristalização.....	97
Tabela 7: Valores dos parâmetros $t_{0,1}$, $t_{0,3}$ e $t_{0,5}$ para a cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN obtidos em diferentes temperaturas de cristalização.....	99
Tabela 8: Parâmetros de Avrami para a cristalização primária isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN.....	107
Tabela 9: Temperatura de fusão de equilíbrio (T_m^0), entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c) do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN cristalizadas isotermicamente a frio. Dados obtidos a partir das curvas mostradas na Figura 47.....	113
Tabela 10: Temperaturas e calores associados com os processos de cristalização a frio e fusão do PET e das blendas PET/PS e PETSAN. (Taxa de aquecimento 10°C/min).....	116
Tabela 11: Valores dos parâmetros $T_{0,01}$, $T_{0,99}$ e β para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN obtidos em diferentes taxas de cristalização.....	150
Tabela 12: Valores dos parâmetros $T_{0,1}$, $T_{0,3}$ e $T_{0,5}$ para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN obtidos em diferentes taxas de cristalização.....	151
Tabela 13: Parâmetros de Ozawa para o PET e para as blendas PET/PS e PET/SAN obtidos em condições não isotérmicas.....	161
Tabela 14: Parâmetros cinéticos para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN determinadas pelas equações Avrami-Ozawa. Parâmetros determinados para um grau de conversão de 10%.....	168
Tabela 15: Parâmetros do Mo em diferentes graus de cristalinidade para cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN.....	171
Tabela 16: Energia de ativação para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01, calculada de acordo com as abordagens de Arrhenius e Kissinger, respectivamente.....	175

Resumo

Título: Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN

Autora: Renate Maria Ramos Wellen

Orientador: Marcelo Silveira Rabello

Palavras chave: cristalização a frio, blendas, PET, PS, SAN.

A cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno) (PET) e de suas blendas com poliestireno (PS) ou com o copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN) foi estudada utilizando calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise dinâmico mecânica (DMA). Os parâmetros cinéticos da cristalização isotérmica do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN foram determinados através da teoria de Avrami, enquanto que as teorias de Ozawa e de Mo foram empregadas no estudo da cinética de cristalização não isotérmica. A morfologia do PET e de suas blendas com PS ou com SAN foi analisada por microscopia óptica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As blendas PET/PS e PET/SAN formam misturas bifásicas, como confirmado por MEV e por DMA, onde duas fases distintas e duas T_g s foram observadas. Por outro lado, a determinação da temperatura de fusão de equilíbrio (T_m^o) do PET por DSC indicou uma diminuição neste parâmetro com a presença do PS ou do SAN, sugerindo que uma solubilidade limitada do PS no PET como também do SAN no PET deve ocorrer.

A presença de um componente não cristalizável como o PS ou o SAN, parcialmente solúvel em uma fase cristalizável como o PET, reduz a habilidade de cristalização. Isto foi observado nas análises de DSC através de um deslocamento dos picos de cristalização a frio do PET para temperaturas mais elevadas e por uma redução na velocidade de cristalização a frio.

Um mecanismo de cristalização a frio em dois estágios foi observado através das teorias cinéticas. As constantes de velocidade K , $K_{(T)}$ e $K'_{(T)}$ calculadas através das teorias de Avrami, Ozawa e Mo, respectivamente, diminuíram significativamente com a presença tanto do PS como do SAN.

Nas blendas PET/PS e PET/SAN a presença de apenas 1% em massa de PS ou de SAN retardou significativamente a cristalização do PET, em magnitude semelhante ao que ocorreu quando concentrações mais elevadas foram utilizadas. Este comportamento é de grande importância industrial já que em baixa concentração de PS ou de SAN as propriedades mecânicas do PET não são afetadas, como também mostrado neste trabalho.

Picos duplos na região de cristalização a frio foram observados nas curvas de DSC das blendas PET/PS e PET/SAN, como resultado de um processo de cristalização em dois estágios. A existência de moléculas com diferentes graus de cristalizabilidade pode também ter contribuído para este comportamento de cristalização.

Abstract

Title: Cold crystallization of PET and its blends with PS or SAN

Author: Renate Maria Ramos Wellen

Supervisor: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello

Keys words: cold crystallization, blends, PET, PS, SAN.

The cold crystallization of PET and the blends with polystyrene (PS) or styrene-_{co}-acrylonitrile (SAN) was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical thermal analysis (DMA). Kinetics parameters of isothermal crystallization of PET and blends PET/PS and PET/SAN were determined by Avrami theory, while Ozawa and Mo theories were used to non isothermal crystallization. Morphology of PET and blends were analyzed by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM).

PET/PS and PET/SAN blends form separate phases, as confirmed by DMA and SEM, showing distinct phases and two glass transition temperatures. On the other hand, the determination of the equilibrium melting temperature (T_m^0) of PET indicated that this parameter decreased when PS or SAN were added, suggesting that a limited solubility shall exist.

The presence of non crystallizable molecules like polystyrene or poly (styrene-_{co}-acrylonitrile), partially soluble in the PET crystallizable phase, reduces the driving force for crystallization. In the current study this effect was observed as a shift of the cold crystallization DSC peaks to higher temperatures and also by a reduction in the rate of cold crystallization.

Crystallization occurring in two stages was observed by kinetics theories. The rate constants K , $K_{(T)}$ and $K'_{(T)}$, determined by Avrami, Ozawa and Mo approaches, respectively, decreased significantly when PS or SAN were present.

The blends containing only 1 wt% of PS or SAN had the same magnitude of reduction in the crystallization rate as the blends with higher PS and SAN contents. This behaviour has a high practical significance since in low concentrations of PS or SAN the mechanical properties of PET are not affected, as also shown in this study.

Cold crystallization double peaks were observed in DSC scans of PET/PS and PET/SAN blends, due two stages crystallization. The existence of different molecule species with different crystallinity degrees, might also have contributed to the crystallization behaviour.

Capítulo 1: Introdução

A busca contínua do ser humano por novas alternativas tecnológicas que lhe proporcionem maior conforto e prazer como também a incessante necessidade de romper as barreiras do conhecimento, tem levado ao desenvolvimento de materiais com propriedades cada vez mais específicas. Neste âmbito a ciência dos materiais apresenta cada vez maior importância na produção de novos materiais como também na modificação de materiais já existentes no intuito de adequá-los às novas necessidades.

A síntese de novos polímeros cada um com suas propriedades inerentes foi a força motriz dos pesquisadores em ciências dos polímeros nas décadas passadas. Atualmente, a mistura de dois ou mais polímeros, formando uma blenda polimérica, tem atraído mais atenção do que a síntese de polímeros no desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Isto se deve principalmente à possibilidade de obter materiais com propriedades diferentes e em muitos casos melhores que as dos polímeros puros, sem o investimento em novas rotas de síntese de polímeros (Utracki et al., 1990; Lee et al., 1994; Folkes et al., 1995; Bruggeman et al., 1999; Liu et al., 2005).

Blenda polimérica é uma mistura de polímeros ou copolímeros, cujas propriedades físico-químicas são diferentes daquelas apresentadas pelos seus componentes individualmente. As propriedades de uma blenda são determinadas pela miscibilidade dos componentes e pelo comportamento de fases (Olabisi et al., 1979). Em alguns casos as propriedades de uma blenda são intermediárias às dos seus componentes, entretanto, as blendas mais interessantes são aquelas em que há um efeito sinérgico, tal que as propriedades da blenda sejam superiores, às dos componentes puros. Portanto, a preparação de blendas poliméricas constitui-se em uma alternativa mais rápida e economicamente mais viável, em relação as pesquisas de novas rotas de síntese e a construção de plantas para sintetizá-lo. Além disso, as várias combinações possíveis envolvendo estrutura-propriedade-composição permitem uma grande versatilidade na preparação das blendas poliméricas (Paul et al., 1978;

Utracki, 1992; Pó et al., 1996; Yoshikai et al., 1996-A e 1996-B; Yoon et al., 1998; Hale et al., 1999; Verfaillie et al., 1999; Pang et al., 2000; Bedia et al., 2001; Oyama et al., 2004).

Misturar dois ou mais polímeros envolve uma entropia combinatorial muito pequena, quando comparada com sistemas de baixa massa molar. Devido a isto, blendas poliméricas são na sua maioria imiscíveis. Blendas imiscíveis tendem a separar fases formando misturas heterogêneas. Em blendas miscíveis existem interações específicas entre grupos das cadeias dos diferentes polímeros. Estas interações são responsáveis por uma entalpia negativa de mistura. Isto compensa a pequena entropia envolvida diminuindo a energia livre de Gibbs e provocando uma estabilização termodinâmica no sistema polimérico (Han et al., 1985; Silvestre et al., 1996; Limanovich et al., 2002). Do ponto de vista termodinâmico, cada polímero apresenta algum nível de solubilidade em um outro polímero, porém a magnitude deste valor na maioria dos casos é muito baixa (Olabisi et al., 1979; Utracki 1990).

Nesta tese o termo miscível será usado para descrever blendas de dois ou mais componentes que possuem uma única fase, ao contrário das imiscíveis. O termo compatível será usado em blendas poliméricas atrativas comercialmente por possuírem algumas propriedades físicas melhores que a dos seus constituintes, podendo apresentar mais de uma fase.

Blendas de PET/PS e PET/SAN sendo o PET o principal componente da blenda foram produzidas neste trabalho por mistura mecânica. As blendas PET/PS (McKay et al., 1991; Maa et al., 1993, Lee et al., 2000; Díaz et al., 2007) e PET/SAN (Cook et al., 1996; Hale et al., 1999; Oyama et al., 2004) foram reportadas como bifásicas, com suas propriedades dependendo do tamanho, da forma, da orientação e perfeição dos cristalitos, como também do grau de cristalinidade do PET.

O poli (tereftalato de etileno) (PET) é atualmente um dos mais importantes plásticos de engenharia, podendo ser empregado na fabricação de uma grande variedade de produtos de embalagens para envase de refrigerantes, águas, sucos e óleos comestíveis; além de uma vasta gama de artigos injetados, termoformados e extrusados. A crescente participação do PET no mercado de termoplásticos deve-se principalmente ao excelente balanço de propriedades mecânicas, térmicas e de barreira, aliadas a um custo relativamente baixo da matéria-prima (Pó et al., 1996; Rodriguez et al., 2000; Liu et al., 2004; Viana et al., 2004; Hu et al., 2005). O consumo desta resina para a fabricação de embalagens sopradas e artigos termoformados está em contínuo crescimento, principalmente por causa da constante substituição de embalagens de vidro e de folhas de flandres por garrafas de PET. Entretanto, as indústrias de garrafas sopradas e de produtos termoformados de PET vêm atravessando um problema durante o

processamento das garrafas (ou chapas) que é a ocorrência de cristalização a frio do PET (Fann et al., 1998). A cristalização a frio ocorre quando temperaturas inadequadas são utilizadas e/ou se o *grade* de PET possui alta tendência para cristalização. Esse fenômeno ocorre acima da T_g , quando as moléculas do PET adquirem mobilidade suficiente para se rearranjarem em uma estrutura cristalina. Durante a análise térmica por DSC a cristalização a frio é observada como um pico exotérmico entre a T_g e a T_m do PET (Collier et al., 1966; Belena et al., 1988; Varma et al., 1998; Baltá-Calleja et al., 2000; Zhao et al., 2002; Zhang et al., 2003; Zhang et al., 2004).

Apesar da importância tecnológica da cristalização a frio, a literatura científica dedicou relativamente pouca atenção a esse efeito no PET. Wellen et al. (2005-A, 2005-B) analisaram a cinética de cristalização a frio de chapas extrusadas de PET, observando que a velocidade de cristalização é fortemente dependente da temperatura e o comportamento mecânico do material é afetado pela estrutura cristalina obtida.

A necessidade de se deslocar a temperatura de cristalização a frio do PET para valores mais elevados e controlar a sua cinética de cristalização é um aspecto de grande importância tecnológica, pois reflete na redução do refugo industrial em fábricas de garrafas e de produtos termoformados. Embora algumas estratégias para se alcançar esse objetivo tenham sido tentadas, estas envolveram a incorporação de comonômeros não cristalizáveis na estrutura molecular do PET (Pó et al., 1996; Fann et al., 1998; Li et al., 1999; Kint et al., 2002). Embora viável, esta é uma solução complexa e pouco versátil comparativamente com a mistura mecânica de polímeros, uma vez que envolve alteração nas condições de polimerização.

Tendo conhecimento que essa cristalização prematura do PET é bastante danosa para a indústria já que resulta na inutilização dos artigos de PET e contribui com o aumento do refugo industrial, o objetivo global deste trabalho é viabilizar procedimentos simples e eficazes para o processamento das garrafas e chapas de PET, que possibilitem uma considerável diminuição na quantidade dos refugos de PET, sem afetar suas outras características como propriedades óticas e mecânicas e, assim, representem grandes atrativos para a indústria de transformação.

A abordagem utilizada no presente trabalho foi a adição do poliestireno (PS) ou do copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN) ao PET, com o propósito de deslocar a temperatura de cristalização a frio do PET para valores mais elevados. O PS e o SAN foram escolhidos por serem polímeros não cristalizáveis, transparentes, que apresentam um baixo custo e boa processabilidade. O PS e o SAN são muito utilizados em embalagens, principalmente em

recipientes para a indústria alimentícia, descartáveis e outros utensílios domésticos (Massebeuf et al., 2003; Oyamav et al., 2004; Ruckdäschel et al., 2006).

A adição do PS ou do SAN deve influenciar no mecanismo e cinética de cristalização a frio do PET, pois representam impurezas que podem perturbar a capacidade de ordenação cristalina do PET (Keith et al., 1964-A e 1964-B; Makarewicz et al., 1979; Yu et al., 1986; Verfaillie et al., 1999; Tankhiwale et al., 2002). Entretanto, o grau de interferência que o PS ou o SAN podem provocar depende de fatores como a miscibilidade com o PET e condições de cristalização. Desta forma, um controle racional das propriedades só é possível através do estudo da cinética de cristalização e das características morfológicas do material. O presente trabalho investiga o efeito da adição do PS ou do SAN no fenômeno da cristalização a frio no PET, com ênfase na cinética de cristalização e nas temperaturas de transições térmicas.

O processo de cristalização a frio em condições isotérmicas e não isotérmicas do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN foi acompanhado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e os parâmetros cinéticos da cristalização foram analisados utilizando-se as abordagens de Avrami (Avrami, 1939, 1940, 1941), Ozawa (Ozawa, 1950) e Mo (Liu et al., 1997). Também por meio de ensaios de DSC as temperaturas características das blendas foram determinadas. O estudo da miscibilidade das blendas foi efetuado por análise dinâmico mecânica (DMA). A morfologia das blendas foi observada por microscopia ótica (MO) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Também foi avaliado o efeito da adição do PS e do SAN nas propriedades mecânicas do PET.

A descrição desta tese foi estruturada em 6 capítulos e os Anexos. O capítulo 1 apresenta a introdução, capítulo 2 a revisão da literatura, capítulo 3 a parte experimental, capítulo 4 os resultados e discussão, capítulo 5 as conclusões e o capítulo 6 as referências utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Nos anexos consta uma descrição sobre termodinâmica das soluções; algumas abordagens encontradas na literatura a respeito da origem de picos duplos na cristalização e na fusão são expostas; são também mostrados alguns gráficos para a cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN.

Capítulo 2: Revisão da Literatura

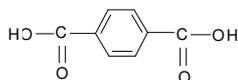
2.1. Introdução

Este capítulo apresenta uma fundamentação teórica para o entendimento das abordagens desenvolvidas neste trabalho. Inicialmente explana sobre as propriedades e aplicações gerais do PET, como também os mecanismos envolvidos durante o desenvolvimento da sua estrutura cristalina. Em seguida delinea sobre blendas poliméricas onde tópicos importantes como: miscibilidade, coalescência, compatibilização e morfologia destes sistemas poliméricos são discutidos. Uma descrição da transição de fases de polímeros e de blendas poliméricas é também apresentada, onde os mecanismos sobre os processos de nucleação e crescimento cristalino são debatidos. Por fim discorre sobre a cristalização de polímeros e blendas em condições isotérmicas e não isotérmicas, e expõe os modelos teóricos utilizados na análise dos parâmetros cinéticos.

2.2. O Poli (tereftalato de etileno) PET

O PET foi desenvolvido em 1941 pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson. É um polímero obtido pela reação de policondensação no estado fundido em duas etapas, a partir do ácido tereftálico e do etileno glicol¹. O PET apresenta uma unidade química repetitiva

¹ Ácido tereftálico (segmento rígido):



Etileno glicol (segmento flexível): $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

composta de grupos aromáticos, que formam o segmento rígido, e grupos alifáticos que é a estrutura flexível, como ilustrado na Figura 1.

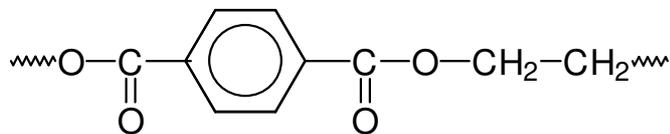


Figura 1: Unidade repetitiva do PET.

Embora a regularidade e a polaridade da molécula favoreçam a estruturação cristalina, os grupos aromáticos são volumosos e, com baixa mobilidade, tornam lento o processo de cristalização. Em outras palavras, embora o PET seja um polímero inerentemente cristalizável, possui baixa velocidade de cristalização. Assim, de acordo com as condições de resfriamento a partir do estado fundido durante o processamento, o produto pode ser obtido no estado amorfo (com pouca ou nenhuma cristalinidade) ou no estado semicristalino.

O PET é um poliéster termoplástico e tem como características leveza, resistência térmica e química, bom desempenho mecânico, propriedades de barreira e transparência, aliados a um custo relativamente baixo. Assim, o PET apresenta as características ideais para a fabricação de uma grande variedade de produtos de embalagens em setores como refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis, medicamentos, produtos de higiene e limpeza, destilados, isotônicos, entre vários outros. O PET é largamente usado também em produtos termoformados, chapas, fibras e artigos injetados.

O consumo de PET para fabricação de embalagens sopradas encontra-se em constante crescimento, principalmente na crescente substituição de embalagens de vidro e de folha de flandres por garrafas de PET. As principais vantagens dessa substituição é uma melhor relação custo/benefício para a indústria e propriedades mais atrativas para o consumidor final, incluindo leveza e resistência mecânica. Do ponto de vista industrial, as embalagens de PET obtidas por injeção-sopro caracterizam-se por excelente processabilidade, atingindo-se patamares de milhares de garrafas por hora de produção. Além disso, as temperaturas envolvidas são bem inferiores às praticadas na fabricação de garrafas de vidro.

Visando ampliar o campo de utilização do PET como também obter melhoras nas propriedades finais dos artigos à base deste polímero, pesquisas vêm sendo realizadas focando diferentes aspectos do seu comportamento, entre os quais se pode citar: diferentes processos de polimerização (McKay 1991; Al Ghatta et al., 1997; Samant et al., 1999; Rodriguez et al.,

2000; Duh 2002), processos de degradação (Duvall 1995; Tate et al., 1996; Du et al., 2006), aumento da massa molar através do processo de extensão de cadeia (Bikiaris et al., 1996-A e 1996-B; Loontjens et al., 1997; Haralabakopoulos et al., 1999), influência de tratamentos térmicos na estrutura morfológica (Yeh et al., 1967; Fischer et al., 1976; Fakirov et al., 1977; Imai et al., 1992; Zhang et al., 1998; Zhao et al., 2002), hidrólise (Ballara et al., 1989; Mancini et al., 2002; Yoshioka et al., 2004), modificação da estrutura molecular através da copolimerização (Ignatov et al., 1995; Kenwright et al., 1999), propriedades de transporte (Bove et al., 1994), propriedades mecânicas (Abu-Isa et al., 1996; Bedia et al., 2001; Viana et al., 2004), propriedades de barreira (Hu et al., 2006; Hu et al., 2005-A e 2005-B), e misturas com outros polímeros (Nadkarni et al., 1992; Fox et al., 1997; Papadopoulou et al., 1997; Gestoso et al., 2003).

Devido às pressões econômicas e à necessidade de avanços tecnológicos, atualmente muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento de PET com propriedades exclusivas conseguidas através do processo de mistura polimérica. Esse processo é bastante atrativo pela possibilidade de obter materiais de alto desempenho economicamente viáveis. A seção 2.3 apresenta uma detalhada discussão sobre diversos aspectos que envolvem o processo de mistura de polímeros.

2.2.1. Estrutura cristalina do PET

A cristalização térmica do PET ocorre quando o polímero no estado amorfo é aquecido até uma temperatura superior à sua T_g , ou quando em seu estado fundido “melt”, é lentamente resfriado abaixo do seu ponto de fusão (T_m). Durante a cristalização sob a ação da temperatura, cristais fibrilares ou lamelares são desenvolvidos, apresentando tamanhos e arranjos, que dependem das condições de cristalização. Estruturas do tipo feixe podem originar-se, as quais se transformam em esferulitos. Como o nome sugere, esferulitos são estruturas cristalinas com forma esferoidal. Na realidade os esferulitos são realmente esféricos somente no início da cristalização, pois no decorrer desta, eles encontram-se uns com os outros assumindo diferentes formas nas interfaces (Billmeyer, 1984).

Os esferulitos são obtidos sob condições reais de processamento em praticamente todas as classes de polímeros cristalizáveis, apresentando orientação cristalográfica preferencial e textura coordenada (harmonizada). A formação de estruturas esferulíticas é

observada em praticamente todas as classes de polímeros, exemplos de polímeros que apresentam o desenvolvimento dessas estruturas são: PE (Keith et al., 1996), PEO (Dreezen et al., 1999), PEEK (Jonas et al., 1991), PET (Belena et al., 1988; Kubo et al., 1998; Tan et al., 2000; Lu et al., 2000; De Cupere et al., 2002), PVF₂ (Keith et al., 1996), PP (Padden et al., 1959; Campbell et al., 1980; Norton et al., 1985; Rabello 1996). Esferulitos também foram observados em blendas, como é o caso das blendas PET/PC (Reinsch et al., 1996), PS/PPO (Cimmino et al., 1993), PET/PBT (Avramova, 1995). A grande importância prática dos esferulitos é que suas características, como tamanho e textura afetam fortemente as propriedades mecânicas dos polímeros.

O mecanismo preciso de como ocorre a formação dos esferulitos no PET vai depender primeiramente de como ocorreu a sua nucleação. Uma progressão típica do seu desenvolvimento está mostrada na Figura 2, começando com uma fibra, evoluindo para um embrião na forma de feixe e em seguida atingindo a forma esférica. Porém, isso só é obtido em condições termoestáticas, até ocorrer a colisão entre esferulitos vizinhos, quando então eles tornam-se poliédricos (Basset, 1981).

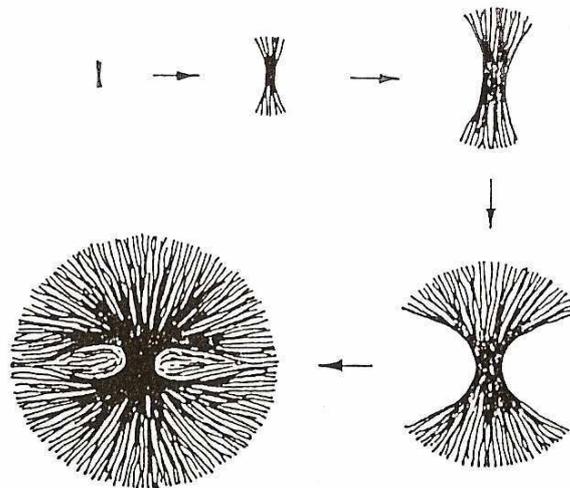


Figura 2: Mecanismo de progressão de um esferulito.
Fonte: Basset, 1981. p. 19.

A formação da estrutura esferulítica ocorre através de três estágios:

- a. Nucleação: a nucleação designa um processo pelo qual, uma nova fase é iniciada dentro de uma pré-existente. Os núcleos, como unidades estruturais da nova fase podem já estar presentes no início da transformação, atuando como centro de crescimento no instante zero. Este processo é denominado de nucleação instantânea ou nucleação heterogênea e

está ligado à presença de heterogeneidades que asseguram a estabilidade térmica dos embriões cristalinos adsorvidos nas suas reentrâncias. Estes embriões persistem em equilíbrio a temperaturas acima do ponto de fusão do sistema. Os embriões podem surgir esporadicamente no seio da fase amorfa e, nesse caso, a sua formação pode estar relacionada com a presença de heterogeneidades com afinidade com a fase cristalina que, reduzindo a energia interfacial, induzem a nucleação. Esta situação pode ser designada por nucleação pseudo-homogênea. Uma forma mais rara de nucleação, designada por nucleação homogênea, ocorre quando os núcleos cristalinos se formam por agregação espontânea de cadeias do polímero, como resultado de flutuações térmicas (Hoffman et al., 1961).

- b. Crescimento ou cristalização primária: a fase de cristalização primária é caracterizada por um acréscimo das dimensões do núcleo em cada direção, por unidade de tempo. O crescimento é retardado à medida que os núcleos encontram regiões já cristalizadas e finalmente cessa quando toda a massa disponível está transformada (fim da cristalização primária) (Bikiaris et al., 1981).
- c. Cristalização secundária: a fase de cristalização secundária ocorre no final da cristalização pela colisão entre os esferulitos nos últimos estágios do crescimento cristalino ou por posterior perfeição ou reorganização de macromoléculas nas regiões intra e interesferulíticas, produzindo um aumento na cristalinidade e na espessura das lamelas cristalinas já formadas, a qual pode em alguns casos ser muito relevante. A ocorrência de cristalização secundária tem sido observada em diversos polímeros, copolímeros e blendas poliméricas. Exemplos de sistemas poliméricos que apresentaram cristalização secundária são: PE (Lorenzo et al., 2003), PP (Calvert et al., 1984), PET (Bove et al., 1996; Bikiaris et al., 1998; Lu et al., 2001), iPS (Liu et al., 2001; Liu 2003), PBN (Papageorgiou et al., 2001), PEEK (Jonas et al., 1991), PEDEK_mK (Liu et al., 1998), PTT (Srimoan et al., 2004), PEO (Kong et al., 2001), PET-co-CT (Orta et al., 2003), PET/PC (Molinuevo et al., 1998), PET/PEI (Hwang et al., 1997), PET/PVF₂ (Rahman et al., 2002), PPDO/PEG (Zheng et al., 2005), PEO/PES (Dreezen et al., 1999).

A seção 2.4 do presente capítulo apresenta uma descrição detalhada dos mecanismos de nucleação e crescimento cristalino, como também mostra as equações relacionadas com estes mecanismos.

2.2.2. Estrutura lamelar esferulítica do PET

Estudos de microscopia eletrônica evidenciam que esferulitos apresentam uma estrutura lamelar para quase todos os polímeros. A expansão da cristalização ocorre pelo crescimento individual das lamelas. O crescimento pode ser originado através de deslocamentos helicoidais nos núcleos ou por crescimento em espiral originados em cristais defeituosos fora dos esferulitos. Quando dois esferulitos encontram-se durante a cristalização, as lamelas de ambos estendem-se até a camada (limite) de material não cristalizado disponível. Isto resulta em uma camada comum, a qual mantém o material unido. Evidências que estruturas lamelares persistem em todo o corpo dos esferulitos e que as lamelas são elementos estruturais básicos da maioria dos sólidos poliméricos, são fornecidas por exames das superfícies de fratura através do microscópio eletrônico (Billmeyer, 1984).

As lamelas poliméricas podem apresentar uma geometria altamente regular, assemelhando-se a cristais únicos. As geometrias observadas dependem do retículo cristalino, da forma de cristalização e de fatores cinéticos (Woodward, 1995).

A análise experimental da cristalização térmica de filmes amorfo de PET através da técnica de espalhamento de luz em baixo ângulo mostrou que a nucleação se inicia, seguida por estruturas tipo bastão, que se transformam em estruturas tipo feixe-de-trigo e, finalmente, em esferulitos. Os esferulitos de estrutura lamelar podem ser considerados como um arranjo mais ou menos ordenado de cristalitos embebidos em uma matriz amorfa (Collier et al., 1966; Yeh et al., 1967). Os cristalitos representam regiões altamente ordenadas de cadeias paralelas, na sua maioria dobradas para frente e para trás (Van Antwerpen, 1972) como mostrado na Figura 3. Nota-se que o esferulito é composto de camadas sobrepostas de lamelas, em planos paralelos à direção radial. As cadeias moleculares no interior de cada lamela estão situadas de forma quase perpendicular ao plano da lamela. Uma característica morfológica básica de polímeros cristalinos é a ocorrência de cadeias dobradas (Geil, 1963). Os esferulitos do PET são formados do mesmo modo que em outros sistemas poliméricos, que reconhecidamente desenvolvem lamelas com cadeias dobradas (Keller, 1955; Keller et al., 1955).

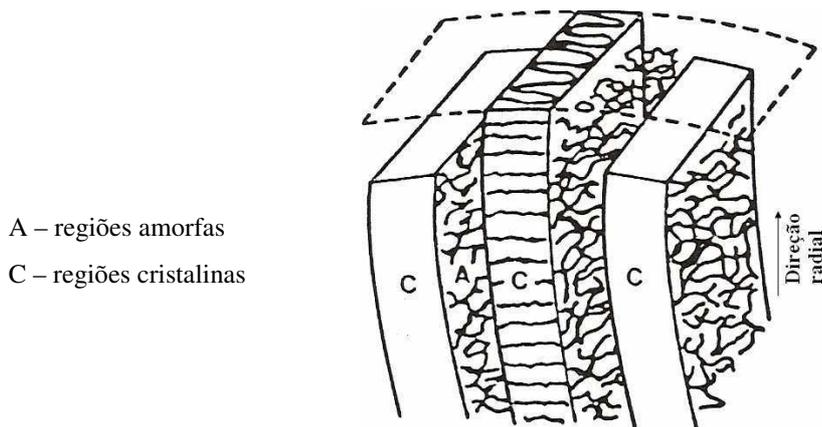


Figura 3: Representação genérica de uma estrutura esferulítica².
 Fonte: Silva, 1991. p. 9.

2.2.3. Taxa de crescimento dos esferulitos

A taxa de crescimento linear de um cristal é a taxa de avanço macroscópico da frente do cristal em uma direção. Medidas das taxas de crescimento linear (G) dos esferulitos são geralmente conduzidas em condições isotérmicas, monitorando o crescimento dos raios dos esferulitos (r) como uma função do tempo (t), até que a solidificação esteja terminada pela colisão dos esferulitos vizinhos. Com apenas poucas exceções, como na presença de altos níveis de segregação de espécies não-cristalizáveis (Keith et al., 1964-A e 1964-B; Saito et al., 1988; Zheng et al., 2000), em uma temperatura fixa a curva de (r) vs. (t) é linear e a inclinação dá o valor de G numa temperatura selecionada para a medida, de acordo com a Equação 1:

$$G = \frac{dr}{dt} \quad \text{Equação 1}$$

Quando a nucleação é lenta e o crescimento rápido, o resultado é uma pequena quantidade de esferulitos com grande tamanho, enquanto que uma rápida nucleação irá conduzir a profusão de esferulitos que terão crescimento limitado. Quando possível, o controle no tamanho dos esferulitos é conseguido variando-se a taxa de nucleação. Isto é possível porque, em polímeros, quase sempre a nucleação ocorre de forma heterogênea, ou seja, é iniciada através de partículas não-poliméricas, que atuam como núcleos de cristalização.

² As regiões amorfas inter e intraesferulíticas podem ser originadas por: defeitos pontuais, como vazios e átomos intersticiais; finais de cadeia, pois diferem quimicamente do resto da cadeia; deslocamentos helicoidais e deslocamentos nos lados; defeitos relacionados com a desordem das cadeias, incluindo dobras e mudanças de alinhamento (Billmeyer, 1984).

Os domínios esferulíticos estão usualmente na faixa entre 5-100 μm de diâmetro, tornando-se menores a baixas temperaturas de cristalização. Através de análises no microscópio ótico é possível observar a textura dos esferulitos a qual é fortemente dependente de T_c , aparecendo grosseira quando é formada a altas temperaturas, mas bem fina quando é formada a baixas temperaturas. Um comportamento similar numa dada T_c é também observado quando a massa molar do polímero é variada (Baer, 1991).

Uma explicação para o mecanismo de crescimento esferulítico que é também observado sob determinadas condições para materiais de baixa massa molar, foi sugerida por Keith et al., (1964-A e 1964-B). Eles consideraram que moléculas com vários graus de cristalizabilidade, contendo defeitos como ramificações, finais de cadeia, material atático e unidades de comonômero constituem zonas rejeitadas pelo cristal em crescimento. Esse material amorfo, o qual foi denominado por eles de impurezas, podem já estar presente no material (originado durante a síntese) ou podem ser posteriormente adicionados. Essas impurezas podem segregar para regiões inter ou intralamelares e a forma como ocorre o processo de segregação terá forte influência na taxa de crescimento cristalino, como também na morfologia (textura) final do polímero.

Lee (1998) analisou o efeito da adição de impurezas durante a cristalização do PP. Ele verificou que as impurezas não-cristalizáveis causam a formação de um gradiente de concentração próximo ao esferulito em crescimento. Durante os estágios iniciais da cristalização o esferulito (r) cresce linearmente com o tempo (t), ou seja, $r \propto t$, porém com o progresso da cristalização a taxa de crescimento cristalino diminui e r torna-se proporcional a raiz quadrada do tempo, ou seja, $r \propto t^{1/2}$. Isto significa dizer que a taxa de crescimento esferulítico muda de $G \propto t^0$, para $G \propto t^{-1/2}$, como mostrado na Figura 4.

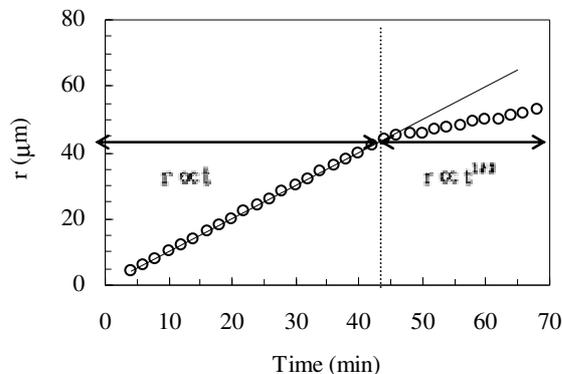


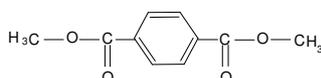
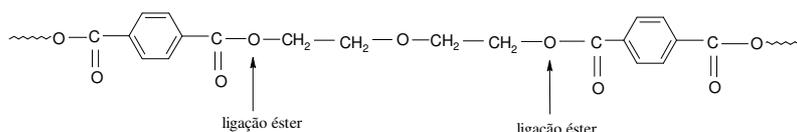
Figura 4: Desenvolvimento do raio esferulítico com o tempo, mostrando a mudança de crescimento linear para não-linear.

Fonte: Lee, 1998. p. 5198.

Estudos sobre o processo de obtenção do PET revelam que o PET comercial contém unidades de dietileno glicol (DEG), a quantidade de DEG presente na cadeia macromolecular varia entre 2-5% (Hergenrother, 1974; Fakirov, 1981). As unidades de DEG são produzidas por reações de transesterificação durante a polimerização³ (Patkar et al., 1993; Lodefier et al., 1999; Hovenkamp et al., 1970). O DEG, estando presente na cadeia principal do PET, proporciona um aumento dos grupos alifáticos em relação aos grupos aromáticos, desta forma a cadeia polimérica torna-se mais flexível (Yu et al., 1986). O DEG presente nas cadeias macromoleculares do PET também tem influência nas temperaturas de transições térmicas, Turi et al. 1981, observaram uma diminuição na T_g e na T_m do PET com aumento de DEG, redução da entalpia de fusão (ΔH_m) e na taxa de solidificação também foram verificadas.

O DEG influencia a regularidade da cadeia macromolecular do PET, pois são consideradas comonômeros estatísticos que promovem uma diminuição da cristalizabilidade do polímero (Patkar et al., 1993; Lodefier et al., 1999). O efeito de DEG no crescimento esferulítico do PET foi estudado por Frank et al. (1977) e por Yu et al. (1986). Eles analisaram o efeito de DEG na taxa de crescimento cristalino do PET até uma concentração de 15% e foi verificado que o comportamento de cristalização isotérmico do PET depende não apenas da temperatura de cristalização, mas também em larga escala do conteúdo de DEG. Eles verificaram que o DEG causa uma diminuição na taxa de cristalização do PET e que a cristalização foi mais lenta para maiores concentrações de DEG. Foi observado também que a presença de DEG contribuiu para uma diminuição do número de núcleos formados e por consequência esferulitos maiores foram obtidos. O estudo da cinética de cristalização através da teoria de Avrami registrou um desvio das curvas de Avrami no final da cristalização, o qual foi mais intenso nas amostras com valores mais elevados de DEG. Este comportamento ocorreu devido a uma cristalização secundária mais proeminente. O expoente de Avrami (n) calculado para a cristalização primária apresentou valores entre 2.1 e 2.7 e observou-se que a

³ As unidades de DEG podem ser produzidas de duas maneiras: em reações de transesterificação direta do ácido tereftálico com etileno glicol, ou em reações secundárias (interchange) do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol (Hovenkamp et al., 1970). A estrutura química do PET com unidade do dietileno glicol está mostrada abaixo:



Unidade química do DMT:

constante de velocidade K diminuiu aproximadamente duas ordens de grandeza nas amostras com maior teor de DEG.

Fakirov et al. (1981) analisaram o efeito de DEG nos parâmetros cristalinos do PET. Eles inferiram que as dimensões da célula unitária do PET não foram afetadas com a presença de DEG, mas que o longo período (L)⁴ aumentou com o conteúdo de DEG. Eles concluíram então que a maior parte das unidades de DEG é segregada nas camadas amorfas.

2.3. Blendas poliméricas

Blenda polimérica é definida como uma mistura física de polímeros ou copolímeros, cujas propriedades físico-químicas são diferentes daquelas apresentadas pelos seus componentes individuais. Nas blendas poliméricas as ligações químicas primárias entre os componentes inexistem ou estão presentes em pequeno grau, diferenciando-se, assim, dos copolímeros convencionais. Porém, a afinidade entre as moléculas dos componentes deve ser a mais adequada possível para que ocorra a transferência de propriedades de um componente para o outro. As propriedades de uma blenda são determinadas pela miscibilidade dos componentes e pelo comportamento de fases. Em alguns casos, as propriedades de uma blenda miscível são intermediárias às dos seus componentes. Entretanto, as blendas mais interessantes são aquelas em que há um efeito sinérgico, tal que as propriedades da blenda sejam superiores, às dos seus componentes puros. Portanto, a preparação de blendas poliméricas constitui-se como uma alternativa, mais rápida e de menor custo, do que a síntese de novos polímeros com as propriedades desejadas.

Nesta tese o termo miscível será usado para descrever blendas de dois ou mais componentes que apresentam uma mistura íntima dos segmentos moleculares, possuindo uma única fase. O termo compatível será utilizado para blendas que apresentam propriedades físicas desejáveis, independentemente dos seus componentes serem ou não miscíveis. O termo compatível é mais abrangente que o termo miscível. Um sistema de polímeros pode não ser miscível, mas pode ser compatível. Uma blenda será dita incompatível quando suas propriedades, pelo menos aquelas desejadas, forem inferiores à de cada componente puro ou a um comportamento aditivo. As blendas imiscíveis podem ser compatibilizadas por adição de

⁴ Obtido através de análises de SAX (small angle scattering)

agentes compatibilizantes⁵. Na compatibilização ocorre uma redução na tensão interfacial, gerando uma boa adesão entre as fases e uma melhoria das propriedades. A Figura 5 ilustra uma blenda miscível onde ocorre mistura a nível molecular, e uma blenda imiscível onde os segmentos moleculares individuais se dispõem em fases distintas.

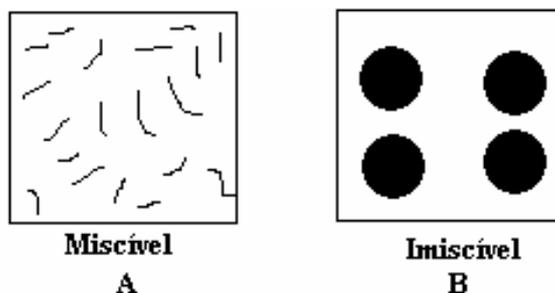


Figura 5: Representação de blendas poliméricas miscíveis e imiscíveis. (A) as cadeias poliméricas dos componentes se misturam em escala macromolecular (10 a 50 nm); (B) polímero disperso no outro na forma de partículas de fases separadas, sistema bifásico (0,1 a 100 μm).

Fonte: Araújo, 2001. p.12.

As blendas podem ser compostas de polímeros amorfos e/ou semicristalinos. Quando um polímero cristalino é utilizado como integrante de uma blenda polimérica a obtenção de um sistema totalmente miscível não é possível, já que parte-se de um sistema com duas fases. Geralmente as blendas compatíveis em que pelo menos um componente é cristalizável, são miscíveis no estado fundido, mas durante o resfriamento esta blenda se separa em duas ou mais fases. No caso de uma blenda onde um componente se cristaliza e o outro permanece amorfo, vão existir: uma fase correspondente à parte cristalina do componente cristalizável, uma fase correspondente à parte amorfa deste polímero que não se mistura com o outro polímero, uma fase correspondente à mistura das fases amorfas, e, finalmente uma fase correspondente ao polímero amorfo que não se mistura. O grande problema neste caso é a existência de inúmeras interfaces dentro do sistema, o que coloca em risco a compatibilidade deste sistema, já que as concentrações de tensão ocorrem nas interfaces (Hage Jr., 1989).

As blendas podem ser obtidas por solução, por reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) e por mistura mecânica. As blendas por solução, cujo desenvolvimento ocorre, geralmente, em laboratório, envolvem a utilização de um solvente comum a ambos os polímeros ou a mistura homogênea das soluções particulares de ambos os componentes. Os

⁵ Agentes compatibilizantes são compostos que devem conter diferentes segmentos moleculares quimicamente idênticos ou semelhantes às respectivas fases. O efeito desejado será alcançado se um dos segmentos for miscível ou aderir a uma das fases. Os agentes compatibilizantes devem se localizar preferencialmente na interface e devem apresentar uma propensão a segregar entre as duas fases. Isto depende das interações entre os dois segmentos, tamanhos dos segmentos, tipos e massas molares dos compostos reativos (Lo et al., 1997; Hale et al., 1999).

reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN), são caracterizados por seus constituintes individuais se interpenetrarem e formarem reticulados, sem que haja reação química proposital entre eles. São obtidos por uma mistura polimérica onde os constituintes estão na forma de reticulados individuais. A mistura mecânica envolve aquecimento, para amolecer ou fundir os componentes, e alto cisalhamento, ambos necessários para favorecer a mistura. A mistura mecânica utiliza equipamentos comuns, disponíveis nas indústrias de processamento, tais como: misturadores de rolos, misturadores interno ou extrusoras de rosca simples ou dupla (Hage Jr., 1989).

2.3.1. Miscibilidade de blendas poliméricas

A estrutura da fase, a morfologia e o comportamento de cristalização de uma blenda cristalizável dependem principalmente da miscibilidade entre os dois componentes no “melt” e no estado amorfo.

A miscibilidade de uma mistura polimérica é determinada pela energia livre de Gibbs (ΔG_m), que está relacionada com a entalpia de mistura (ΔH) e com a entropia de mistura (ΔS), através da equação abaixo:

$$\Delta G_m = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação 2}$$

onde: T é a temperatura absoluta.

Para ocorrência de miscibilidade, $\Delta G_m < 0$ é uma condição necessária, porém não suficiente. A estabilidade termodinâmica⁶ de uma mistura em uma única fase existe apenas quando os pontos de inflexão nas curvas de ΔG_m versus composição sejam positivos, o que matematicamente significa dizer que:

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right]_{T,P} > 0 \quad \text{Equação 3}$$

onde: ϕ_i é a fração volumétrica do componente i

⁶ O Anexo I apresenta uma maior descrição sobre a termodinâmica das soluções.

A Figura 6 ilustra alguns exemplos para ΔG_m com a composição em sistemas binários e mostra graficamente porque a condição $\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right]_{T,P} > 0$ (Equação 3) é necessária para a obtenção de sistemas completamente miscíveis. No caso (A), ΔG_m é sempre positivo e os componentes da mistura são imiscíveis para toda faixa de composição. No caso (B) ΔG_m é sempre negativo e os componentes da mistura são miscíveis para toda faixa de composição. No caso (C) embora ΔG_m seja negativo para todo o intervalo de composição analisado, as composições intermediárias apresentam uma curvatura para baixo (côncava para baixo) e nestas faixas a mistura pode se desenvolver com um ΔG_m mais baixo separando em duas fases com as composições dadas pelos dois mínimos, este comportamento pode ser observado em sistemas que apresentam um “gap” de miscibilidade ou são parcialmente miscíveis (Paul et al., 1980).

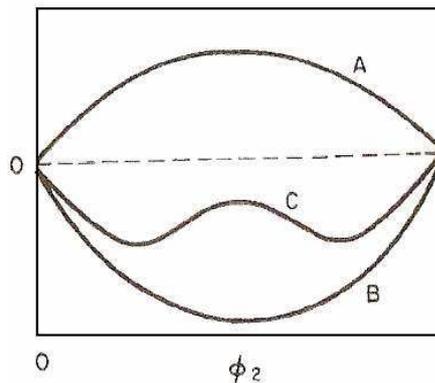


Figura 6: Variação da energia livre de mistura para misturas binárias, (A) mistura imiscível, (B) mistura miscível e (C) mistura parcialmente miscível.

Fonte: Paul et al., 1980, p.112.

Nas blendas poliméricas cristalizáveis em temperaturas inferiores à de fusão, uma fase cristalina separada pode ser formada, e o grau de miscibilidade será relacionado com o resto da fase amorfa. Apenas acima da temperatura de fusão do componente cristalizável pode estar presente uma completa mistura homogênea dos componentes miscíveis no “melt”. Desta maneira, a investigação da miscibilidade destas blendas deve ser principalmente focada na fase amorfa (Silvestre et al., 1996).

2.3.2. Métodos utilizados na determinação da miscibilidade de blendas poliméricas

A escolha de um critério para se estudar miscibilidade em blendas poliméricas é baseada na medida de alguma propriedade que mostre a característica de cada componente, como por exemplo: resistência à tensão na ruptura, propriedades reológicas, degradação oxidativa, densidade, transparência ótica da mistura, depressão da T_m e análise da T_g da mistura. A metodologia para determinação de algumas dessas propriedades está descrita abaixo.

2.3.2.1. Determinação da T_g

Todos os polímeros apresentam uma temperatura característica de transição abaixo da qual estes polímeros se transformam em sólidos quebradiços (frágeis). Esta temperatura de transição que é similar a uma transição termodinâmica de segunda ordem é chamada temperatura de transição vítrea (T_g). Acima desta temperatura o polímero passa para um estado flexível definido como borrachoso. Além da mudança na rigidez do polímero, ao passar por esta transição térmica, mudanças marcantes ocorrem em outras propriedades, tais como o índice de refração, a capacidade calorífica, a expansão térmica e o volume específico. O comportamento molecular do polímero na região da transição vítrea pode ser observado pelo movimento térmico dos segmentos nas moléculas. A energia térmica na região vítrea é insuficiente para sobrepor a barreira energética para os movimentos translacionais e rotacionais dos segmentos nas moléculas dos polímeros, portanto, os segmentos de cadeia estão congelados em posições fixas. A barreira de energia térmica estabelecida pela região de transição vítrea é uma característica de cada estrutura do polímero. Estruturas de polímeros diferentes necessitam diferentes quantidades de energia para “sobrepor” a barreira, isto é, cada estrutura de polímero tem a sua temperatura de transição vítrea, T_g , (Olabisi et al., 1979).

A transição vítrea ocorre quando na parte amorfa passam a existir movimentos cooperativos envolvendo algumas dezenas de unidades repetitivas. Portanto, o aparecimento de uma única T_g na blenda é indicativo de uma homogeneidade a nível molecular, na qual seus domínios (se existirem) apresentam diâmetros na faixa $2 \leq d_d \leq 15$ nm. Desta forma sistemas miscíveis binários apresentam uma única e aguda T_g , cuja temperatura é intermediária entre àquela dos componentes puros e varia com a composição da mistura. Por

outro lado, uma mistura polimérica binária imiscível exibe duas T_g s diferentes com valores próximos à T_g dos polímeros puros. Uma blenda parcialmente miscível também apresenta duas T_g s, porém elas são deslocadas uma na direção da outra, na escala de temperatura. Por esta razão é que um dos critérios menos ambíguo em miscibilidade polímero-polímero é detectar uma única transição vítrea cuja temperatura é intermediária àquelas dos componentes isolados (Utracki, 1990).

A determinação da T_g por DSC é relativamente rápida. Porém uma maior sensibilidade pode ser obtida quando métodos dinâmico-mecânicos são empregados. Segundo Olabisi et al. (1979), quando a diferença na T_g dos componentes puros é menor que 20°C a técnica de DSC não deve ser utilizada para este fim.

Equações foram desenvolvidas utilizando o conceito de T_g para avaliar o estado de dispersão em blendas poliméricas, algumas destas estão descritas abaixo.

Quando a blenda polimérica é miscível a correlação entre a T_g da blenda e a composição pode ser determinada. Uma das mais simples correlações é a equação de Fox (1956):

$$\frac{1}{T_{g,b}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad \text{Equação 4}$$

onde: $T_{g,b}$, T_{g1} e T_{g2} são as temperaturas de transição vítrea da blenda, dos componentes 1 e 2, respectivamente.

W_1 e W_2 são as frações em massa dos respectivos componentes

Esta equação assume mistura ao acaso entre os componentes, igualdade das diferenças no calor específico entre os estados líquido e vítreo na T_g dos componentes ($\Delta C_{p1} = \Delta C_{p2}$) e não excesso de volume entre os dois componentes sobre mistura. Para blendas poliméricas cristalizáveis, o uso desta equação, bem como o de qualquer outra equação relacionando T_g com a composição, deve ser levado em consideração a possibilidade de cristalização. Quando ocorre cristalização, a composição da fase amorfa é diferente da nominal. A composição real, rica no componente não-cristalizável, pode ser calculada levando em consideração a quantidade de material cristalizado (Silvestre et al., 1996).

Kim e Burns (1990) adaptaram a equação de Fox, para que esta pudesse fornecer a fração aparente de cada componente, ou seja, eles desenvolveram uma equação que possibilita obter a quantidade do componente 1 na fase rica em 1 e 2 na fase rica em 2, respectivamente. As equações de Kim e Burns apresentam as formas descritas abaixo:

$$W_1' = \frac{T_{g1} (T_{g1,b} - T_{g2})}{T_{g1,b} (T_{g1} - T_{g2})} \quad \text{Equação 5}$$

$$W_2'' = \frac{T_{g2} (T_{g2,b} - T_{g1})}{T_{g2,b} (T_{g2} - T_{g1})} \quad \text{Equação 6}$$

onde: $T_{g1,b}$ e $T_{g2,b}$ são as T_g s dos componentes 1 e 2, respectivamente, na blenda.

Além da equação de Fox existe uma outra chamada equação de Gordon-Taylor (1952), que apresenta a seguinte forma:

$$T_{g,b} = \frac{k_1 W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2}}{k_1 W_1 + W_2} \quad \text{Equação 7}$$

onde: k_1 é uma constante que está relacionada com a interação dos segmentos de cada componente.

Mais recentemente, Utracki e Jules (1984) desenvolveram uma outra equação para blendas poliméricas miscíveis:

$$\frac{\ln T_{g,b}}{T_{g,b}} = W_1 \frac{\ln T_{g1}}{T_{g1}} + W_2 \frac{\ln T_{g2}}{T_{g2}} \quad \text{Equação 8}$$

Além de considerar a T_g de cada componente polimérico da mistura, Couchman (1978) adicionou também o efeito do calor específico (ou da capacidade térmica molar) antes e após a transição vítrea (ΔC_p), obtendo a seguinte equação:

$$\ln T_g = \frac{W_1 \Delta C_{p1} \ln T_{ga} + W_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{W_1 \Delta C_{p1} + W_2 \Delta C_{p2}} \quad \text{Equação 9}$$

$$e \Delta C_{p1} = C_{p1}^l(T_{g1}) - C_{p1}^v(T_{g1})$$

onde: $C_{p1}^l(T_{g1})$ e $C_{p2}^l(T_{g2})$ são os calores específicos dos componentes 1 e 2, respectivamente, no estado borrachoso;

$C_{p1}^v(T_{g1})$ e $C_{p2}^v(T_{g2})$ são os calores específicos dos componentes 1 e 2, respectivamente, no estado vítreo próximo à região de sua T_g .

A capacidade calorífica (ΔC_p) é uma das mais importantes propriedades termodinâmicas uma vez que está relacionada com a estrutura microscópica e com os movimentos das moléculas da blenda polimérica, sendo também o parâmetro básico para derivar outras propriedades termodinâmicas.

A equação de Couchman apesar de ser aplicada em misturas miscíveis, é muito útil para determinação do grau de miscibilidade em blendas poliméricas parcialmente miscíveis, uma vez que a presença das moléculas de um polímero na fase de um outro altera o ΔC_p deste último e vice-versa, ou seja, o ΔC_p muda como resultado de interações específicas entre os dois polímeros (Utracki, 1990).

As transições térmicas e o comportamento das fases das blendas de PVC com o terpolímero metilestireno-acrilonitrila-metilmetaacrilato (PVC/MS-NA-MMA) foram estudadas por Kress et al. (1994) através de análises de DSC. As composições contendo MS-NA-MMA na faixa entre 50-80% foram consideradas como sendo parcialmente miscíveis, enquanto que as blendas com MS-NA-MMA na faixa entre 0-40% e superior a 80% foram consideradas como sendo miscíveis. As equações de Fox, Gordon-Taylor e Couchman foram empregadas para avaliar a dependência da T_g com a composição das blendas miscíveis, todas as três equações apresentaram bons resultados.

Goodwin et al. (1996) estudaram o comportamento das blendas PEEK/PEI e observaram que a dependência da T_g com a composição obedeceu às equações de Gordon-Taylor e Couchman. Nas blendas de PVP/PMMA e PEMA/PEMA-co-MMA a relação entre o valor da T_g e a composição não obedeceu à equação de Couchman, porém foi adequadamente descrita pela equação de Gordon-Taylor (Pomposo et al., 1993).

Bicakci et al. (1998) empregaram a equação de Fox e verificaram que esta equação foi capaz de descrever a relação entre a T_g e a composição de forma bastante satisfatória para as blendas PEN/PEI e PEN/PEEK. A equação de Fox também foi empregada com sucesso nas blendas PET/PEN por Shi et al. (2001).

Alguns estudos sobre o comportamento da T_g de blendas poliméricas cristalizáveis têm mostrado que a miscibilidade é dependente da taticidade dos componentes e, no caso de blendas contendo um copolímero, a T_g depende da composição do copolímero (Silvestre et al., 1987-A; Cimmino et al., 1993).

As equações de Kim e Burns foram utilizadas por Del Rio et al. (1996) nas blendas PVDF/PS. A partir das medidas da T_g as frações volumétricas dos componentes em suas respectivas fases foram obtidas, os resultados mostraram que uma grande quantidade de PS encontra-se dissolvida na fase rica em PVDF e vice-versa.

2.3.2.2. Depressão de T_m

No caso de blendas poliméricas onde ocorre a mistura de um polímero cristalizável com um polímero amorfo não-cristalizável, se ambos os polímeros são miscíveis, a mistura deveria formar somente uma fase no estado fundido e possivelmente duas fases quando resfriada até a temperatura ambiente. Um critério para verificar a miscibilidade destes sistemas é através da depressão do ponto de fusão. Se o sistema é considerado miscível, a temperatura de fusão da blenda será mais baixa do que o componente cristalizável puro. Esta depressão é um resultado de fatores cinéticos, morfológicos e termodinâmicos. Os efeitos cinéticos e morfológicos são principalmente devido ao fato que cristais são formados em temperaturas abaixo da temperatura de fusão de equilíbrio (T_m°). Nestas temperaturas lamelas de cadeia dobrada são formadas, cuja espessura e perfeição são dependentes da temperatura de cristalização e do tempo de recozimento em T_c . Os fatores termodinâmicos são conseqüências da termodinâmica de mistura. De fato considerações termodinâmicas predizem que o potencial químico de um polímero diminui com a adição de diluente miscível, e no caso de um polímero cristalizável tal diminuição resulta na depressão da temperatura de fusão de equilíbrio (Imai et al., 1995; Silvestre et al., 1996; Shiomi et al., 2001).

Vários pesquisadores desenvolveram equações envolvendo as temperaturas de fusão da blenda (T_m) e do componente puro (T_m°). A equação mais usada foi desenvolvida por Nish, Wang e Kwei (1975) e apresenta a seguinte forma:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} = \frac{R V_{2u}}{\Delta H_{2u} V_{1u}} \frac{\ln \phi_2}{m_2} + \left(\frac{1}{m_2} - \frac{1}{m_1} \right) \phi_1 + \chi_{12} \phi_1^2 \quad \text{Equação 10}$$

Para polímeros m_1 e m_2 (grau de polimerização dos constituintes 1 e 2) são muito grandes e desta forma a Equação 10 pode ser simplificada na Equação 11 :

$$\frac{T_m}{T_m^\circ} = 1 + B \left(\frac{V_{2u}}{\Delta H_{2u}} \right) \phi_1^2 \quad \text{Equação 11}$$

onde: $B = \frac{R T \chi_{12}}{V_{1u}}$, em $T = T_m$, B é a densidade de energia de interação.

ΔH_2 é a entalpia de fusão por mol de unidade repetitiva do polímero cristalizável;

o sub-símbolo $_u$ representa o valor por mol da unidade polimérica.

Se no gráfico de $\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} \right)$ versus $\frac{1}{\phi_1}$ a curva resultante for uma linha reta, pode-se concluir que ambos os componentes são miscíveis (Hage Jr., 1989).

Muitos autores têm encontrado dificuldades em correlacionar a equação de Nish, Wang e Kwei (1975) com seus dados porque geralmente a curva de $\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^\circ} \right)$ versus

$\frac{1}{\phi_1}$ apresenta um intercepto com os eixos diferente de 0 (zero), isto ocorre devido a fatores limitantes da teoria de Flory-Huggins (1941) que considera que χ_{12} é independente da composição, e é incapaz de prever a temperatura crítica de solução superior (LCST) e a dependência da depressão do ponto de fusão com fatores morfológicos. Estes fatores podem ser muito importantes para algumas blendas (Utracki, 1990).

Kwei e Frisch (1978) desenvolveram uma equação para depressão do ponto de fusão em função da composição, levando em consideração efeitos morfológicos sobre a T_m :

$$\Delta H_m \left(\frac{T_m^o - T_m}{T_m^o} \right) - \frac{T_m}{m_1} - \frac{\phi_1 T_m}{2 m_2} = C \phi_1 - \chi_{12} R T_m \phi_1^2 \quad \text{Equação 12}$$

onde: C é uma constante que representa os fatores morfológicos.

2.3.2.3. Determinação do parâmetro de interação (χ_{12}) para blendas parcialmente miscíveis

Para blendas poliméricas cristalizáveis a magnitude do parâmetro de interação polímero-polímero, χ_{12} , pode ser estimada através da depressão do ponto de fusão. χ_{12} é uma quantidade adimensional que caracteriza a energia de interação para moléculas diluentes dividido por kT, de acordo com a Equação 13:

$$\chi_{12} = \frac{z w}{k T} \quad \text{Equação 13}$$

onde: z é o número de moléculas vizinhas (Número de coordenação);
w é a energia requerida para formar os contatos 1-2.

A utilidade da depressão do ponto de fusão para calcular o parâmetro de interação foi demonstrada na equação desenvolvida por Nish, Wang e Kwei (1975) (Equação 10), aonde um χ_{12} negativo irá conduzir a uma depressão no ponto de fusão, enquanto que um χ_{12} positivo, a teoria prevê uma elevação no ponto de fusão.

Pela equação de Nish, Wang e Kwei (1975) o gráfico de $\frac{\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^o} \right)}{\frac{1}{\phi_1}}$ versus $\frac{\phi_1}{T_m}$

permite que B seja calculado a partir da tangente e então χ_{12} pode ser determinado.

Porém, as relações acima são válidas para as seguintes condições:

- Os cristais estão em equilíbrio.
- A fusão é conduzida sob condições de equilíbrio.
- A presença de um segundo componente não induz a mudança na forma cristalina, no espaçamento da rede cristalina e na espessura das lamelas.

- O segundo componente não apresenta transições de fase dentro da faixa de avaliação.

Infelizmente, essas condições são raramente atingidas e cuidados adicionais devem ser tomados na avaliação.

2.3.2.4. Métodos envolvendo luz transmitida e luz espalhada

A transparência pode ser usada na análise da miscibilidade de blendas poliméricas. Quando é preparado um filme de uma blenda miscível, ele é normalmente transparente. Ao contrário, se o filme em questão é de uma blenda imiscível, a menos que seus componentes tenham índices de refração iguais ou muito próximos, este será opaco. A opacidade é uma consequência de luz espalhada por domínios presentes em uma mistura heterogênea. Se os domínios possuírem dimensões menores que 100 nm, mesmo com a existência destes domínios, o filme será transparente. Ainda, uma diferença no índice de refração maior que 0,01 é requerida se a transparência for usada como um critério para avaliar a miscibilidade (Muniz, 1993).

Deve ser enfatizado que qualquer experimento com blendas poliméricas realizado em temperaturas diferentes da temperatura de equilíbrio estará sujeito a efeitos desconhecidos devido ao lento processo de re-equilíbrio na temperatura de teste. Por exemplo, quando observa-se uma blenda que inicialmente é transparente e esta for definida como miscível, entretanto depois de algum tempo ela torna-se translúcida, isto significa que quando a blenda foi obtida ela ainda não havia atingido o seu estado de equilíbrio e acabou se separando em duas fases após algum tempo decorrido.

Outra situação onde ocorre o mesmo problema é quando uma blenda obtida no estado fundido for rapidamente resfriada para temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea de ambos os componentes. Considerando que a blenda polimérica era miscível no estado fundido, ao resfriar esta blenda rapidamente abaixo das T_g s de ambos os componentes, a estrutura miscível é mantida na temperatura ambiente. Entretanto quando a temperatura da blenda for elevada acima da temperatura de transição vítrea de um dos componentes poderá ocorrer a separação de fases o que provocará a imiscibilidade (Hage Jr., 1989).

2.3.3. Coalescência em blendas poliméricas

A coalescência tem maior probabilidade de ocorrer quando a interface apresenta certo grau de mobilidade, ou seja, quando as fases não exibem nenhum tipo de interação entre si. A colisão se torna inevitável quando duas gotas se aproximam a uma distância menor que a soma de seus raios. Devido às forças hidrodinâmicas agindo num par de gotas, suas laterais se aplainam e a fase contínua contida entre estas é expelida. Se as superfícies planas formadas forem móveis, elas sofrem extensão biaxial, ao contrário das superfícies imóveis que agem como membranas elásticas (Elmendorp et al., 1986).

Em sistemas poliméricos imiscíveis e fundidos, a mobilidade das interfaces é geralmente alta, havendo elevada probabilidade de coalescência. Sistemas com agentes compatibilizantes levam à imobilidade das superfícies e, conseqüentemente a probabilidade de ocorrência de coalescência é diminuída.

Elmendorp (1986) avaliou a influência do processo de coalescência na morfologia de blendas imiscíveis chegando às seguintes conclusões:

- A coalescência é um fenômeno dependente do número de Weber e auto-extinguível, pois à medida que o tamanho da partícula aumenta menor é a probabilidade de coalescência, seja em sistemas móveis ou imóveis. O número de Weber também é chamado de número capilar ou taxa de cisalhamento adimensional e pode ser obtido de acordo com a Equação 14:

$$We = \frac{\eta_2 \dot{\gamma} d}{\nu} \quad \text{Equação 14}$$

onde: η_2 é a viscosidade da matriz

$\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, $\eta_2 \dot{\gamma} = \sigma_{12}$ e (σ_{12} é a tensão de cisalhamento)

d é o diâmetro da fase dispersa

ν é a tensão interfacial

- Quanto mais móveis as interfaces, caso das blendas imiscíveis fundidas, maior a probabilidade de ocorrer coalescência de partículas.
- Quanto maiores são as gotas, maior o tempo para elas coalescerem.

- Os desvios do tamanho de partícula na teoria de Taylor são devido ao mecanismo de coalescência.
- Quando as gotas atingem um tamanho máximo elas se dividem novamente e a coalescência poderá ocorrer novamente. “Repetidas coalescências” levam à mudança na forma e ruptura das gotas: sua forma é alterada para corpos cilíndricos (“threads”) e, quando a composição da blenda e a probabilidade de coalescência são tais que esses corpos coalesçam antes da sua ruptura, a dispersão dinâmica anterior torna-se uma rede dinâmica e contínua.

A influência do tempo de mistura e da velocidade de rotação na forma e tamanho da fase dispersa em blendas PP/PC foi estudada por Favis (1990). Ele verificou que os processos de deformação e dispersão ocorrem nos dois primeiros minutos de mistura, onde se dá a fusão/liquefação, ou seja, aumentando o tempo de mistura há pouca alteração no tamanho da fase dispersa, seja para blendas com elevadas ou baixas razões de viscosidade (ou de torque), Favis concluiu então, que o tempo de mistura não é uma variável crítica. Quanto à velocidade do rotor do misturador, ele inferiu que esta tem um efeito mínimo no tamanho de gotas dispersas, pois a velocidade do rotor é que determina a tensão de cisalhamento que pouco influi na morfologia.

Pang et al. (2000) analisaram a morfologia de blendas de PP/PET, verificando a ocorrência de coalescência nas blendas sem adição de compatibilizantes. Porém, quando derivados de MAH foram empregados nas blendas, uma redução da tensão interfacial foi obtida o que proporcionou uma uniformidade no tamanho e na forma dos domínios de PET e contribuiu para uma diminuição da coalescência.

2.3.4. Compatibilização de blendas poliméricas

A compatibilização, ou seja, a melhora do grau de compatibilidade é o resultado de um processo ou técnica para melhorar o desempenho de uma blenda polimérica e é caracterizada pela presença de uma morfologia com tamanho de partículas adequado, boa adesão entre as fases, forte resistência à coalescência, com estabilidade morfológica e propriedades tecnologicamente desejáveis.

Existem dois caminhos gerais para a compatibilização de blendas. Um deles é introduzir pequenas quantidades de um copolímero em bloco no qual cada bloco é miscível

com cada homopolímero presente na mistura, este processo é chamado de compatibilização física. O outro processo que recentemente tem recebido uma maior atenção é a compatibilização reativa (ou química), que usa polímeros reativos funcionalizados e forma copolímeros *in-situ* na interface do polímero devido à reação entre os dois diferentes polímeros funcionalizados durante o processamento. Em contraste com a compatibilização física, a compatibilização química é particularmente efetiva quando um dos pares de polímeros imiscíveis contém uma fase cristalina e tem o mérito econômico no qual não é necessário sintetizar o copolímero em bloco separadamente antes do processo de mistura (Lee et al., 1994).

Os compatibilizantes devem se localizar preferencialmente na interface (Figura 7), onde apresentam alta atividade interfacial. Eles diminuem a energia livre local proporcionando um aumento da espessura da interface e como consequência diminui a tensão interfacial, o que reduz a resistência à quebra da fase em menor quantidade, ou seja, permite uma dispersão mais fina durante a mistura, promovendo a estabilidade contra separação das fases e uma melhora acentuada na adesão interfacial.

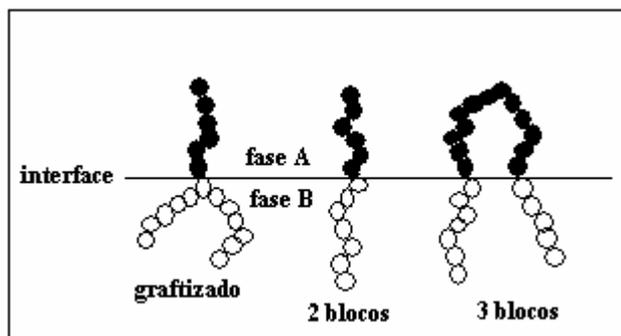


Figura 7: Localização ideal dos copolímeros em bloco ou graftizados na interface entre as fases A e B. Fonte: Folkes et al., 1995. p.51.

A compatibilização de polímeros imiscíveis é a rota mais adequada quando se deseja um aumento nas propriedades como é o caso da resistência ao impacto e da resistência à tração. Grupos de pesquisa vêm buscando uma melhora no desempenho mecânico dos materiais através do estudo da compatibilização de diferentes sistemas poliméricos.

Lee et al. (1994) examinaram o aumento da adesão interfacial entre a PA amorfa e o PS através da adição de finas camadas do copolímero SMA, o qual foi usado como compatibilizador reativo. Eles observaram que a introdução de camadas de SMA entre os polímeros PA e PS proporcionou um aumento considerável na fratura dúctil (“toughness”) da interface, que apresentou melhores resultados com o aumento da quantidade de SMA

empregada e com a temperatura de recozimento. Os autores deduziram este comportamento como sendo resultado da formação de copolímero na interface devido a reação entre o agrupamento final do PA e o anidrido maleico (MAH) do SMA.

Lo et al. (1997) reportaram que o monômero epóxi tetrafuncional (tetraglicidil-4,4-diamino-fenil-metano) (TGDDM) age efetivamente como compatibilizador reativo de blendas PET/PPE. Este monômero epóxi foi capaz de reagir com o PET e com o PPE simultaneamente durante o processo de mistura formando copolímeros PET-epóxi-PPE, possuindo segmentos com tendência a se ancorar na interface e agir como um eficiente compatibilizador das blendas de PET e PPE. Redução no tamanho das partículas como também melhora nas propriedades mecânicas foram alcançadas após adição deste compatibilizador.

Blendas de PBT/ABS são de grande interesse comercial, porém sem adição de um compatibilizador estes polímeros imiscíveis apresentam uma morfologia instável, e quando no estado fundido os domínios de ABS podem crescer por coalescência com perda das propriedades mecânicas. Interessados numa melhora no comportamento dessas blendas Hale et al. (1999) avaliaram a influência de terpolímeros de metil-metacrilato, metacrilato de glicidila (GMA) e etil-acrilato como compatibilizadores das blendas PBT/ABS. Uma melhor dispersão da fase SAN e do ABS bem como uma morfologia mais estável foi conseguida com a adição do compatibilizador.

Kim et al. (1996) avaliaram o efeito do GMA como compatibilizador de blendas PBT/PS. Evidências de reação entre os grupos epóxi do PS-GMA e os grupos de ácido carboxílico do PBT foram mostradas o que proporcionou a formação do copolímero PS-_{graf}-PBT, que agiu como compatibilizador das blendas PBT/PS.

PET e ABS são polímeros imiscíveis e através de análises de DSC e DMTA das blendas PET/ABS a presença de quatro fases foi observada: SAN, polibutadieno graftizado, PET amorfo e PET cristalino. Blendas PET/ABS apresentam interesse tanto tecnológico como comercial, já que são polímeros que individualmente apresentam excelentes propriedades. Algumas pesquisas vêm sendo realizadas na busca de rotas que possibilitem uma melhora na morfologia e conseqüentemente nas propriedades dessas blendas. Cook et al. (1996) reportaram que quando a temperatura do processo de mistura é superior a 270°C a degradação hidrolítica e termomecânica do PET são bastante acentuadas o que resulta na perda nas propriedades mecânicas. Kalfoglou et al. (1996) estudaram o comportamento térmico, mecânico e a morfologia das blendas PET/ABS com quantidade de ABS até 25%. Eles utilizaram o ABS não modificado e o ABS-_{graf}-MA (graftizado com anidrido maleico), as

amostras testadas logo após a obtenção das blendas apresentaram boas propriedades, porém quando estas foram armazenadas foi observado deterioração nas propriedades, enquanto que nas blendas com adição do ABS-graf-MA boas propriedades foram observadas nos dois casos.

Diferentes formas de compatibilização e diversos compatibilizadores vêm sendo testados em blendas à base de PET na busca de materiais com propriedades superiores. Bruggeman et al. (1999) verificaram uma melhora significativa nas propriedades de blendas PET/LCP (Vectra A900) após a adição de um líquido cristalino de poli (hidróxi éter). Chin et al. (1996) verificaram que uma resina sólida a base de epóxi pode ser utilizada como compatibilizador reativo de blendas PET/LCP (Vectra A900). Huang et al. (1998) utilizaram o E-44 (resina epóxi de bisfenol A de baixa massa molecular) como compatibilizador reativo de blendas PET/PA6. Eles reportaram uma melhora na compatibilidade entre as fases PET e PA6, como também propriedades mecânicas superiores com a adição de 5% de E-44. Yoon et al. (1998) investigaram o comportamento das blendas imiscíveis PET/PP e concluíram que o anidrido maleico (MAH) pode ser usado como compatibilizador reativo das blendas, pois quando o PP foi graftizado com o anidrido maleico (MA-graf-PP) as blendas PET/MA-graf-PP, apresentaram uma melhor dispersidade, como também valores mais elevados foram observados para o módulo elástico e para a resistência a tração. Yoon et al. (2000) reportaram também que o MAH proporcionou uma diminuição no tamanho das partículas de blendas PET/PS, sem alterar seu comportamento mecânico. Lee et al. (2000) investigaram o efeito de poli (estireno-co-metacrilóil-carbamato) (PSM) como compatibilizante reativo de blendas PET/PS, foi conseguida uma diminuição expressiva no tamanho dos domínios, os quais inicialmente apresentavam diâmetros na faixa 10-25 μm passaram para a faixa 3-4 μm . Um aumento na adesão interfacial também foi obtido após adição do compatibilizante. Jang et al. (2000) analisaram o efeito de dois copolímeros como agentes compatibilizantes das blendas PET/PS. Eles utilizaram o isobutileno-anidrido maleico (IM) e o IM modificado com fenol (PIM) e foi analisado o comportamento das blendas PET/PS, PET/PS/IM e PET/PS/PIM; os autores verificaram que a adição 5% de copolímero conduziu a uma diminuição no tamanho dos domínios, porém o PIM foi o compatibilizador mais efetivo proporcionando domínios menores além de valores mais elevados para a resistência à tração.

Visando a obtenção de novos produtos, vários outros polímeros vêm sendo testados com o PET, a literatura dispõe um grande acervo de artigos onde se podem encontrar quais polímeros apresentaram melhores resultados como também quais formas e tipos de compatibilizantes são mais adequados para serem adicionados ao PET.

2.3.5. Morfologia de blendas poliméricas

A estrutura de fases e a morfologia de uma blenda polimérica cristalizável dependem estritamente da composição, da natureza química e da interação entre os componentes. A morfologia das blendas pode ser descrita levando em consideração a posição das curvas de separação de fase líquido-líquido e a curva de cristalização (separação de fase líquido-sólido).

As morfologias do estado condensado (sólido) reportadas na literatura para algumas blendas poliméricas cristalizáveis podem ser sumarizadas como segue:

- Blendas cujos componentes são miscíveis no “melt” e na fase amorfa.
- Blendas cujos componentes são parcialmente miscíveis ou imiscíveis.

2.3.5.1. Blendas cujos componentes são miscíveis no “melt” e na fase amorfa

Nestas blendas o material não-cristalizável é provavelmente incorporado durante a cristalização dentro das regiões interlamelares do esferulito em crescimento. O longo período aumenta com a temperatura de cristalização, e para uma dada T_c , aumenta o conteúdo do componente amorfo na blenda. A espessura da fase amorfa e da interfase aumenta com a composição. Para estas blendas a estrutura é constituída de lamelas cristalinas separadas por regiões amorfas e regiões de transição contendo uma mistura homogênea dos dois componentes, como ilustrado na Figura 8 (Silvestre et al., 1996).

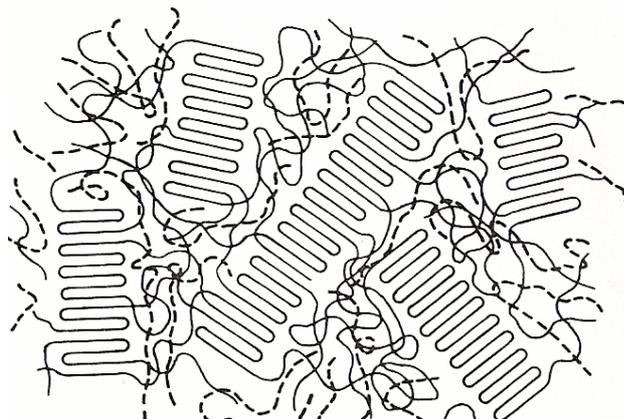


Figura 8: Representação da estrutura de uma blenda binária com uma fase amorfa homogênea e um componente parcialmente cristalizado.

Fonte: Silvestre et al., 1996. p. 1603.

O processo de solidificação tende a separar os componentes, resultando em segregação do diluente amorfo. Dependendo da distância da segregação, algumas morfologias podem ser criadas (ver Figura 9): (1) segregação interlamelar, com o diluente confinado dentro das áreas interlamelares; (2) segregação interesferulito, com o diluente segregado a uma longa distância das regiões dos empacotamentos (bundles) de lamelas; (3) segregação interfibrilar, com o componente amorfo segregado a uma maior distância entre as regiões de esferulitos.

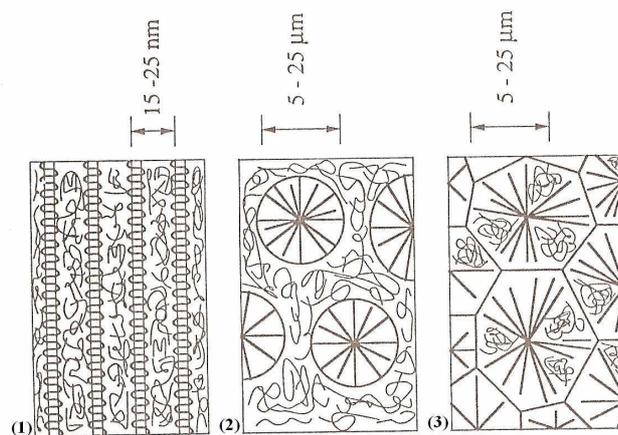


Figura 9: Exemplos de morfologia de acordo com o modo de segregação do componente amorfo. (1) segregação interlamelar, (2) segregação interesferulito, (3) segregação interfibrilar.
Fonte: Morales, 1994. p.58.

As diferentes morfologias obtidas seguindo a cristalização do componente cristalizável podem ser explicadas levando em consideração os valores do parâmetro de rejeição de Keith e Padden (1964-A), δ , definido como sendo a razão entre a taxa de difusão do componente não cristalizável no “melt” (D) e a taxa de crescimento esferulítico do componente cristalizável (G), como mostrado na Equação 15:

$$\delta = \frac{D}{G} \quad \text{Equação 15}$$

O parâmetro δ tem unidade de comprimento e está relacionado com o local do componente não-cristalizável.

Quando D é muito menor do que G, as moléculas do diluente permanecem presas dentro dos esferulitos numa posição próxima àquela ocupada antes da solidificação, por outro lado, quando a taxa de crescimento linear é menor do que o coeficiente de difusão, o material

não-cristalizável é segregado em longas distâncias e se move ao longo da frente de crescimento do esferulito.

Quando as espécies não-cristalizáveis permanecem presas dentro das regiões interlamelares ou interfibrilares, a uma temperatura fixa as taxas de crescimento esferulíticos permanecem constantes durante todo o processo de solidificação, como é comum para polímeros cristalizáveis puros. Por outro lado, quando o diluente é segregado dentro das zonas interesferulíticas, a fase “melt” fica enriquecida no componente amorfo, o que resulta numa contínua mudança na composição na fase líquida em contato com o cristal. Se os componentes da blenda são parcialmente miscíveis, a segregação do polímero amorfo e conseqüente mudança na composição da fase líquida podem causar separação de fases líquido-líquido. O gradiente de concentração na interface “melt”-cristal, cuja espessura depende das taxas relativas de cristalização e difusão, produz uma diminuição da taxa de crescimento esferulítico com o tempo (Di Lorenzo, 2003).

Silvestre et al. (1987-A) reportaram que nas blendas PEO/_aPMMA e PEO/_sPMMA, o longo período, a espessura da fase amorfa e da interfase aumentaram com a adição do PMMA, como resultado da presença de material não cristalizável nas regiões interlamelares e interfibrilares do PEO.

Avella et al. (1991) estudaram o comportamento de cristalização a partir do “melt” das blendas PHB/PEO que são miscíveis no “melt”, porém separação de fases ocorreu com a cristalização do PHB. Foi verificado que durante o crescimento esferulítico do PHB moléculas de PEO foram presas nas regiões interlamelares, formando uma solução homogênea com o PHB que não cristalizou. Moléculas de PEO foram também rejeitadas para regiões interfibrilares formando domínios de PEO praticamente puro. Nestes domínios a cristalização ocorreu na faixa de temperatura próxima a do PEO puro. Com as moléculas de PEO presas nas regiões interlamelares a cristalização só foi observada em temperaturas mais baixas, pois a solução amorfa PHB/PEO possui uma T_g mais alta do que a do PEO puro o que dificultou a difusão das moléculas de PEO.

Blendas de PEO/PVAc foram analisadas por Silvestre et al. (1987-B). Foi reportado que a espessura da fase amorfa e da interfase aumentaram com a adição do PVAc, enquanto que a espessura da fase cristalina foi independente da composição. Modificações morfológicas e estruturais da blenda foram atribuídas à presença de material não cristalino nas regiões interlamelares e interfibrilares do PEO.

Nas blendas PHB/PVAc miscíveis no “melt”, Greco et al. (1989) verificaram que a estrutura de fases no estado sólido é caracterizada pela presença de uma fase homogênea

amorfa situada principalmente nas regiões interlamelares constituída de moléculas de PVAc e cadeias não cristalizadas de PHB.

Segregação interlamelar do SMA foi observada nas blendas PCL/SMA enquanto que segregação interfibrilar e interesferulítica do CPE foram observadas nas blendas PCL/CPE, durante a cristalização do PCL (Defieuw et al., 1989-A e 1989-B).

Defieuw et al. (1989-A) analisaram blendas binárias de PCL/PVC e PCL/PE-clorinado com um conteúdo de cloro de 56.3 wt% nas duas blendas. Ambos os componentes amorfos são miscíveis com PCL, tendo o mesmo conteúdo de cloro (PVC tem 56.8 wt%), e conseqüentemente o mesmo grau de interação com os grupos funcionais do PCL. Os dois polímeros amorfos diferem na regularidade das ligações de Cl, as quais são ao acaso no CPE e regularmente alternada no PVC, e apresentam T_g s que diferem em torno de 40°C (85°C para o PVC e 47°C para o CPE). Foi observado que durante a cristalização do PCL os diluentes foram diferentemente segregados: o PVC foi confinado dentro das regiões interlamelares, enquanto que o CPE moveu-se para as regiões interfibrilares do PCL. Esse comportamento diferente de segregação foi atribuído a diferenças entre as T_g s dos polímeros amorfos: as moléculas de CPE apresentam maior mobilidade do que aquelas do PVC e podem com maior facilidade se difundir para longe durante o crescimento lamelar dos cristais de PCL.

2.3.5.2. Blendas cujos componentes são parcialmente miscíveis ou imiscíveis

Nestas blendas o componente não-cristalizável é segregado como uma fase dispersa. Os domínios separados são compostos do polímero amorfo puro se os componentes forem completamente imiscíveis, ou podem conter pequenas quantidades do polímero cristalizável quando algum grau de miscibilidade existe. Os domínios da fase dispersa podem estar presentes no “melt”, antes da ocorrência da cristalização, ou podem se desenvolver após a solidificação do componente cristalizável, dependendo do diagrama de fase do sistema e das condições de solidificação. Em blendas binárias onde os componentes são imiscíveis ou parcialmente miscíveis, o principal efeito do polímero não-cristalizável depende da perturbação causada pela presença das partículas dispersas na frente de crescimento esferulítico.

Quando o polímero cristalizável é o menor componente na blenda, o “melt” com fase-separada contém domínios descontínuos onde o polímero cristalizável é o maior ou total

componente (dependendo da miscibilidade). Nestes casos, um fenômeno chamado cristalização fracionada⁷ pode ocorrer e conduzir a um atraso nas taxas de cristalização dentro das gotículas (“droplets”) dispersas. Este atraso pode ser devido a uma maior depressão do ponto de fusão do material dentro da fase dispersa, comparado com a matriz, ou a uma mudança no mecanismo de nucleação (Di Lorenzo, 2003).

Em blendas com UCST, quando a cristalização começa dentro da região com uma fase, o componente amorfo pode ser rejeitado ou cercado (ocluído) dentro dos cristais em crescimento. Se a mobilidade das moléculas amorfas é baixa em comparação com a taxa de crescimento esferulítico, o componente não-cristalizável permanece dentro da região interlamelar e a composição da intercamada amorfa torna-se enriquecida de polímero amorfo por causa da solidificação do polímero cristalizável. Quando a cristalização ocorre numa região com duas fases, cristalização induzida pela separação de fases líquido-líquido pode ocorrer, porém, as moléculas do componente cristalizável são parcialmente presas (“trapped”) dentro das lamelas, o que geralmente limita sua mobilidade. Em alguns casos os dois componentes podem não sofrer separação de fases, contribuindo assim para uma fase homogênea supersaturada, e a cristalização previne a separação líquido-líquido. Quando a taxa de difusão do componente amorfo é alta, comparada com a taxa de cristalização, o polímero amorfo é rejeitado para fora dos cristalitos no “melt” restante (Di Lorenzo, 2003).

2.4. Cinética de transição de fases de polímeros: Nucleação e Crescimento

O processo de cristalização em polímeros é uma transição de fases onde cadeias poliméricas movem-se na direção de baixa configuração de energia, com troca de calor com o meio ambiente e a amostra. O processo de cristalização pode ser descrito baseado na teoria clássica de transição de fases, desenvolvida para substâncias de baixa massa molar e envolve basicamente duas etapas:

- Nucleação
- Crescimento

⁷ A cristalização fracionada ocorre quando múltiplos picos são formados na região de cristalização. Esses picos são observados em diferentes graus de super-resfriamento. Em blendas imiscíveis ou parcialmente miscíveis Koutsky et al. (1967) verificaram que o fenômeno está diretamente relacionado com o tamanho e com a morfologia dos domínios da fase dispersa.

Com o passar dos anos modelos teóricos têm sido propostos e trabalhados com o objetivo de promover descrição e predição do crescimento cristalino em polímeros. O modelo que se tornou dominante e mais amplamente usado no cálculo dos dados experimentais foi o desenvolvido por Hoffman e Lauritzen (1960 e 1961).

A teoria cinética molecular desenvolvida por Hoffman e Lauritzen promove o cálculo da taxa com a qual embriões cilíndricos de um tamanho crítico estável são formados pela agregação de segmentos poliméricos cujo comprimento (h) é igual à altura do embrião ao qual eles se unem. Através de flutuações térmicas em sistemas fora do estado de equilíbrio (solução abaixo do estado fundido ou estado fundido super-resfriado) ocorre a formação e desaparecimento de embriões. Um embrião consiste de um arranjo paralelo de cadeias moleculares e é caracterizado por uma altura (h), um número de cadeias (v), e uma energia superficial das faces paralela e perpendicular à cadeia molecular, (σ) e (σ_e) respectivamente. O embrião cresce ou desaparece pela aceitação ou repulsão dos segmentos de comprimento (h). A relação entre a energia livre de um embrião e o número de segmentos está esquematizada na Figura 10. Se o embrião apresentar um tamanho inferior à (v^*), a incorporação de novos segmentos causa um aumento da energia livre, se o tamanho for superior a (v^*), a incorporação de novos segmentos é acompanhada por uma diminuição da energia livre. Assim, uma vez ser atingido o tamanho (v^*), o embrião passa a ser denominado de núcleo de tamanho crítico, e cresce espontaneamente (Schultz, 1974).

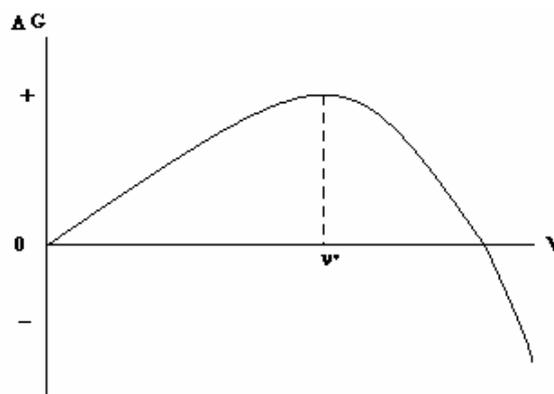


Figura 10: Energia livre do embrião em função do número de segmentos incorporados.
Fonte: Schultz, 1974. p. 395

O modelo teórico desenvolvido por Hoffman e Lauritzen, considera também o processo denominado de nucleação secundária como um estágio particular da cristalização. Eles consideram que a nucleação secundária é a etapa dominante durante o crescimento das

lamelas poliméricas e que a espessura das lamelas é determinada pela extensão longitudinal do núcleo secundário. A formação do núcleo secundário e o crescimento dos cristais com cadeia dobrada podem ser considerados como uma adição seqüencial de segmentos. Este processo é similar á nucleação primária, mas um menor número de novas superfícies por unidade de volume é criado, logo a barreira da energia de ativação é menor.

O primeiro passo na nucleação secundária é o assentamento de “strands” moleculares na superfície cristalina, o qual é seguido pela posterior adição de segmentos no mesmo substrato através do processo de dobra de cadeia.

2.4.1. Nucleação primária

A teoria de nucleação primária considera que se um núcleo de comprimento (l) contendo (v) cadeias poliméricas cada uma a uma distância (a) em uma ordem quadrada, o volume do núcleo é $(v a^2 l)$, a área da superfície lateral é $(4 l a \sqrt{v})$, e a área da superfície dobrada é $(2 v a^2)$. A variação da energia livre de Gibbs para a formação de um núcleo é dada pela Equação 16:

$$\Delta G = 4 l a \sqrt{v} \sigma + 2 v a^2 \sigma_e - v a^2 l \Delta f \quad \text{Equação 16}$$

onde: $\Delta f \cong \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m^o}$ é a variação de energia livre entre a fase cristalina e a fase amorfa, por unidade de volume.

A barreira de energia, ΔG^* , que deve ser superada para a formação de um núcleo de dimensões críticas pode ser calculada de acordo com a teoria clássica, maximizando a expressão da variação de energia livre com respeito à geometria do núcleo pela Equação 17:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial v} = \frac{\partial \Delta G}{\partial l} = 0 \quad \text{Equação 17}$$

$$\text{Conduzindo a } l^* = \frac{4 \sigma_e}{\Delta f}$$

A energia livre de formação de um núcleo com as dimensões da Equação 17 conduz à expressão abaixo:

$$\Delta G^* = \frac{32 \sigma^2 \sigma_e}{(\Delta f)^2} \quad \text{Equação 18}$$

No processo de nucleação heterogênea, o arranjo de cadeias é análogo ao já desenvolvido para nucleação homogênea. A energia livre de formação de um núcleo heterogêneo de dimensões críticas é obtida por analogia com a dedução anterior, conduzindo a:

$$\Delta G^* = \frac{32 (\Delta \sigma) \sigma \sigma_e}{(\Delta f)^2} \quad \text{Equação 19}$$

onde:
$$\Delta \sigma = \frac{\sigma + \sigma' - \sigma_s}{2}$$

σ' é a energia livre superficial da face paralela à cadeia molecular em contato com o substrato;

σ_s é a energia livre superficial do substrato.

Relacionando as Equações 18 e 19 observa-se que o substrato promove nucleação apenas quando $\Delta \sigma < \sigma$.

De acordo com a teoria clássica da nucleação a taxa de formação de um núcleo primário é dada pela Equação 20:

$$N \cong \frac{n k T_c}{h} \exp - \frac{\Delta F}{k T_c} \exp - \frac{\Delta G^*}{k T_c} \cong \frac{n k T_c}{h} \exp - \frac{\Delta F}{k T_c} \exp - \frac{32 \sigma^2 \sigma_e}{(\Delta f)^2 k T_c} \quad \text{Equação 20}$$

onde: n é o número de moléculas (número de Avogrado);

$\frac{k T_c}{h}$ é a frequência de vibrações termodinamicamente ativas;

h é a constante de Planck;

ΔF é a energia livre de ativação para o processo de transporte de moléculas através da interface líquido super-resfriado – cristal .

Na Equação 20 o primeiro fator exponencial, o termo transporte, $\frac{\Delta F}{k T_c}$, representa a probabilidade de um segmento de cadeia atingir a superfície do cristal; o termo nucleação, $\frac{\Delta G^*}{k T_c}$, representa a probabilidade de um núcleo atingir dimensões críticas (Basset, 1981).

A taxa de nucleação de um polímero semicristalino depende parcialmente da viscosidade do “melt” na temperatura de cristalização e principalmente da barreira de energia ΔG^* para formar um núcleo estável para posterior crescimento do cristal (Hage et al., 1999).

2.4.2. Nucleação secundária

Na teoria de nucleação é descrita a formação de um cristalito, mas durante o processo de crescimento é necessário considerar agregados de cristalitos. Estudos quantitativos em vários polímeros demonstram que o raio do esferulito aumenta linearmente com o tempo, sob condições isotérmicas. Foi verificada uma forte dependência da taxa de crescimento com a temperatura, semelhante ao processo de nucleação. Esta dependência com a temperatura, juntamente com a dependência linear em função do tempo, sugere que o crescimento esferulítico é controlado pela nucleação. Flory et al. (1955) postularam que o crescimento esferulítico em polímeros é efetuado pela deposição de sucessivas camadas monomoleculares de segmentos de polímero na superfície de um cristal primário estável. Este processo é denominado de nucleação secundária. No processo de crescimento supõe-se que as condições críticas podem ser atingidas quando um único segmento atinge a superfície da lamela (Hoffman et al., 1961). De forma análoga à nucleação primária, é proposto um modelo envolvendo cadeias moleculares dobradas (Hoffman et al., 1962).

A nucleação secundária é mais relevante do que a primária para o crescimento lamelar. Considerando o núcleo como uma placa retangular, assumindo que a espessura do substrato não é menor do que a do núcleo e que o núcleo está em contato com o substrato de acordo com a Figura 11, a expressão para o aumento de energia livre de formação é dada pela Equação 21:

$$\Delta G = 2 v a^2 \sigma_e + 2 a l \sigma - v a^2 l \Delta f \quad \text{Equação 21}$$

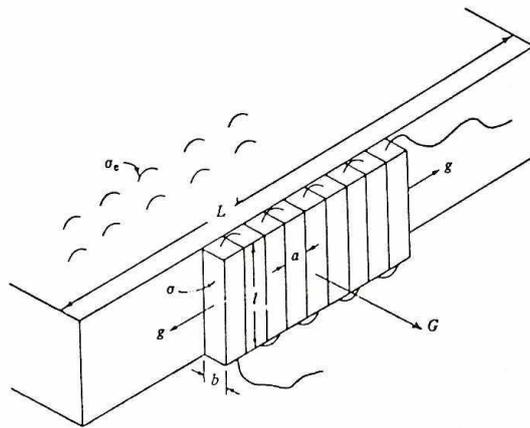


Figura 11: Modelo de uma superfície de nucleação e crescimento de um cristal de cadeia dobrada.
 Fonte: Basset, 1981. p. 149.

O procedimento utilizado anteriormente para a obtenção do núcleo crítico, através da relação: $\frac{\partial \Delta G}{\partial v} = \frac{\partial \Delta G}{\partial l} = 0$ não pode ser empregada nesta situação, porque implicitamente ela considera que v é um número grande e pode ser tratado como uma variável contínua. Porém, este procedimento conduz a:

$$l^* = \frac{2\sigma_e}{\Delta f} \quad \text{Equação 22}$$

Apenas a metade do tamanho do núcleo primário, e:

$$\Delta G^* = \frac{4a\sigma\sigma_e}{\Delta f} \quad \text{Equação 23}$$

As leis de velocidade que surgem nos vários modelos podem ser identificadas por uma dependência em $(\Delta T)^{-1}$ para a nucleação secundária, a qual prediz que a etapa que determina a velocidade envolve um núcleo com uma dimensão fixa e duas variáveis, apresentando um caráter bidimensional, enquanto na nucleação primária é observada uma dependência $(\Delta T)^{-2}$ que está associada a um núcleo com as três dimensões, apresentando assim um caráter tridimensional (Basset, 1981; Vilanova et al., 1985).

2.4.3. Teoria da taxa de crescimento

A teoria da cinética de cristalização foi desenvolvida considerando a dependência da temperatura na taxa de crescimento de um cristal. Há duas maneiras de crescimento cristalino denominados de regimes I e II. O Regime I é encontrado em baixos graus de super-resfriamento (altas temperaturas de cristalização) onde a nucleação é baixa e o crescimento cristalino é o processo dominante. O Regime II é observado em baixas temperaturas de cristalização, onde a nucleação ocorre com frequência maior do que o crescimento cristalino e é o processo dominante (Basset, 1981).

2.4.3.1. Regime de crescimento I

A taxa de crescimento do Regime I é descrita pela Equação 24:

$$G = G_{oI} \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{4 b \sigma \sigma_e}{\Delta f k T_c}\right) \quad \text{Equação 24}$$

$$\text{com } G_{oI} = b \left(\frac{k T_c}{h}\right) n_s J_1 \exp\left(\frac{2 a b \sigma_e \psi}{k T_c}\right)$$

onde: U^* ⁸ é uma energia requerida para o transporte das macromoléculas;

$$J_1 \text{ tem a forma } \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{R T}\right).$$

2.4.3.2. Regime de crescimento II

A taxa de crescimento do Regime II é descrita pela Equação 25:

$$G = G_{oII} \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{2 b \sigma \sigma_e}{\Delta f k T_c}\right) \quad \text{Equação 25}$$

⁸ O parâmetro U^* é convencionalmente adotado como $1.5 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ (6.3 kJ.mol^{-1}) (Vyazovkin et al., 2004 e 2006).

$$\text{com } G_{\text{OII}} = b \left(\frac{k T_c}{h} \right) J_1 \exp \left((2\psi - 1) \frac{a b \sigma_e}{k T_c} \right)$$

O crescimento cristalino sob Regime I promoverá superfícies mais lisas do que aquelas sob Regime II, onde ocorre o desenvolvimento de superfícies rugosas devido á múltipla nucleação, gerando assim diferenças morfológicas (Basset, 1981).

A equação geral para o crescimento cristalino apresenta a forma descrita abaixo:

$$G = G_0 \exp - \frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)} \exp - \frac{\Delta \Phi^*}{k T_c} \quad \text{Equação 26}$$

onde: R é a constante universal dos gases;

T_∞ ⁹ é a temperatura onde os movimentos associados com fluxo viscoso estão congelados e é definido como: $T_\infty = T_g - C$, onde C é uma constante;

G_0 é um termo pré-exponencial que contém todos os fatores que não dependem da temperatura;

k é a constante de Boltzmann;

$\Delta \Phi^*$ é a energia necessária para a formação de um núcleo de tamanho crítico, e é definido como:

$$\Delta \Phi^* = \frac{n b \sigma_e T_m^\circ}{\Delta H_m \Delta T},$$

onde: n é uma variável e depende do regime de crescimento, $n = 4$ para o Regime I, e $n = 2$ para o Regime II;

b ¹⁰ é a distância entre os dois planos de dobra adjacentes;

ΔH_m é a entalpia de fusão.

Quando a taxa de nucleação primária e a taxa de crescimento primária em polímeros são determinadas separadamente, ambas as propriedades aumentam com a redução da temperatura em temperaturas próximas ao ponto de fusão. Este comportamento para a nucleação é devido à diminuição do super-resfriamento, reduzindo a energia necessária para a

⁹ O parâmetro T_∞ é convencionalmente adotado como sendo 30K abaixo do valor da T_g , ou seja, $T_\infty = T_g - 30K$ (Vyazovkin et al., 2004 e 2006).

¹⁰ Palys et al. (1980) obtiveram um para o parâmetro b do PET igual a 5.53×10^{-10} m.

nucleação primária. A nucleação limita a taxa de cristalização em baixo super-resfriamento, enquanto a mobilidade molecular torna-se predominante em alto super-resfriamento.

Phillips et al. (1987) consideram que o processo de solidificação pode ocorrer em três diferentes regimes de crescimento, denominados de Regime I, II e III. O Regime I é observado em altas temperaturas de cristalização (T_c), onde a taxa de nucleação é suficientemente baixa; em baixas T_c onde a taxa de nucleação é alta é observado o Regime III, e em temperaturas intermediárias entre aquelas que conduzem os regimes I e III, há uma competição entre nucleação e solidificação pela dobra de cadeia causando múltiplas nucleações no substrato, que permitem a propagação lateral do núcleo, neste caso é observado o Regime II. A morfologia resultante do cristal vai depender do mecanismo de crescimento. Nos regimes II e III a superfície de crescimento é mais rugosa do que no regime I, por causa das múltiplas nucleações envolvidas.

A ocorrência dos três regimes de crescimento foi também demonstrada experimentalmente por Alamo et al. (1982), Lovinger et al. (1985), Allen et al. (1987) e Lazcano et al. (1988).

A ocorrência de um determinado regime de crescimento depende não apenas da temperatura, mas também da massa molecular, já que os mecanismos de crescimento de múltiplas nucleações (Regimes II e III) são ativados à altas temperaturas para polímeros de altas massas molares (Fatou et al., 1990).

2.5. Transição de fases em blendas poliméricas

As propriedades dos polímeros podem ser extensivamente modificadas através do processo de mistura polimérica. As propriedades das blendas cristalizáveis são determinadas não apenas pela miscibilidade (ou compatibilidade) dos componentes, mas também dependem da grande extensão de sua superestrutura cristalina e da sua morfologia. A adição de um segundo componente polimérico amorfo afeta as propriedades da fase cristalina do componente cristalizável, incluindo a cristalinidade total, a morfologia cristalina, as dimensões dos cristalitos e seus agregados, como também a interface amorfo-cristal. Então um completo entendimento do processo de cristalização nas blendas poliméricas é de enorme importância tecnológica e científica.

Como nos polímeros puros, a cristalização em blendas poliméricas pode ocorrer na faixa de temperatura limitada pela T_g e pela T_m . No caso de blendas miscíveis a faixa de temperatura na qual a cristalização pode ocorrer é alterada pela presença de um componente não-cristalizável, já que T_g e T_m são dependentes da composição. O efeito do componente amorfo na taxa de solidificação depende do valor relativo de sua T_g e da T_g do polímero cristalizável. Como os polímeros podem cristalizar apenas na faixa de temperatura de T_g a T_m é evidente que a variação destes dois parâmetros com a composição pode aumentar ou reduzir a faixa de temperatura onde a cristalização é possível (Di Lorenzo, 2003).

Na maioria das blendas miscíveis, a T_g do diluente amorfo é maior do que a do polímero cristalizável, o que produz um aumento da temperatura de transição vítrea da blenda com a concentração do diluente. Quando fortes interações são estabelecidas entre os componentes, também ocorre uma diminuição na T_m , estreitando o intervalo de temperatura onde ocorre a cristalização.

A variação da T_g de uma blenda é relacionada com a mudança da mobilidade das unidades cristalizáveis. Isto afeta a energia necessária para o transporte de cadeias poliméricas cristalizáveis no “melt” através da interface líquido-sólido. Nas blendas onde o componente amorfo possui uma T_g maior do que a T_g do polímero cristalino, redução na mobilidade das cadeias no “melt” é observada, e como consequência a taxa de crescimento esferulítico diminui com o aumento da proporção do componente amorfo. Nas blendas onde a T_g do diluente amorfo é menor do que a do componente cristalizável geralmente observa-se uma contribuição positiva para a taxa de crescimento (Cimmino et al., 1993).

Devido à presença de um segundo componente, o processo de cristalização nas blendas é diferente daquele para polímeros puros e, dependendo do grau de miscibilidade entre os componentes, pode-se ter os seguintes casos: blendas miscíveis e blendas imiscíveis.

2.5.1. Blendas miscíveis

Como em sistemas de um componente, as taxas de crescimento em blendas binárias nas quais os dois componentes são miscíveis a um nível molecular dependem principalmente da energia relacionada com o transporte das cadeias macromoleculares na direção dos cristais em crescimento (U^*) e da barreira de energia para a criação de um núcleo secundário de

tamanho crítico ($\Delta \Phi^*$) (de acordo com a teoria de Hoffman e Lauritzen). Nas blendas, ambos os termos são funções das características moleculares de cada componente. Assim, G é uma função complexa de todos os parâmetros que caracterizam o sistema, como a temperatura de cristalização, composição, temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e massa molecular (Di Lorenzo, 2003).

Para blendas miscíveis o termo transporte é obtido pela soma dos termos U_1^* e U_2^* , ambos os termos são dependentes da transição vítrea e aumentam com o aumento da T_g da blenda.

Boon et al. (1968) mostraram que para blendas miscíveis a expressão da energia livre requerida para formação de um núcleo de tamanho crítico deve conter a contribuição entrópica devido a probabilidade de selecionar seqüências cristalinas no melt emaranhado e é dada pela Equação 27:

$$\Delta \Phi^* = \left(\frac{n b \sigma \sigma_e T_m^\circ}{\Delta H_m \Delta T} \right) - \left(\frac{2 \sigma k T_m T_c \ln \phi_2}{b_o \Delta H_m \Delta T} \right) \quad \text{Equação 27}$$

Na Equação 27 o termo $-\left(\frac{2 \sigma k T_m T_c \ln \phi_2}{b_o \Delta H_m \Delta T} \right)$ é sempre positivo. Então, a energia necessária para a formação de um núcleo de tamanho crítico é geralmente maior em blendas do que em homopolímeros, o que contribui negativamente com a taxa de cristalização (Silvestre et al., 1996).

Para uma blenda miscível a equação que descreve a dependência de G com a temperatura e a composição pode ser escrita da seguinte forma:

$$G = \phi_2 G_o \exp - \frac{U_1^* + U_2^*}{R (T_c - T_\infty)} \exp - \left[\left(\frac{4 b \sigma \sigma_e T_m}{k T_c \Delta H_m \Delta T} \right) - \left(\frac{2 b \sigma k T_m T_c \ln \phi_2}{b \Delta H_m \Delta T} \right) \right] \quad \text{Equação 28}$$

onde: U_1^* é a energia requerida para rejeição do componente amorfo da frente de crescimento cristalino para a região amorfa;

U_2^* é a energia requerida para o transporte de moléculas cristalizáveis do “melt” para os cristais em crescimento.

Com base na teoria e conhecendo a temperatura de transição vítrea da blenda e a do componente puro cristalizável, $T_{g,2}$, é possível, com alguma aproximação, ou negligenciando

o efeito de T_m , prever a influência de um diluente amorfo na taxa de crescimento esferulítico de um polímero cristalizável. Pode-se ter os seguintes casos:

- $T_{g2} < T_{g\text{blenda}} \rightarrow G_{\text{blenda}} < G_2$, porque ambos os termos $\Delta\Phi^*$ e U^* influenciam negativamente G ;
- $T_{g2} > T_{g\text{blenda}} \rightarrow G_{\text{blenda}} > G_2$ ou $G_{\text{blenda}} < G_2$ se o efeito favorável do termo transporte sobrepor ou não, respectivamente, o efeito desfavorável de $\Delta\Phi^*$ (Silvestre et al., 1996).

Para blendas de PET com LCP (Vectra A950) encontrou-se que a energia de dobra σ_e aumenta com o aumento do LCP, indicando que a adição do LCP atua dificultando o processo de dobramento das cadeias de PET nas blendas (Marinelli et al., 2004). Por outro lado observou-se que a energia de dobra do PEO diminui em copolímeros com PMMA-co-PEO e tal comportamento foi explicado como resultado de uma entalpia favorável de mistura causada pela adição do PMMA (Richardson et al., 1995).

Em blendas de PET/PEI, miscíveis no “melt”, foi observado que a taxa de crescimento esferulítico do PET apresentou comportamento não linear, como resultado da competição entre os processos de crescimento esferulítico e decomposição spinodal (Jang et al., 1997; Chen et al., 1998).

Nas blendas PEN/PEI e PEEK/PEI foi observado um aumento na temperatura de cristalização a frio com a adição de PEI e este comportamento foi atribuído a uma redução na taxa de cristalização como resultado do efeito de diluição (Bicaki et al., 1998).

A presença de PVME em blendas com i PS gerou um aumento na taxa de crescimento esferulítico enquanto que a taxa de cristalização não foi afetada. Os resultados foram explicados como consequência do aumento da mobilidade das cadeias cristalizáveis no “melt” e da diminuição da taxa de nucleação devido à presença de PVME no “melt” (Amelino et al., 1990). O PVME também contribuiu para um aumento na taxa de crescimento esferulítico do s PS, já que adição do PVME causou uma diminuição na T_g das blendas e diminuiu U^* . Esta diminuição provavelmente deve ter sido superior ao aumento de $\Delta\Phi^*$, contribuindo para o aumento de G (Cimmino et al., 1992).

As blendas PCL/PVC e PCL/PE-clorinado, analisadas por Defieuw et al. (1989-A), apresentaram diferentes modos de segregação dos diluentes os quais afetaram a taxa de crescimento esferulítico do PCL nos dois tipos de blenda. G diminuiu nas duas blendas com o aumento da concentração do diluente, mas as blendas contendo PVC cristalizaram mais

lentamente do que as blendas PCL/CPE com o mesmo conteúdo de diluente amorfo, devido não apenas às diferentes distâncias de segregação das moléculas do diluente, mas também devido a menor mobilidade das cadeias de PCL circundadas por moléculas mais rígidas.

Krutphun et al. (2005) estudaram o comportamento de blendas PTT/PEN, as quais foram miscíveis em todas as composições analisadas. Foi avaliada a influência dos componentes da blenda na cristalização a frio e a partir do “melt” e observou-se que a temperatura de cristalização a frio diminuiu linearmente com o aumento do PTT. Este resultado foi interpretado como sendo efeito de uma cristalização simultânea do PTT e do PEN onde a presença do PTT que é um polímero mais cristalizável do que o PEN ajudou a promover a cristalização das blendas. Durante a cristalização a partir do “melt” a temperatura da cristalização diminuiu com o aumento do teor do menor componente e a depressão da temperatura de fusão foi observada nas blendas cristalizadas das duas maneiras (a frio e a partir do “melt”). Através de análises de difração de Raios-X nenhum novo pico foi observado para todas as composições estudadas indicando que tanto o PTT quanto o PEN cristalizam separadamente formando seus próprios cristalitos.

O SAN e o PH reduziram a taxa de crescimento esferulítico do PCL. A adição do PES, do _aPMMA e do PPO contribuíram com a diminuição em G do PEO, do PVDF e do _sPS, respectivamente. Pode-se ver que a adição de um polímero miscível a um semicristalino pode ter um importante efeito no regime sobre o qual a cristalização ocorre (Song et al., 2004; Juana et al., 1996; Dreezen et al., 1999; Sasaki et al., 1995; Cimmino et al., 1993-A).

2.5.2. Blendas imiscíveis

No caso de blendas onde os componentes são imiscíveis a presença de um material não-cristalizável pode influenciar apenas o termo transporte. Durante a cristalização os domínios do componente não-cristalizável podem ser rejeitados pela frente de cristalização nos contornos dos esferulitos e/ou podem ser cercados e deformados. A presença desses domínios na frente do plano de cristalização pode perturbar consideravelmente o crescimento esferulítico. Energia deve ser dissipada para rejeitar, cercar, e deformar a fase não-cristalizável. Estas energias constituem novas barreiras energéticas que controlam o crescimento esferulítico nas blendas.

Para blendas com fases separadas a equação que descreve a dependência de G com a temperatura e a composição pode ser escrita da seguinte forma:

$$G = G_o \exp - \frac{U^*}{R (T_c - T_\infty)} \exp - \left(\frac{\Delta \Phi^*}{k T_c} \right) \exp - \left(\frac{E_I + E_{II} + E_{III} + E_{IV}}{k T_c} \right) \quad \text{Equação 29}$$

onde: E_I é a energia dissipada para rejeição dos domínios e está relacionada com a viscosidade do “melt”;

E_{II} é a energia cinética necessária para ultrapassar (“overcome”) a inércia dos domínios (“drops”);

E_{III} é a energia requerida para criação de novas interfaces entre os esferulitos e as partículas dispersas;

E_{IV} é a energia dissipada pela deformação dos domínios cercados (“engulfed”).

As expressões para os termos energéticos $E_I - E_{IV}$ foram derivadas para o caso de um polímero que cristaliza de acordo com a morfologia esferulítica na presença de domínios esféricos de um componente não cristalizável e estão mostradas na Tabela 1 :

Tabela 1: Expressões para os termos de dissipação de energia em blendas binárias com um polímero cristalizável e um polímero não-cristalizável formando domínios dispersos.

Rejeição das partículas dispersas	$E_I = \frac{3 E G_1 r m_2 \phi_1}{2 \rho_m \bar{r}^2}$
	$E_{II} = \frac{m_2 \rho_p G_1^2 \phi_1}{2 \rho_p}$
Oclusão das partículas dispersas	$E_{III} = \frac{3 m_2 \Delta F \phi_1}{\rho_m \bar{r}}$
Deformação das partículas dispersas ^a	$E_{IV} = U(K) \frac{3 m_2 \gamma_{ps} \phi_1}{\rho_m \bar{r}}$

^a A energia de deformação é a soma de dois termos: o primeiro é relacionado com a mudança da superfície da partícula, o segundo depende da deformação viscoelástica do material. $U(K)$ é uma complexa função do coeficiente de deformação K dos domínios. Na expressão de E_{IV} apenas a mudança na superfície é levada em consideração com referência ao caso onde, $\Delta F > 0$.

Fonte: Di Lorenzo (2003), p. 679.

onde: m_2 é a massa molecular da unidade repetitiva do polímero cristalizável;

ρ_m e ρ_p são as densidades da matriz e das partículas dispersas, respectivamente;

\bar{r} é o raio das partículas dispersas;

G_1 é a taxa de crescimento esferulítico não perturbada;

$$E \text{ é dado por } E = \left(\frac{2}{3}\right) G^2 \pi \bar{r}^2 \rho_p$$

Martuscelli et al. (1982 e 1983) reportaram que a adição de elastômeros (EPM, EPDM e PⁱB) ao iPP modificaram a cristalização, a morfologia e o comportamento térmico das blendas, e que as propriedades das blendas dependem da estrutura química e da massa molecular dos elastômeros. Eles observaram que durante a cristalização apenas o processo de rejeição teve influência significativa na taxa de crescimento do polímero cristalizável. Nas blendas iPP/EPM o EPM foi rejeitado e formou seus próprios domínios na forma de gotículas (“droplets”), enquanto que nas blendas iPP/PⁱB ocorreu também separação de fases, onde o elastômero formou domínios esféricos que foram incorporados nas regiões intraesferulíticas do iPP. Uma diminuição na taxa de crescimento esferulítico e da temperatura de fusão foi verificada nas blendas com PⁱB. Esses comportamentos foram explicados como resultado da miscibilidade parcial das blendas iPP/PⁱB.

A cristalização não-isotérmica de blendas de PET com líquido cristalino polimérico (LCP) rodrum 3000, nas composições PET/LCP 100/0, 98/2, 90/10 e 70/30 foi estudada por Incarnato et al. (2004). Os resultados indicaram que o comportamento térmico do sistema foi fortemente influenciado pela composição da blenda, razão de viscosidade e das condições usadas no tratamento das amostras. Foi encontrado que uma concentração muito baixa (2%) de LCP promoveu um aumento na taxa de cristalização, e que um posterior aumento da concentração de LCP resultou numa progressiva diminuição da taxa de solidificação. Este comportamento foi atribuído a uma competição entre o efeito nucleante do LCP e uma diminuição na taxa de difusão das cadeias de PET na direção dos cristais em crescimento, devido à presença de gotículas (“droplets”) de LCP. Em baixas concentrações de LCP o efeito nucleante prevaleceu, enquanto que em altas concentrações de LCP a difusão do PET para frente de crescimento tornou-se a etapa predominante do processo de cristalização. A cristalinidade do PET nas blendas aumentou com o aumento do conteúdo de LCP.

O comportamento de cristalização das blendas PPS/PET e PPS/HDPE foi analisado por Jog et al. (1993), que registraram que a taxa de cristalização isotérmica e a taxa de nucleação do PPS foram aceleradas nas blendas com PET e retardadas nas blendas com HDPE.

Diminuição na taxa de nucleação esferulítica foi observada para blendas de PEO/_aPMMA cristalizadas isotermicamente. A nucleação heterogênea na blenda sofreu uma

depressão em comparação com a do PEO puro; da mesma maneira em amostras cristalizadas não isotermicamente, a probabilidade de nucleação de novos esferulitos na blenda foi menor do que para o PEO puro (Addonizio et al., 1987).

Para blendas de ρ PS/PVME uma diminuição da velocidade de crescimento esferulítico ocorreu com a adição de PVME. A taxa de cristalização não sofreu alteração e os resultados foram explicados como resultado do aumento da mobilidade das cadeias do polímero cristalizável no “melt” e da diminuição da taxa de nucleação devido a presença do PVME no “melt” (Amelino et al., 1990).

2.6. Cristalização a frio

Quando um polímero cristalizável como o PET, no estado sólido amorfo for aquecido em temperaturas acima da sua temperatura de transição vítrea o crescimento cristalino começa quando as moléculas tiverem energia cinética suficiente para dar início ao movimento molecular. Esta temperatura situa-se abaixo de T_m e acima de T_g , e o processo é tanto mais fácil de ocorrer quanto menor for a massa molar do material. Esse fenômeno, chamado de cristalização a frio pode desenvolver estruturas esferulíticas normais e é típico de polímeros como PET, PEN, PPS ou PEEK (Kenny et al., 1993; Liu et al., 1997; Nogales et al., 2001). O fenômeno surge da fraca mobilidade de núcleos planares benzênicos (hibridação sp^2 do carbono) e pode ser facilmente explicado: cadeias estando congeladas, o aquecimento envolve mobilidade crítica conduzindo a reorganização da estrutura.

A cristalização a frio pode ser facilmente observada por DSC, como um pico exotérmico entre T_g e T_m , como exemplificado na Figura 12.

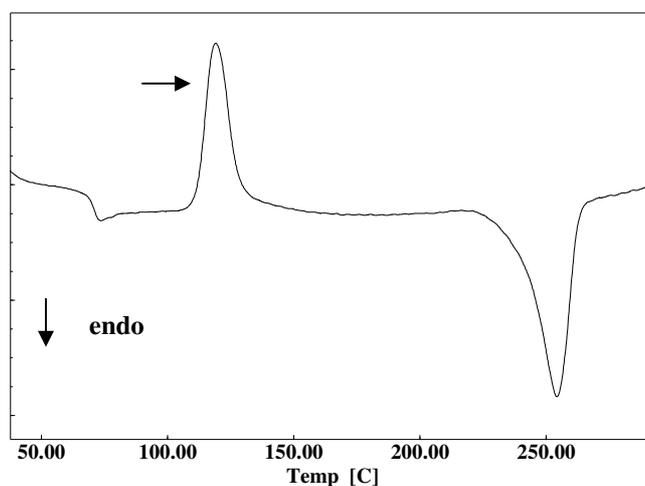


Figura 12: Curva típica de DSC mostrando um pico de cristalização a frio (indicado pela seta) do PET. Fonte: Wellen, 2001. p. 50.

A cristalização a frio como ocorre num estado de mobilidade relativamente baixa, resulta em uma estrutura relativamente imperfeita, que pode ser alterada quando o material é submetido a uma temperatura maior do que a de transição vítrea, mas antes da fusão propriamente dita.

Quando um material é bruscamente resfriado e posteriormente cristalizado a frio, seu grau de cristalinidade pode ser bastante elevado, situando-se relativamente próximo da amostra resfriada lentamente, mas com lamelas bem mais finas. A cristalização a frio é altamente recomendável quando se deseja um material com maior resistência mecânica (Baijal, 1982).

Groeninckx et al. (1980) analisaram a formação de estruturas morfológicas no PET em função da temperatura de cristalização a frio, observando que em baixas T_c s (100 – 150°C) ocorreu a formação de lamelas altamente ramificadas com pequenas dimensões laterais; a 200°C formaram-se estruturas lamelares ramificadas, mas com o desenvolvimento de um feixe de lamelas com orientação radial e em altas T_c s (215 – 245°C) estruturas típicas lamelares foram observadas.

Recozimento do PET em temperaturas próximas a sua T_g (68 e 75°C) antes do processo de cristalização a frio em condições não-isotérmicas promoveu uma diminuição em T_c , a qual tornou-se mais preponderante com o aumento da temperatura e do tempo de recozimento, sugerindo que o tratamento térmico favoreceu a cristalização do PET (Zhao et al., 2002).

Pingping et al. (2000) avaliaram o efeito da adição de CaCO_3 ao PET durante a cristalização não-isotérmica a frio, observando tanto um deslocamento do pico de cristalização para temperaturas mais baixas como também um aumento do grau de cristalinidade do PET após adição do CaCO_3 , o qual promoveu um aumento da taxa de nucleação do PET durante o processo de cristalização.

Em estudos com filamentos de PET estirados em altas velocidades, foi observado um deslocamento do pico de cristalização a frio para baixas temperaturas (próximo à T_g). Essa é uma característica de filamentos de PET com altas massas molares estirados em altas velocidades, gerando alta orientação que resultam num aumento da habilidade de início da cristalização termicamente ativa para temperaturas inferiores quando comparado ao PET de baixa massa molar (Lim et al., 1999). Em um estudo semelhante Varma et al. (1998) analisaram amostras de PET orientadas uniaxialmente e biaxialmente. Nos dois casos foi observada uma diminuição na temperatura do pico de cristalização e um aumento na taxa de

cristalização do PET com a razão de estiramento. Uma diminuição da energia de ativação para o processo de cristalização a frio também foi verificada nas amostras altamente orientadas.

2.6.1. Cristalização isotérmica

O desenvolvimento de uma fase cristalina no interior do material vítreo/fundido a uma temperatura constante é chamado “cristalização isotérmica”. A temperatura na qual o processo de cristalização ocorre exerce grande influência na taxa de cristalização, como também nos parâmetros cinéticos e nas propriedades dos materiais poliméricos (Liu et al., 1997; An et al., 1999; D'Alkaine et al., 2001; Dangseeyun et al., 2004; Guan et al., 2005). A Figura 13 ilustra curvas de DSC para a cristalização isotérmica a frio do PET. O estudo da cristalização tem uma considerável importância prática, pois as propriedades finais dos polímeros semicristalinos dependem muito do grau de cristalinidade. Os tratamentos da cinética de cristalização podem ser usados para elucidar o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais poliméricos.

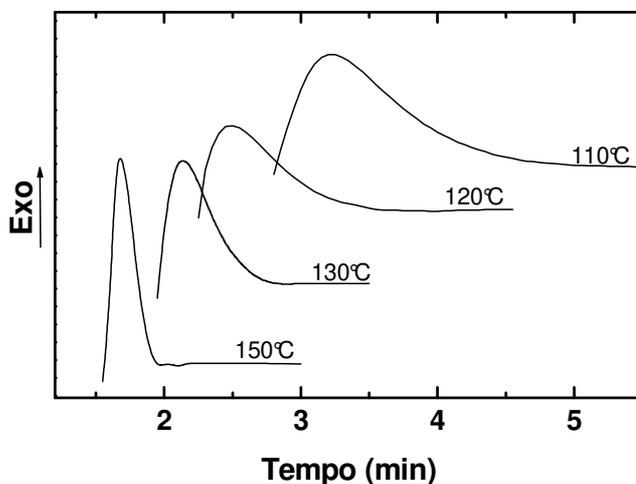


Figura 13: Curvas de DSC para a cristalização isotérmica do PET (temperaturas indicadas).
Fonte: Wellen et al., 2005. p. 105.

2.6.1.1. Cinética da cristalização isotérmica – Teoria de Avrami

A cinética de cristalização de materiais poliméricos sob condições isotérmicas para várias formas de nucleação e crescimento pode ser analisada por várias teorias (Avrami, 1939;

Evans, 1945; Flory et al., 1955; Morgan, 1954; Mandelkern, 1964;). Neste trabalho foi utilizada a teoria desenvolvida por Avrami (Avrami, 1939, 1940, 1941).

A teoria de Avrami foi inicialmente desenvolvida para pequenas moléculas, mas, polímeros cristalizam segundo um mecanismo análogo ao de substâncias de baixa massa molar: formação de núcleos cristalinos no seio da fase amorfa e seu subsequente desenvolvimento. Estes dois processos são descritos, respectivamente, pela taxa de nucleação N (número de núcleos formados por unidade de tempo e de volume de material não transformado) e pela taxa de crescimento G (acrécimo das dimensões do núcleo em cada direção, por unidade de tempo).

Durante o processo de cristalização os núcleos podem surgir instantaneamente no início do processo e o seu número permanecer constante (nucleação instantânea), ou podem se formar progressivamente durante o processo (nucleação esporádica). A teoria de Avrami foi desenvolvida considerando a taxa de nucleação (N) constante durante todo o processo de solidificação, porém esta aproximação deixa de ser realista à medida que a transformação avança e ocorre interação entre os núcleos em crescimento.

Avrami empregou considerações semelhantes para a etapa de crescimento, assumindo que os núcleos podem se desenvolver em uma, duas ou três dimensões originando geometrias na forma de bastão, disco ou esfera, respectivamente, e que a taxa de crescimento (G) durante todo o processo é constante. Entretanto, essa consideração pressupõe que não há contato entre os núcleos em crescimento, quando na prática o crescimento cristalino é retardado à medida que os núcleos encontram regiões já cristalizadas e finalmente cessa quando toda a massa disponível está transformada (cristalização primária) (Schultz, 1974).

Avrami assumiu também que o local de formação dos núcleos é aleatório, que a densidade da fase cristalina é a mesma para todas as estruturas em crescimento e que não ocorre rearranjo cristalino após a cristalização (cristalização secundária).

Segundo a teoria desenvolvida por Avrami a variação da cristalinidade com o tempo apresenta a forma descrita na Equação 30:

$$1 - X_t = e^{-K t^n} \quad \text{Equação 30}$$

onde: X_t é a fração de material cristalizado no tempo t ;

K é uma constante de velocidade, função das velocidades de nucleação e crescimento cristalino;

n é o expoente de Avrami e descreve informações qualitativas sobre a natureza dos processos de nucleação e crescimento cristalino.

A equação de Avrami pode ser linearizada e reescrita na forma de duplo logaritmo como mostrado na Equação 31:

$$\text{Log} [-\text{Ln} (1 - X_t)] = \text{Log} K + n \text{Log} t \quad \text{Equação 31}$$

Os parâmetros de Avrami (n e K) podem ser estimados através da inclinação da reta obtida a partir do gráfico de $\text{Log} [-\text{Ln} (1 - X_t)]$ em função de $\text{Log} t$, onde os valores dos expoentes n e K correspondem, respectivamente, ao coeficiente angular e ao coeficiente linear da representação gráfica. Um gráfico típico está mostrado na Figura 14.

Como mencionado a equação de Avrami foi desenvolvida para geometria esférica, em forma de disco e bastão, representando crescimento tri, bi e unidimensional, respectivamente. A Tabela 2 ilustra uma lista de valores de n associados às morfologias.

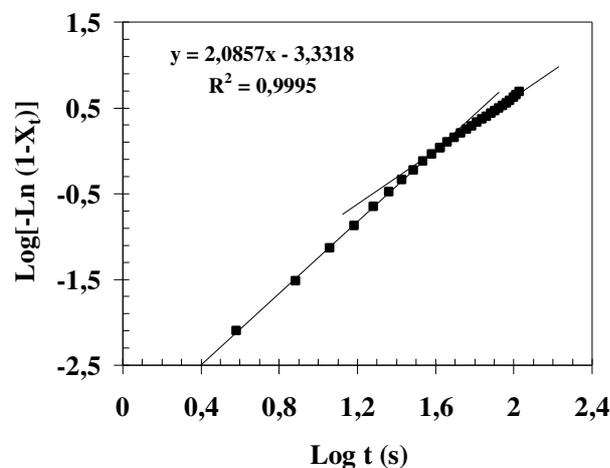


Figura 14: Curva de Avrami para a cristalização isotérmica a frio do PET à 125°C. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.

Tabela 2: Valores do expoente de Avrami para vários tipos de nucleação e crescimento.

Geometria de crescimento	Nucleação instantânea	Nucleação homogênea	Nucleação heterogênea
Esferulito	3	4	4 > n > 3
Disco	2	3	3 > n > 2
Bastão	1	2	2 > n > 1

As aproximações assumidas na teoria de Avrami raramente podem ser simultaneamente satisfeitas. Conseqüentemente, com grande freqüência tem sido encontrado que ao contrário das predições teóricas, valores não inteiros de n (An et al., 1997; Lu et al., 2001; Kiflie et al., 2002), valores de $n < 1$ (Bragato et al., 1983; Desai et al., 1985; Shiomi et al., 2001) e $n > 4$ (Bogoeva-Gaceva et al., 1998; Chen et al., 1998; Li et al., 2005) são obtidos. Naturalmente, estes resultados têm sido atribuídos ao fato que uma ou algumas das considerações não terem sido satisfeitas. A presença de um processo de cristalização secundário e modos de nucleações diferentes têm sido particularmente observados. Porém, a equação de Avrami continua a produzir informações muito úteis sobre a cinética de cristalização de polímeros e o conhecimento metucioso das conseqüências de suas limitações experimentais e teóricas é de grande importância (Grenier et al., 1980).

A constante de velocidade K é muito sensível à temperatura de cristalização. Quanto menor for esta maior a constante de velocidade durante a cristalização a partir do “melt” (o contrário é observado na cristalização a frio). Uma relação empírica entre K e n é dada pela Equação 32:

$$K = \frac{1}{t_{0.5}^n} \quad \text{Equação 32}$$

onde: $t_{0.5}$ é o tempo necessário para que 50% do material seja cristalizado.

O tempo requerido para que ocorra a cristalização total em determinadas temperaturas (cristalização isotérmica) pode ser muito longo, logo é comum se definir a taxa de cristalização em uma dada temperatura como o inverso do tempo necessário para se atingir a metade da mudança total de volume do material conseguida em tempos muito longos. Esse tempo, definido como $t_{0.5}$, é determinado a partir de parâmetros cinéticos e pode ser calculado através da Equação 33:

$$t_{0.5} = \left(\frac{\text{Ln } 2}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 33}$$

A taxa de cristalização $C_{0.5}$ pode então ser obtida através da Equação 34:

$$C_{0.5} = (t_{0.5})^{-1} \quad \text{Equação 34}$$

O tempo para que se complete a metade do processo de cristalização ($t_{0,5}$) é função da competição entre dois processos, nucleação e mobilidade molecular. Em altas temperaturas (baixos superesfriamentos), a nucleação é o processo determinante enquanto, que em baixas temperaturas, a mobilidade molecular torna-se dominante (Skoglund et al., 1996).

A forte dependência da constante de velocidade, K , com a temperatura pode ser observada na Figura 15. No intervalo em que ocorre cristalização, uma variedade de polímeros apresenta comportamento similar: em altas temperaturas na vizinhança do ponto de fusão a velocidade de cristalização é muito lenta; sinais de cristalinidade podem não ser detectados durante certo intervalo de tempo. Quando a temperatura decresce, a velocidade aumenta progressivamente, passa através de um máximo e em temperaturas afastadas do máximo a velocidade global torna-se novamente pequena, quando a mobilidade das cadeias é muito pequena, e a cristalização passa a ser controlada pela difusão. Em temperaturas que a taxa é muito baixa, o polímero pode ser super-resfriado e mantido no estado amorfo. Para muitos polímeros em temperaturas abaixo da T_m , a velocidade é tão elevada que é extremamente difícil detectar a temperatura na qual ela atinge o máximo (Billmeyer, 1984).

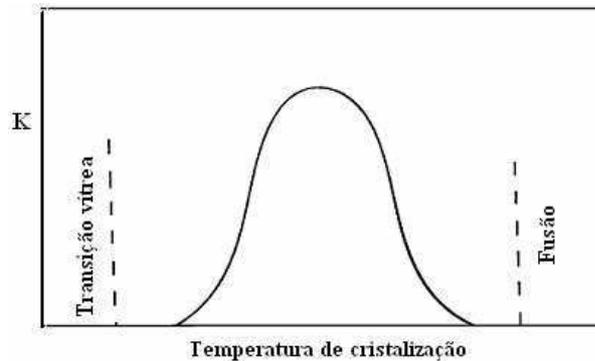


Figura 15: Representação esquemática da velocidade de cristalização global, K , em função da temperatura de cristalização.
Fonte: Silva, 1991. p. 26.

A dependência da taxa de cristalização com a temperatura é determinada por dois fatores opostos:

- Nucleação
- Destruição dos núcleos pelo movimento térmico.

Desta maneira, o grau de superesfriamento ΔT ($\Delta T = T_m^\circ - T_c$) é muito importante na cinética de cristalização isotérmica. Há uma temperatura ótima de cristalização acima da qual

a cristalização é limitada pela baixa nucleação e abaixo dela pela alta viscosidade do polímero fundido, que dificulta o movimento molecular. A taxa de nucleação máxima ocorre mais próxima de T_g , enquanto que a taxa de crescimento máximo próxima de T_m . A taxa de cristalização máxima ocorre em uma temperatura entre as duas máximas anteriores, como ilustrado na Figura 16 (Billmeyer, 1984).

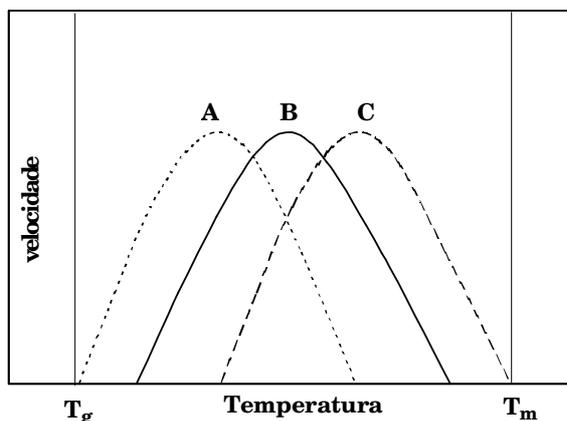


Figura 16: Representação esquemática das taxas de nucleação (A), cristalização (B) e crescimento (C) em função da temperatura.

Pesquisas sobre o comportamento do PET durante o processo de cristalização isotérmico mostraram que nos estágios finais a cristalinidade não se desenvolve tão rapidamente como predita pelo modelo de Avrami. Esta diminuição pode refletir uma redução na taxa de crescimento linear dos esferulitos nos últimos estágios de crescimento, ou talvez o crescimento se torne mais limitado estericamente. Ambas as possibilidades são consistentes com a cristalização secundária seguindo o crescimento primário cristalino (Reinsch et al., 1996; Molinuevo et al., 1998; Wang et al., 1999).

O estudo da cinética de cristalização isotérmica do PET tem despertado grande interesse ao longo dos anos e vários grupos de pesquisa vêm analisando seu comportamento sob a influência de diferentes aspectos entre os quais pode-se citar: diferentes temperaturas de cristalização (Collier et al., 1966; Groeninckx et al., 1980; Pingping et al., 1999; Tan et al., 2000; Minakov et al., 2004), presença de agentes nucleantes (Van Antwerpen et al., 1972; Garcia 1984; Bian et al., 2003; Run et al., 2005), diferentes histórias térmicas (Roberts 1969; Zhang et al., 1998; Wang et al., 1999; Lu et al., 2001; Kiflie et al., 2002), presenças de fibras (Reinsch et al., 1992), diferentes teores de umidade (Jabarin, 1987), diferentes condições de deformação (Myung et al., 2001), diferentes condições de processamento (Sheldon, 1963), diferentes níveis de orientação (Desai et al., 1985), diferentes condições de polimerização

(Jabarin, 1987; Chen et al., 1998), diferentes modificações estruturais (Li et al., 1999; Xiao et al., 2002; Li et al., 2005) e variação de massa molar (Van Antwerpen et al., 1972; Jabarin 1987).

Hay et al. (1979) avaliaram o efeito da sobreposição das frentes de cristalização, nucleação não ao acaso, mudança na densidade radial e o aparecimento de agulhas (“rods”) e discos entre as esferas em cristalização, nos valores de n e K . Eles concluíram que a equação de Avrami é uma aproximação bastante razoável para polímeros, exceto quando ocorre uma mudança na densidade radial e observaram que uma diminuição de 10% na densidade radial induz a um aumento em n de 3.0 para 4.5 e uma significativa diminuição em K .

Reinsch et al. (1996) estudaram a cristalização a partir do “melt” do PET puro e do PET modificado com aditivos. Em ambos os sistemas a taxa de cristalização diminuiu com o aumento da temperatura de cristalização. A taxa de cristalização isotérmica do PET aumentou de forma significativa com a adição de inibidores de transesterificação e antioxidantes. Em todas as temperaturas de cristalização estudadas este aumento pode ser resultado de nucleação heterogênea gerada por um ou ambos os aditivos. A cristalização neste regime é esperada ser controlada pela nucleação. É possível também que um ou ambos os aditivos possam reagir quimicamente com o PET, e que o mecanismo de nucleação envolva estes produtos de reação. A adição de inibidores de transesterificação e antioxidantes pode afetar a taxa de crescimento linear dos esferulitos através de um aumento na mobilidade molecular.

Atualmente o PET vem sendo muito utilizado na obtenção de blendas poliméricas, porém poucos estudos sobre o processo de cristalização isotérmico dessas blendas podem ser encontrados na literatura.

Liang et al. (1997) estudaram a cristalização do PET a partir do estado vítreo e a partir do “melt”. Eles observaram que durante a cristalização a partir do estado vítreo a introdução de um cristal líquido polimérico (LCP) (Vectra A900) atua como um agente nucleante, ou seja, acelera a velocidade de cristalização do PET, porém durante a cristalização a partir do “melt” um comportamento oposto foi observado. Neste último caso o LCP inibe a cristalização do PET devido à presença de uma mesofase de LCP superesfriada. Kim et al. (1998) analisaram o efeito da adição de três LCPs no processo de cristalização isotérmico do PET a partir do “melt”. Nos três casos foi observado um aumento da taxa de cristalização do PET com a adição do LCP, em todas as T_c s empregadas.

Kong et al. (2002) reportaram que a presença do PC nas blendas PET/PC retardou a cristalização do PET. Eles empregaram o modelo de Avrami para obtenção dos dados cinéticos e o expoente de Avrami, n , apresentou valores próximos a 3 o que corresponde a

uma morfologia esferulítica formada por nucleação heterogênea, e a constante de velocidade, K , diminuiu com o aumento da temperatura de cristalização e da concentração de PC nas diferentes composições analisadas.

Reinsch et al. (1996) observaram um aumento no coeficiente de Avrami com a temperatura em blendas PET/PC após adição de um antioxidante (Irganox 1076), concluindo que esse comportamento pode ser resultado de uma mudança de nucleação atérmica para nucleação térmica, para o mesmo crescimento morfológico, ou pode ser uma transição para um crescimento menos constrangido, como uma transição de crescimento bidimensional para tridimensional.

Um aumento na taxa de cristalização do PET foi observado com adição dos copoliésteres P28 (POB/PET 20/80) e P82 (POB/PET 80/20), os quais atuaram como agentes nucleantes durante o processo de cristalização do PET a partir do “melt”. A constante de velocidade K aumentou com a diminuição da temperatura de cristalização e o expoente de Avrami, n , apresentou valores próximos a 2.5 para as duas blendas (Ou et al., 1994; Ou et al., 1996).

2.6.2. Cristalização não isotérmica

O estudo da cristalização em um ambiente em contínua mudança da temperatura com o tempo é de grande interesse, já que os processos industriais ocorrem geralmente sobre condições não-isotérmicas.

Estudos mostram que a taxa de cristalização não isotérmica varia com a temperatura, e que a forma característica da curva é uma consequência do crescimento que é diminuído aumentando-se a viscosidade em temperaturas próximas a T_g , e diminuindo as forças termodinâmicas ao se aproximar de T_m (cristalização a partir do “melt”) (Di Lorenzo et al., 1999). A taxa de aquecimento/resfriamento também apresenta uma grande influência na taxa de cristalização não isotérmica como ilustrado na Figura 17. Durante a cristalização não isotérmica a frio quando altas taxas de aquecimento são empregadas a ativação dos núcleos ocorre em temperaturas mais elevadas. Por outro lado quando são usadas baixas taxas de aquecimento a cristalização é observada em temperaturas inferiores, comportamento inverso ocorre para a cristalização a partir do “melt” (Cebe 1988; Sajkiewicz et al., 2001; Supaphol et al., 2004).

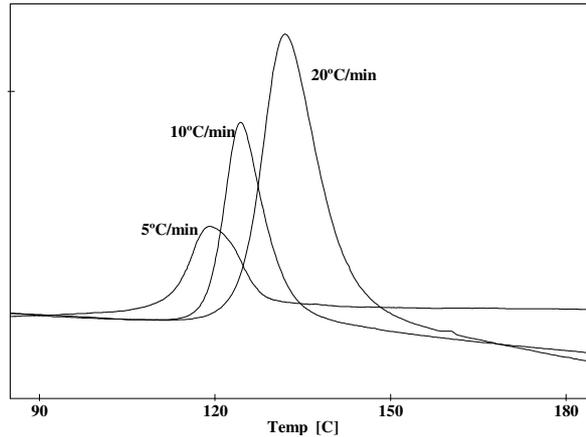


Figura 17: Curvas de DCS do PET para a cristalização não isotérmica por aquecimento do polímero vítreo (Taxas de aquecimento indicadas)

Fonte: Wellen et al. 2005-A. p.102.

2.6.2.1. Cinética da cristalização não isotérmica – Teoria de Ozawa

Uma das teorias utilizadas neste trabalho para o estudo da cinética de cristalização não isotérmica foi a desenvolvida por Ozawa (1971), a qual é uma extensão da teoria de Avrami. Uma vantagem da teoria de Ozawa é a possibilidade de comparar os resultados dos contínuos aquecimentos/resfriamentos com os resultados isotérmicos extraídos da equação de Avrami. O modelo requer que a cristalização ocorra a uma taxa constante de variação da temperatura com o tempo, $\left(\frac{dT}{dt}\right) = \text{cte}$ e que os núcleos cresçam como esferulitos (Ozawa, 1971).

Ozawa assumiu que a cristalização não isotérmica é governada pelos mesmos mecanismos considerados por Avrami para a cristalização em condições isotérmicas. A equação de Ozawa apresenta a seguinte forma:

$$1 - X_t = \exp\left(-\frac{K_{(T)}}{|dT/dt|^m}\right) \quad \text{Equação 35}$$

definindo $\left(\frac{dT}{dt}\right) = \phi$, tem-se que a equação de Ozawa apresenta a forma mostrada na

Equação 36:

$$1 - X_t = \exp\left(-\frac{K_{(T)}}{\phi^m}\right) \quad \text{Equação 36}$$

onde: $K_{(T)}$ é a função de aquecimento/resfriamento da cristalização não isotérmica;
 m é o expoente de Ozawa e depende dos mecanismos de nucleação e crescimento.

Aplicando um duplo logaritmo na Equação 36 tem-se que a equação de Ozawa passa a apresentar a seguinte forma:

$$\text{Ln} [-\text{Ln} (1 - X_t)] = \text{Ln} \left[K_{(T)} + m \text{Ln} \left(\frac{1}{\phi} \right) \right] \quad \text{Equação 37}$$

A teoria de Ozawa é válida quando o gráfico de $\text{Ln} [-\text{Ln} (1 - X_t)]$ versus $\text{Ln} 1/\phi$ em temperaturas constantes for uma reta, com (m) sendo a inclinação e $(K_{(T)})$ a intersecção da reta, respectivamente. Um gráfico típico está mostrado na Figura 18.

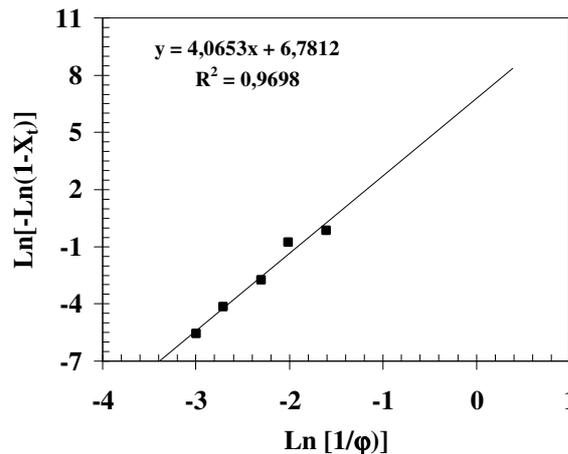


Figura 18: Curva de Ozawa para a cristalização não isotérmica a frio do PET à 120°C. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.

A taxa de cristalização não isotérmica depende da taxa de aquecimento/resfriamento, conseqüentemente, a constante da taxa de cristalização, K^{11} , pode ser correlacionada adequadamente. Assumindo uma taxa de aquecimento/resfriamento constante, é possível obter a constante de velocidade de cristalização final corrigida, K' , de acordo com a Equação 38 (Liu et al., 1997):

¹¹ Em estudos onde a teoria de Avrami é empregada durante a análise da cinética da cristalização não isotérmica, a constante de velocidade K (cristalização isotérmica) pode ser correlacionada de acordo com a Equação 38 (Jeziorny, 1978).

$$\text{Log } K' = \frac{\text{Log } K}{\phi}$$

Equação 38

É importante ressaltar que a teoria de Ozawa apresenta limitações relacionadas com a determinação da morfologia. Como este modelo se baseia em medidas feitas em diferentes taxas de aquecimento/resfriamento é difícil determinar a morfologia, pois esta varia em função deste parâmetro.

Jabarian (1987) reportou um estudo sobre o comportamento de cristalização do PET em condições não-isotérmicas em função da massa molecular, do sistema de catalisador na policondensação e das condições de polimerização. Jabarian provou que é possível obter uma taxa de resfriamento mínima requerida para produzir PET sem cristalinidade detectável através de um estudo sobre cristalização em condições não-isotérmicas. Os requisitos de resfriamento para produzir PET não-cristalino dependem da massa molecular e, mais importante, do sistema de catalisador usado na etapa de policondensação. A ausência de cristalinidade é um requerimento necessário para produzir produtos transparentes.

Seguindo o estudo realizado por Jabarian (1987), Fann et al. (1998) mostraram que o modo de resfriamento do DSC pode ser usado para aperfeiçoar as condições para manter a cristalinidade num nível mínimo durante a produção das garrafas de PET. A determinação dos parâmetros cinéticos para a cristalização do PET indicou que os fatores competitivos de nucleação e crescimento dos esferulitos do PET durante o processo de resfriamento foram os fatores principais que determinaram o grau de cristalinidade no produto final.

Pilati et al. (1997) estudaram o processo de cristalização não-isotérmico a partir do “melt” de amostras de PET com diferentes massas molares, preparadas com diferentes sistemas de catalisadores. A temperatura do pico de cristalização (T_c) sofreu influência não apenas da massa molecular, mas também do teor de agrupamentos carboxila, do tipo de catalisador residual, dos tratamentos de dissolução-reprecipitação e do fenômeno de re-fusão. A concentração de grupos terminais carboxila, como também a interação dos grupos terminais do PET com o catalisador contribuíram para uma diminuição de T_c . Os efeitos observados foram interpretados considerando que a interação dos grupos terminais das cadeias do PET conduz a um aparente aumento da massa molecular, o qual proporciona uma diminuição na mobilidade da cadeia e é responsável pela diminuição na taxa de cristalização do PET.

Um outro estudo sobre a cristalização não isotérmica do PET a partir do “melt” foi realizado por Sajkiewicz et al. (2001). Eles chegaram à conclusão que o modelo de Ozawa

pode ser usado no estudo da cristalização não isotérmica do PET apenas quando baixas taxas de resfriamento forem empregadas, já que para taxas de resfriamentos superiores a $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ grandes desvios de linearidade foram observados. Eles notaram também desvios do modelo de Ozawa no início e no término do processo de cristalização não isotérmico, os quais foram atribuídos a constrangimentos espaciais do crescimento esferulítico.

Incarnato et al. (1998) estudaram o comportamento de cristalização de blendas PET/Rodrum 3000 em condições isotérmicas e não-isotérmicas, empregando as teorias de Avrami e de Ozawa, respectivamente. Os autores verificaram que ambas as teorias descreveram o comportamento de cristalização das blendas de forma satisfatória. A teoria de Ozawa também foi aplicada com sucesso por Minkova et al. (1995), durante o estudo da cinética de cristalização não-isotérmica do PPS e das blendas PPS/Vectra A.

Li et al. (1999) pesquisaram o comportamento de cristalização de copolímeros PET-_{co}-PEI nas composições (100/0), (90/10) e (85/15). O processo de cristalização foi estudado tanto em condições isotérmicas como em condições não-isotérmicas. A teoria de Avrami foi observada ser falha durante o estudo da cristalização em condições isotérmicas enquanto que a teoria de Ozawa descreveu de forma satisfatória o processo de cristalização em condições não-isotérmicas. Através da teoria de Ozawa os autores puderam concluir que o processo de cristalização não-isotérmico dos copolímeros é dominado pela nucleação heterogênea. Os autores observaram também que a presença de PEI atua retardando a velocidade de cristalização do PET nos copolímeros.

A validade da teoria de Ozawa foi também pesquisada por Kong et al. (2001), durante a cristalização não isotérmica do copolímero segmentado PET-_{co}-PEO e do homopolímero PEO. Eles verificaram que a equação de Ozawa descreve com sucesso o comportamento de cristalização do homopolímero PEO, mas falha na descrição da cristalização do copolímero devido à ocorrência de cristalização secundária nos estágios finais do processo de cristalização que não pode ser negligenciada.

A cristalização secundária também inviabilizou a utilização da equação de Ozawa durante o estudo da cristalização não isotérmica do PEEK (Cebe, 1988), do PE (Eder et al., 1983), do PA66 (Won et al., 2000).

Pode-se observar que a literatura apresenta diversos exemplos de sistemas poliméricos em que a teoria de Ozawa foi utilizada. Em alguns casos a teoria de Ozawa foi empregada com sucesso enquanto que, em outros, comportamento inverso foi observado.

Várias outras teorias como é o caso das teorias de Ziabicki (1967), Nakamura et al. (1972, 1973), Jeziorny (1978), Patel et al. (1991), Douillard et al. (1993), Herrero et al.

(1994), Mo et al. (1997), foram desenvolvidas com o objetivo de possibilitar uma análise da cinética de cristalização em condições não isotérmicas dos polímeros.

A teoria desenvolvida por Mo também foi empregada neste trabalho durante o estudo da cinética de cristalização a frio em condições não isotérmicas.

2.6.2.2. Cinética da cristalização não isotérmica – Teoria de Mo

A teoria proposta por Mo et al. (Liu et al., 1997-A e 1997-B) possibilita o estudo da cinética de cristalização não isotérmica e foi desenvolvida combinando conceitos presentes na teoria de Avrami (Equação 30) e na teoria de Ozawa (Equação 35).

Durante o processo de cristalização não isotérmico a relação entre o tempo de cristalização e a temperatura de cristalização é dada por:

$$t = \frac{|T_o - T|}{\phi} \quad \text{Equação 39}$$

onde: T é a temperatura no tempo t;

T_o é a temperatura no início da cristalização (t = 0);

φ é a taxa de aquecimento/resfriamento.

A cristalinidade relativa está correlacionada com a taxa de aquecimento/resfriamento (φ) e com o tempo (t) (ou temperatura T), a relação entre φ e t pode ser derivada para um dado grau de cristalinidade. Partindo dos conceitos presentes na Equação 30, na Equação 35 e na Equação 39; Mo obteve uma nova equação cinética para cristalização não isotérmica, a qual apresenta a forma mostrada na Equação 40:

$$\text{Log } K + n \text{ Log } t = \text{Log } K_{(T)} - m \text{ Log } \phi \quad \text{Equação 40}$$

A Equação 40 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\text{Log } \phi = \text{Log } F_{(T)} - a \text{ Log } t \quad \text{Equação 41}$$

onde: F_(T) está relacionado com o valor da taxa de aquecimento/resfriamento e pode ser obtido através da equação:

$$F_{(T)} = \left[\frac{K_{(T)}}{K} \right]^{1/m} \quad \text{Equação 42}$$

onde: a é a razão entre o expoente de Avrami (n) e o expoente de Ozawa (m), ou seja,

$$a = \frac{n}{m}.$$

Os parâmetros de Mo ($F_{(T)}$ e a) podem ser estimados para um dado grau de cristalinidade relativa através da reta obtida a partir do gráfico de $\text{Log } F_{(T)}$ versus $\text{Log } t$, com $-a$ sendo a inclinação e $\text{Log } F_{(T)}$ o intercepto da reta. Um gráfico típico está mostrado na Figura 19.

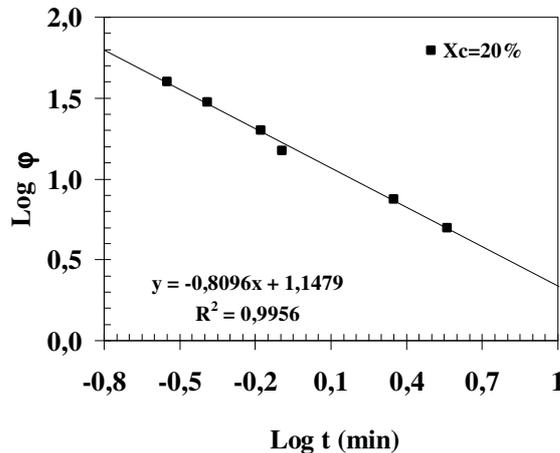


Figura 19: Curva de Mo para a cristalização não isotérmica a frio do PET para $X_t = 20\%$. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.

A vantagem de utilizar a teoria de Mo é que ela possibilita a avaliação do comportamento de cristalização em determinados intervalos de cristalinidade, ao contrário da teoria de Ozawa onde é analisada a cristalinidade em diferentes temperaturas. Durante o estudo da cristalização não isotérmica através da teoria do Ozawa dependendo das taxas de aquecimento/resfriamento empregadas uma amostra pode estar iniciando a cristalização enquanto a outra pode estar nos últimos estágios de cristalização (ver Figura 17), o que geralmente promove desvios de linearidade devido as diferenças morfológicas encontradas em ambas as amostras.

Gao et al. (2004) estudaram a cinética de cristalização não isotérmica do BMDPE utilizando a teoria de Ozawa e a teoria de Mo. As curvas de Ozawa apresentaram desvio de

linearidade e o método foi considerado falho, mas quando a teoria de Mo foi empregada linhas retas foram obtidas tornando o método adequado no estudo da cinética de cristalização não isotérmica.

Qiao et al. (2000) analisaram o comportamento de cristalização não isotérmico do P3DDT e do P3ODT pelas teorias de Ozawa e de Mo. A teoria de Ozawa mostrou-se falha durante análise cinética do P3DDT e pôde apenas ser empregada para o P3ODT, enquanto que a teoria de Mo apresentou bons resultados para os dois polímeros. Os autores adotaram a equação de Kissinger (1956) para o cálculo da energia de ativação do processo de cristalização e obtiveram os valores: 184.79 kJ/mol e 246.93 kJ/mol para o P3DDT e P3ODT, respectivamente. O P3DDT apresentou um menor valor de energia de ativação em relação ao P3ODT o que indica que a cristalização no P3DDT ocorreu mais facilmente do que no P3ODT.

A cinética de cristalização não isotérmica de blendas PPDO/PEG foi analisada por Zheng et al. (2005), também empregando as teorias de Ozawa e de Mo. Mais uma vez a teoria de Ozawa falhou, enquanto que a teoria de Mo descreveu o processo de cristalização das blendas perfeitamente.

Mo (Liu et al., 1997-A) aplicou tanto sua teoria como a de Ozawa no estudo da cristalização do PEEKK, onde analisou a cinética de cristalização não isotérmica tanto a partir do estado vítreo como a partir do “melt”. Nos dois processos de cristalização foi observado que as curvas de Ozawa apresentaram desvio de linearidade o que torna o método inadequado para o estudo cinético da cristalização. Por outro lado o modelo de Mo descreveu adequadamente os dois processos de cristalização do PEEKK. Mo concluiu que o desvio das curvas de Ozawa deve-se ao fato de algumas considerações feitas, as quais não podem ser ignoradas para alguns polímeros como é o caso da cristalização secundária, espessamento de lamelas (“thickness”) com a temperatura de cristalização.

Capítulo 3: Experimental

3.1. Introdução

Este capítulo descreve os procedimentos experimentais empregados neste trabalho. Inicialmente apresenta os materiais utilizados e a metodologia aplicada no processo de obtenção das blendas poliméricas. Em seguida delinea as técnicas praticadas durante a caracterização das amostras evidenciando a importância de cada uma desta no entendimento do comportamento das propriedades das blendas. Por fim, ilustra as rotas utilizadas na investigação da cristalização a frio em condições isotérmicas e não isotérmicas, como também apresenta uma resumida descrição das abordagens teóricas utilizadas na análise dos parâmetros cinéticos do processo de cristalização a frio.

3.2. Materiais

O poli (tereftalato de etileno) (PET) usado neste trabalho foi o Rhopet S78 produzido pela Rhodia, grau garrafa, apresentando uma viscosidade intrínseca de 0,78dL/g e $\overline{M}_w = 48.000\text{g/mol}$.

O poliestireno (PS) foi o Dow Styron 649D usado em moldagem por injeção.

O copolímero de estireno-acrilonitrila (SAN) foi o Luran 358N produzido pela Basf, destinado à moldagem por injeção.

As unidades químicas repetitivas do PET, do PS e do SAN estão mostradas na Figura 20.

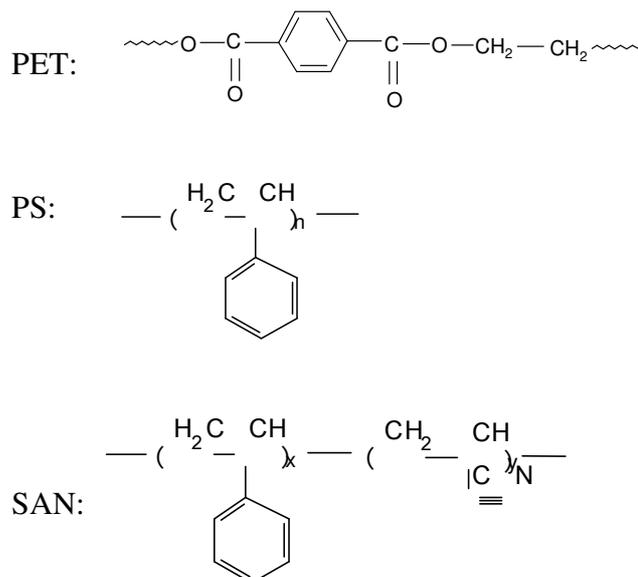


Figura 20: Unidades químicas repetitivas do PET, do PS e do SAN.

As temperaturas características do PET, do PS e do SAN estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Temperaturas características dos polímeros utilizados.

Polímero	T _g (°C)	T _c (°C)	T _m (°C)
PET	70	124	250
PS	94	-	-
SAN	107	-	-

3.3. Metodologia

3.3.1. Preparação das blendas poliméricas

Antes do processo de mistura todos os materiais foram secados em estufa com circulação forçada de ar, o PET foi secado a 120°C por 6h para evitar a hidrólise durante o processamento, e o PS e o SAN foram secados a 80°C por 14h para que toda umidade fosse retirada (Ballara et al., 1989; Seo et al., 1991). A mistura foi realizada no acessório de mistura (misturador interno Rheomix 600) acoplado a um reômetro de torque System-90 da Haake-Büchler, operando com rotores do tipo roller. As condições de mistura foram: 265°C, por 10

minutos, a 60 rpm. Para todas as composições obtidas foram utilizados 50 gramas de material. A quantidade de cada polímero adicionado foi calculada em massa; desta forma para a blenda PET99PS01 foi adicionado 49,5 gramas de PET e 0,5 gramas de PS e assim sucessivamente (ver Tabela 4). Após a mistura o “melt” foi rapidamente resfriado em água/gelo e blendas amorfas foram obtidas. O comportamento do PET puro também foi analisado, com o mesmo procedimento utilizado para a obtenção das blendas.

Tabela 4: Blendas obtidas e suas correspondentes nomenclaturas.

Blendas obtidas	Nomenclaturas
99 % de PET com 1% de PS	PET99PS01
98 % de PET com 2 % de PS	PET98PS02
95 % de PET com 5 % de PS	PET95PS05
90 % de PET com 10% de PS	PET90PS10
85% de PET com 15% de PS	PET85PS15
80% de PET com 20% de PS	PET80PS20
70 % de PET com 30% de PS	PET70PS30
40 % de PET com 60% de PS	PET40PS60
99 % de PET com 1% de SAN	PET99SAN01
85% de PET com 15% de SAN	PET85SAN15
80% de PET com 20% de SAN	PET80SAN20

Os polímeros PS e SAN foram secados a 80°C por 14h em estufa com circulação forçada de ar; em seguida introduzidos no misturador interno e processadas da mesma forma como descrito acima. Ao serem retiradas do misturador as amostras foram rapidamente resfriadas em água/gelo.

3.3.2. Caracterização das amostras

3.3.2.1. Análise dinâmico mecânica – DMA

A miscibilidade das blendas pode ser avaliada por meio do comportamento da sua transição vítrea (T_g). A técnica de DMA apresenta maior sensibilidade na observação da T_g em relação ao DSC, e possibilita o estudo do comportamento da T_g mesmo quando analisando blendas onde o segundo componente está presente em pequenas quantidades como é o caso da blenda PET99PS01. As análises de DMA foram realizadas no equipamento DMA 983 da TA Instruments (UNICAMP – SP), e as curvas foram obtidas por aquecimento das amostras

amorfos no intervalo de temperatura entre -20 e 200°C, numa frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 2°C/min, sob fluxo de nitrogênio.

3.3.2.2. Difração de Raios-X

O processo de mistura pode promover modificações morfológicas na estrutura dos polímeros, e as modificações estruturais na fase cristalina podem ser analisadas com o auxílio da técnica de difração de raios-X. Os difratogramas foram obtidos em um aparelho XRD 6000 Shimadzu, numa faixa de $2\theta = 0$ a 90° , a uma velocidade de 2°/min, tensão de 40 Kv e amperagem de 30mA, com fendas de 0,15 e 0,5mm.

3.3.2.3. Microscopia ótica – MO

A adição de polímeros amorfos pode modificar o comportamento de cristalização dos polímeros cristalizáveis. A microscopia ótica possibilita o estudo da cristalização nos polímeros já que ela permite analisar os agregados cristalinos (esferulitos) e desta forma é possível estabelecer uma relação entre os processos de cristalização, a morfologia e as propriedades finais dos produtos.

As amostras destinadas à análise por microscopia ótica foram obtidas de acordo com o procedimento descrito na seção 3.3.1. Foram retiradas pequenas camadas (com estilete) das superfícies destas amostras, em seguida colocadas entre lâminas de vidro e aquecidas até a fusão ($\approx 270^\circ\text{C}$). As lâminas foram então rapidamente resfriadas em água/gelo e amostras amorfas foram obtidas. A morfologia desenvolvida durante a cristalização a frio foi analisada utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

As seguintes nomenclaturas foram usadas: PET85PS15 140C 55x significa que a foto foi tirada durante aquecimento a 140°C com um aumento de 55x, PET99PS01 amorfo 100x significa que a foto foi tirada logo após resfriamento com aumento de 100x e assim sucessivamente.

As análises de microscopia ótica foram obtidas no microscópio Olympus B201 (optical transmission microscope) com luz polarizada (USP – SP).

3.3.2.4. Microscopia eletrônica de varredura – MEV

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas no equipamento SSX 550 Superscan – Shimadzu (CTGÁS – RN). As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e assim a deformação plástica foi evitada. As amostras foram revestidas com ouro com o objetivo de evitar o acúmulo de carga negativa (Gonçalves, 2004).

3.3.2.5. Ensaio mecânicos

A adição de um segundo componente ao PET pode promover modificações no seu comportamento mecânico. Visando avaliar o efeito da adição de PS ou de SAN nas propriedades mecânicas do PET, corpos de prova foram confeccionados com 100 mm de comprimento útil e 3 mm de espessura, segundo norma D 638 da ASTM, como exemplificado na Figura 21.

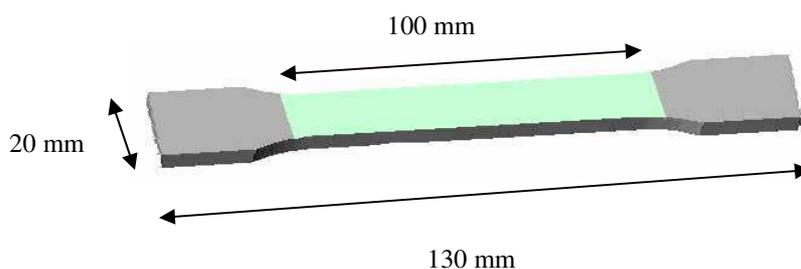


Figura 21: Dimensões dos corpos de prova submetidos aos ensaios mecânicos.

3.3.2.5.1. Confeção dos corpos de prova

Os corpos de prova foram obtidos pelo processo de injeção. Os polímeros PET/PS e PET/SAN foram misturados em extrusora. Antes da etapa de mistura o PET foi secado a 120°C por 6 horas, e o PS e o SAN foram secados a 80°C por 14 horas de modo que toda umidade fosse retirada. A mistura ocorreu numa extrusora dupla rosca contra-rotacional TW100 modelo 2352000. A temperatura de processamento foi 260°C (todas as zonas), velocidade das roscas de 60 rpm. Antes da extrusão, a extrusora foi limpa com material virgem (PP ou PE) a fim de que todos os resíduos presentes fossem eliminados evitando assim contaminação das amostras.

Após a mistura o material foi triturado e submetido à injeção. As composições analisadas e suas respectivas nomenclaturas estão ilustradas na Tabela 5. Para cada composição foi utilizado 1 kg de material.

Tabela 5: Composições das amostras submetidas aos ensaios mecânicos e suas respectivas nomenclaturas.

Composição	Nomenclaturas
100% PET	PET
100% PS	PS
100% SAN	SAN
99% de PET com 1% de PS	PET99PS01
99% de PET com 1% de SAN	PET99SAN01

Antes da etapa de injeção as composições foram secadas a 100°C por 4 horas. Os corpos de prova foram obtidos numa Injetora Fluidmec modelo H30 40, sob as seguintes condições:

Temperatura do cilindro: 260°C (todas as zonas)

Temperatura do bico: 260°C

Tempo de injeção: 25s

Durante todo o processo de injeção o molde foi resfriado com água/gelo. Desta forma, a temperatura do molde foi mantida constante, e variações nas propriedades térmicas e mecânicas dos corpos de prova foram minimizadas (Viana et al., 2004). Corpos de prova amorfos foram obtidos com o molde resfriado.

Antes da etapa de injeção o cilindro da injetora foi limpo com material virgem (PP ou PE) evitando assim contaminação dos corpos de prova devido à presença de resíduos. No mínimo 20 corpos de prova foram descartados tanto no início como também no término da injeção.

Os corpos de prova dos polímeros PS e SAN foram obtidos nas mesmas condições que as demais composições, modificando apenas a temperatura do cilindro (todas as zonas) e do bico que foi 200°C.

Os ensaios mecânicos foram realizados a temperatura de 23°C, utilizando-se um equipamento de ensaios mecânicos LLOYD Instruments LR10K, operando a uma velocidade de estiramento de 5 mm/min. Os resultados foram analisados segundo a norma D 638 da ASTM e os dados reportados representam médias de 6 amostras.

3.4. Cinética de cristalização a frio

O estudo da cinética de cristalização a frio foi realizado por calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando-se um equipamento Shimadzu DSC-50.

A calorimetria exploratória diferencial é um método dinâmico no qual é medida a diferença de temperatura entre a amostra (A) e o material de referência (R) ($\Delta T = T_A - T_R$), enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura. A amostra e a referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas da amostra e da referência por meio do disco, com o fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que ΔT , em um dado momento é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo calórico.

O DSC é bastante utilizado na detecção das transições térmicas que ocorrem durante o aquecimento e resfriamento de materiais poliméricos. Esta técnica foi empregada neste trabalho com o objetivo de determinar os parâmetros cinéticos do processo de cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN.

O emprego da técnica de DSC no estudo da cristalização deve apenas ocorrer se o tempo de resposta térmica do equipamento for significativamente menor do que o tempo de resposta térmica do processo de cristalização em análise. Se esta condição não for satisfeita o processo de cristalização tem início antes de o equipamento iniciar a coleta de dados (Connor et al., 2001).

3.4.1. Cristalização isotérmica por aquecimento do polímero vítreo

No estudo da cinética de cristalização sob condições isotérmicas as amostras foram pesadas apresentando valores sempre na faixa entre 5 e 7 mg, a fim de evitar variações na condução térmica o que pode gerar variações na largura e deslocamento dos picos nas curvas de DSC (Hong et al., 2002; Hargis et al., 2006). Em seguida, foram submetidas a um rápido aquecimento ($\approx 100^\circ\text{C}/\text{min}$) da temperatura ambiente até a temperatura alvo de cristalização isotérmica. As amostras foram embrulhadas em papel alumínio com o objetivo de se obter uma melhor transferência de calor entre a amostra e a superfície do forno (Cebe, 1988; Minakov et al., 2004).

A calibração do equipamento foi realizada com índio, e a correção da linha base foi feita da temperatura ambiente até 300°C. Para cada composição analisada foi realizada uma nova calibração e uma nova correção da linha base. Desta forma erros relatados à determinação dos tempos de início e de término da cristalização, bem como da entalpia de fusão (ΔH_m) foram minimizados (Grenier et al., 1980).

A exoterma de cristalização foi registrada em função do tempo até que nenhuma variação com respeito à linha base fosse observada. As temperaturas de cristalização variaram entre 100 e 160°C, com intervalos de 5°C, ou seja, 100, 105, 110, 115 até 160°C. Para cada T_c foram realizados 2 ensaios de DSC. Os termogramas reportados neste trabalho foram obtidos apenas durante a primeira varredura de aquecimento.

Para algumas condições experimentais, ou seja, em algumas temperaturas de cristalização isotérmica alvo, a cristalização a frio teve início durante a etapa de aquecimento. Neste caso, o ensaio foi eliminado, esse comportamento foi previamente observado por Blundell et al. (1983), Dreezen et al. (1999), Connor et al. (2001) e Papageorgiou et al. (2001) durante a cristalização isotérmica do PEEK, de blendas PEO/PES, de copolímeros de PET e do PBN, respectivamente.

Os parâmetros cinéticos da cristalização isotérmica a frio foram obtidos empregando-se a teoria de Avrami.

3.4.1.1. Teoria de Avrami

Com os dados obtidos das exotermas de cristalização, a variação da cristalinidade com o tempo foi analisada segundo a equação de Avrami, que apresenta a forma descrita na Equação 30: (Avrami 1939, 1940, 1941):

$$1 - X_t = e^{-K t^n} \quad \text{Equação 30}$$

De acordo com a teoria de Avrami a fração cristalina é definida como função do tempo de cristalização de acordo com a Equação 43:

$$X_t = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{d H_c}{d t} \right) d t}{\int_0^{\infty} \left(\frac{d H_c}{d t} \right) d t} \quad \text{Equação 43}$$

onde: $\frac{dH_c}{dt}$ é a taxa de evolução de calor;

t_0 e t_∞ representam o tempo inicial e final da cristalização, respectivamente.

Considerando que as integrais representam áreas, a Equação 43 pode ser transformada na Equação 44:

$$X_t = \frac{A_t}{A_\infty} \quad \text{Equação 44}$$

onde: A_t é a área sob a curva de cristalização do instante zero ao instante t ;

A_∞ é a área total sob a curva de cristalização.

A grandeza X_t relaciona o grau de cristalinidade desenvolvido em cada instante, com a cristalinidade total associada em determinadas condições experimentais. Portanto, o valor normalizado de X_t varia de 0 (zero) a 1 (um). A Figura 22 ilustra uma curva de X_t em função do tempo de cristalização para o PET cristalizado a 110°C.

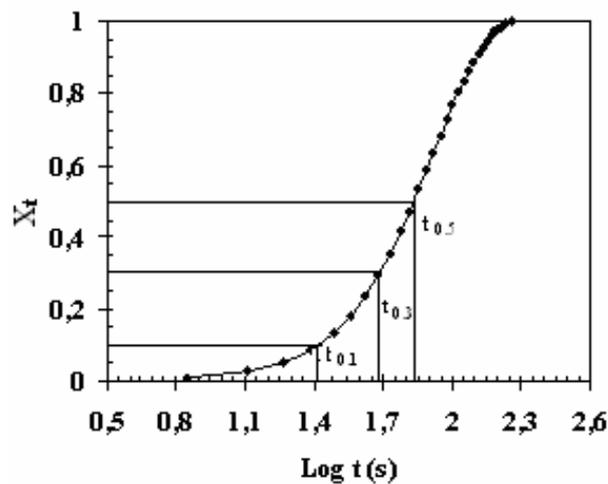


Figura 22: Isotherma de cristalização a frio do PET obtida a 110°C. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.

A partir das curvas de X_t os parâmetros $t_{0.01}$ e $t_{0.99}$, tomados como os tempos de início e término da cristalização (Apiwanthanakorn et al., 2004; Supaphol et al., 2004-A e 2004-B) foram calculados. Os parâmetros $t_{0.1}$, $t_{0.3}$ e $t_{0.5}$, que representam o tempo necessário para se atingir 10, 30 e 50% de cristalinidade, respectivamente, foram também obtidos a partir das

curvas de X_t mostrada na Figura 22. A taxa de cristalização ($C_{0.5}$) foi determinada como sendo o inverso de $t_{0.5}$ de acordo com a Equação 45:

$$C_{0.5} = \frac{1}{t_{0.5}} \quad \text{Equação 45}$$

Os parâmetros de Avrami foram obtidos linearizando a equação de Avrami (Equação 30) de acordo com a Equação 31:

$$\text{Log} [-\text{Ln} (1 - X_t)] = \text{Log} K + n \text{Log} t \quad \text{Equação 31}$$

O gráfico de $\text{Log} [-\text{Ln} (1 - X_t)]$ em função de $\text{Log} t$ foi construído, e através da inclinação da reta deste gráfico os parâmetros de Avrami (n e K) foram estimados, onde n corresponde ao coeficiente angular e K ao coeficiente linear, respectivamente da representação gráfica. Um gráfico típico está mostrado na Figura 23.

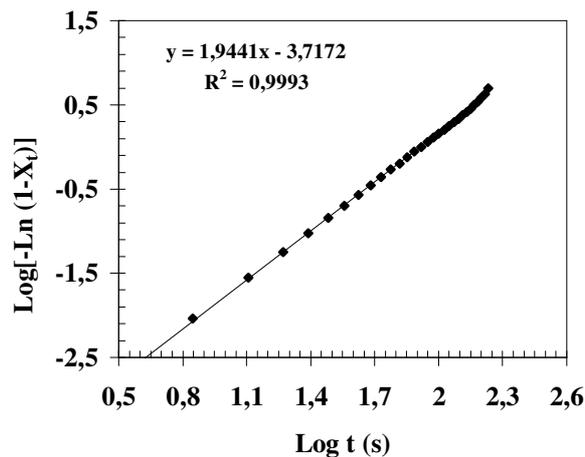


Figura 23: Curva de Avrami para o PET cristalizado isotermicamente a frio a 110°C. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.

3.4.2. Energia de ativação para a cristalização isotérmica

É lícito assumir que o processo de cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN é termicamente ativado. Desta forma, a constante de velocidade K pode ser aproximadamente descrita de acordo com a forma de Arrhenius (Cebe et al., 1983; Liu et al., 1998) como mostrado na Equação 46:

$$K^{1/n} = \kappa_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT_c}\right) \quad \text{Equação 46}$$

Linearizando a Equação 46 chega-se a Equação 47:

$$\left(\frac{1}{n}\right) \text{Ln } K = \text{Ln } \kappa_0 - \frac{\Delta E}{RT_c} \quad \text{Equação 47}$$

onde: κ_0 é um fator pré-exponencial independente da temperatura;

R é a constante dos gases;

ΔE é a energia de ativação da cristalização isotérmica;

T_c é a temperatura de cristalização em Kelvin.

A energia de ativação da cristalização isotérmica pode ser determinada através do gráfico de $(1/n) \text{Ln } K$ versus $1/T_c$, onde $\Delta E/R$ corresponde à inclinação da reta. A Figura 24 ilustra uma curva para a determinação da energia de ativação para o primeiro estágio do processo de cristalização a frio em condições isotérmicas do PET.

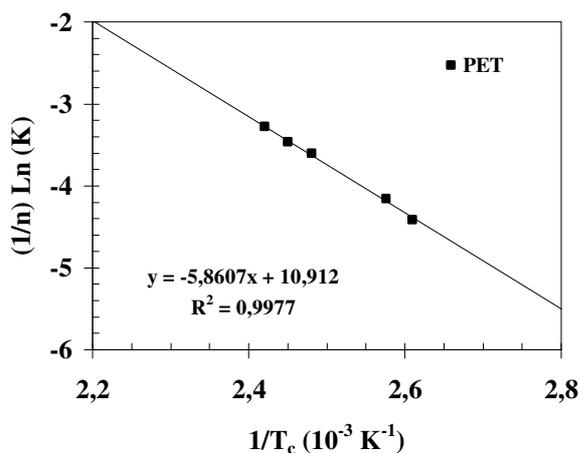


Figura 24: Curva de Arrhenius para determinação da energia de ativação da cristalização isotérmica a frio do PET.

3.4.3. Análise do comportamento de fusão

A influência da temperatura de cristalização no comportamento de fusão do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN foi examinada. As amostras apresentando massa entre 5 e 7 mg foram aquecidas ($\approx 100^\circ\text{C}/\text{min}$) da temperatura ambiente até a temperatura de cristalização isotérmica permanecendo nesta até que nenhuma variação relativa à linha base fosse observada. Em seguida foram aquecidas a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ da temperatura de cristalização até a completa fusão da amostra ($\approx 270^\circ\text{C}$). As temperaturas de cristalização variaram entre 100 e

160°C, com intervalos de 10°C, ou seja, 100, 110, 120 até 160°C. Para cada temperatura de cristalização foi realizado um ensaio diferente.

A temperatura de fusão de equilíbrio (T_m^0) foi determinada segundo o método proposto por Hoffman e Weeks (1962), por extrapolação da condição $T_m = T_c$, conforme ilustrado na Figura 25. O valor de T_m foi tomado como a temperatura correspondente á altura máxima do pico endotérmico do termograma de DSC.

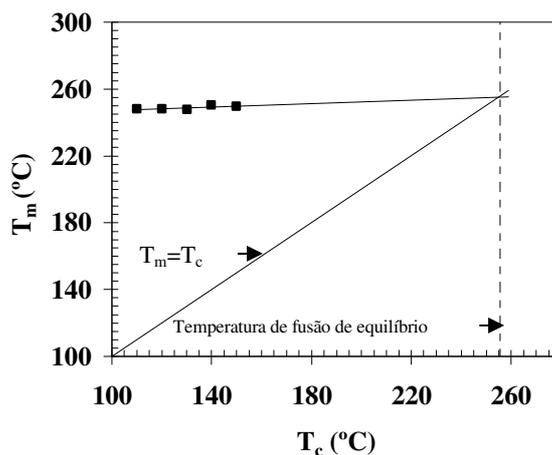


Figura 25: Determinação da temperatura de fusão de equilíbrio do PET segundo método proposto por Hoffman e Weeks (1962).

3.4.4. Cristalização não isotérmica por aquecimento do polímero vítreo

No estudo da cinética de cristalização sob condições não isotérmicas as amostras foram pesadas apresentando valores na faixa entre 5 e 7 mg. O aquecimento foi realizado da temperatura ambiente até a fusão completa da amostra ($\approx 270^\circ\text{C}$). As taxas de aquecimento variaram entre 1 e $50^\circ\text{C}/\text{min}$.

A Figura 26 apresenta uma curva de DSC para a cristalização não isotérmica a frio do PET com os parâmetros obtidos durante o aquecimento da amostra.

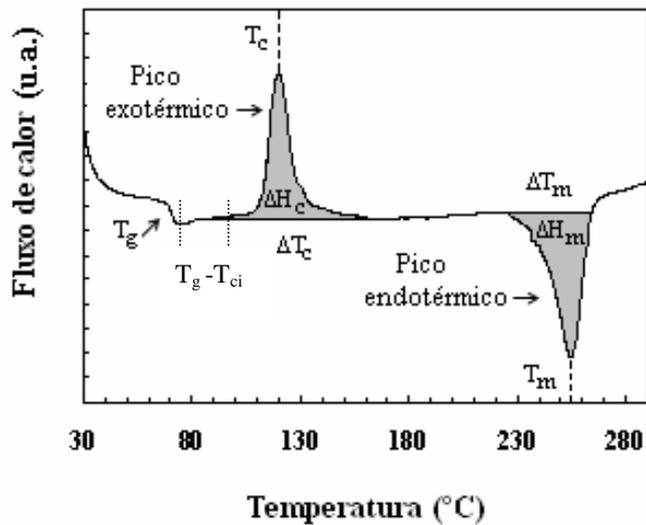


Figura 26: Curva de DSC para cristalização não isotérmica a frio do PET.

onde: T_c : é a temperatura do pico de cristalização;

T_g : é a temperatura de transição vítrea;

T_m : é a temperatura do pico de fusão;

ΔH_c : é o calor de cristalização;

ΔH_m : é a entalpia de fusão;

ΔT_c : é o intervalo de temperatura do pico de cristalização;

ΔT_m : é o intervalo de temperatura do pico de fusão.

Foi avaliada a influência das taxas de aquecimento nas transições de 1ª e 2ª ordem como T_c , T_g e T_m , no calor de cristalização ΔH_c , na entalpia de fusão ΔH_m , como também nas faixas de temperatura $T_g - T_{ci}$ (T_{ci} corresponde a temperatura de início da cristalização), ΔT_c e ΔT_m .

Através das exotermas de cristalização o gráfico para o desenvolvimento da cristalinidade com a temperatura (X_T) foi plotado e os parâmetros $T_{0.1}$, $T_{0.3}$ e $T_{0.5}$, que representam a temperatura necessária para se atingir 10, 30 e 50% de cristalinidade, respectivamente, foram obtidos. Também a partir das curvas de X_T os parâmetros $T_{0.01}$ e $T_{0.99}$, tomados como as temperaturas de início e término da cristalização (Apiwanthanakorn et al., 2004, Supaphol et al., 2004-A e 2004-B) foram determinados. A Figura 27 ilustra uma curva de X_T para a cristalização não isotérmica da blenda PET99PS01.

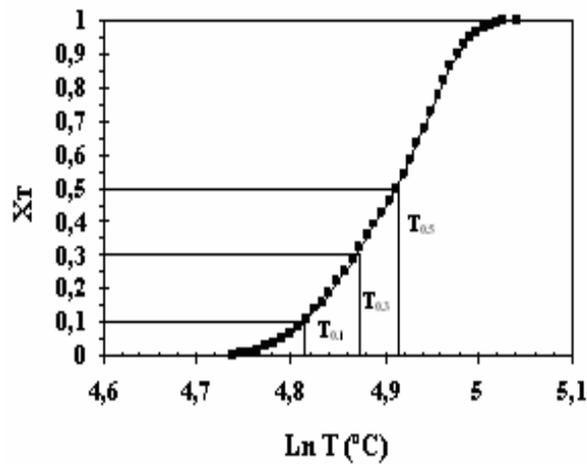


Figura 27: Desenvolvimento da cristalinidade com a temperatura para a cristalização não isotérmica a frio da blenda PET99PS01 (taxa de aquecimento de 10°C/min).

A taxa de cristalização não isotérmica (C_T) foi determinada como sendo o inverso do tempo necessário para se atingir $T_{0,5}$ de acordo com a Equação 48:

$$C_T = \frac{1}{t'_{(T_{0,5})}} \quad \text{Equação 48}$$

3.4.4.1. Determinação da taxa de nucleação

A taxa de nucleação (N) pode ser determinada através da tangente da parte linear do início da exoterma de cristalização a frio como mostrado na Figura 28. Neste caso N corresponde à inclinação desta reta (Beck et al., 1965; Gupta et al., 1982).

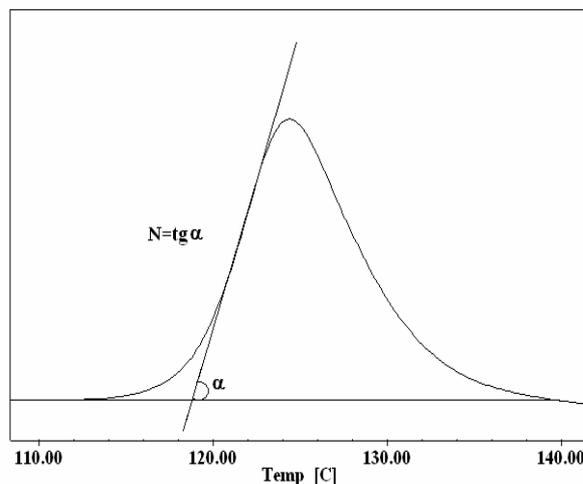


Figura 28: Exoterma de cristalização não isotérmica a frio do PET exemplificando a determinação da taxa de nucleação (N) através da inclinação da tangente do início da exoterma.

3.4.4.2. Determinação do grau de cristalinidade

O grau de cristalinidade (X_{cc}) das amostras desenvolvido durante o ensaio (aquecimento) de DSC foi calculado de acordo com a Equação 49 (Kong et al., 2002):

$$X_{cc} = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{\Delta H_m^o} \quad \text{Equação 49}$$

Foi calculado também o grau de cristalinidade presente nas amostras antes do ensaio de DSC, o qual foi determinado de acordo com a Equação 50 (Göschel, 1996; Machado et al., 2004):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \quad \text{Equação 50}$$

onde: ΔH_m^o é a entalpia de fusão da amostra completamente cristalina. Para o PET $\Delta H_m^o = 117,65 \text{ J/g}$ (Roberts, 1969; Starkweather Jr. et al., 1983).

Os parâmetros cinéticos da cristalização não isotérmica a frio foram obtidos empregando-se a teoria de Ozawa e a teoria de Mo.

3.4.4.3. Teoria de Ozawa

A equação de Ozawa para uma taxa constante de variação da temperatura,

$\left(\frac{dT}{dt}\right) = \text{cte} = \varphi$, apresenta a forma descrita na Equação 36:

$$1 - X_t = \exp\left(-\frac{K_{(T)}}{\varphi^m}\right) \quad \text{Equação 36}$$

Aplicando um duplo logaritmo na Equação 36 a equação de Ozawa passa a apresentar a seguinte forma:

$$\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - X_t)] = \text{Ln}\left[K_{(T)} + m \text{Ln}\left(\frac{1}{\varphi}\right)\right] \quad \text{Equação 37}$$

As curvas de Ozawa foram obtidas em diferentes temperaturas através do gráfico de $\text{Ln} [-\text{Ln} (1 - X_T)]$ versus $\text{Ln} \frac{1}{\phi}$, onde os valores dos expoentes (m) e $(K_{(T)})$ correspondem, ao coeficiente angular e ao coeficiente linear, respectivamente da representação gráfica. Uma curva de Ozawa está mostrada na Figura 29.

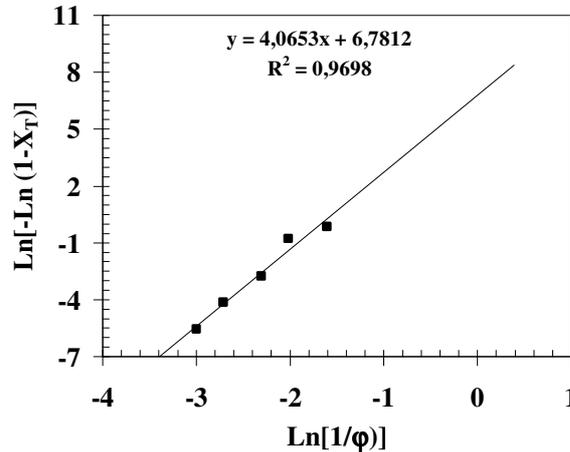


Figura 29: Curva de Ozawa para cristalização não isotérmica a frio do PET em várias taxas de aquecimento para $T_c=120^\circ\text{C}$. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.

3.4.4.4. Teoria de Mo

A teoria de Mo (Liu et al., 1997-A e 1997-B) foi desenvolvida combinando conceitos presentes na teoria de Avrami (Equação 31) e na teoria de Ozawa (Equação 37).

$$\text{Log} [-\text{Ln} (1 - X_t)] = \text{Log} K + n \text{Log} t \quad \text{Equação 31}$$

$$\text{Ln} [-\text{Ln} (1 - X_t)] = \text{Ln} \left[K_{(T)} + m \text{Ln} \left(\frac{1}{\phi} \right) \right] \quad \text{Equação 37}$$

Considerando que durante o processo de cristalização não isotérmico a relação entre o tempo de cristalização e a temperatura de cristalização é dada por:

$$t = \frac{|T_o - T|}{\phi} \quad \text{Equação 39}$$

onde: T é a temperatura no tempo t ;

T_o é a temperatura no início da cristalização ($t = 0$).

Assumindo também que o grau de cristalinidade está relacionado com a taxa de aquecimento/resfriamento (ϕ) e com o tempo de cristalização (ou temperatura), e que a relação entre a taxa de aquecimento/resfriamento e o tempo t pode ser construída para um dado grau de cristalinidade como mostrado na Figura 30.

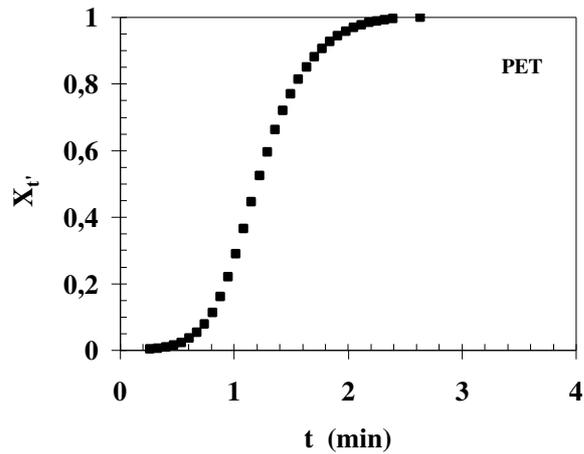


Figura 30: Desenvolvimento da cristalinidade com o tempo para a cristalização não isotérmica a frio do PET (taxa de aquecimento de 10°C/min). Dados da autora a serem detalhados posteriormente.

Mo chegou a Equação 40:

$$\text{Log } K + n \text{ Log } t = \text{Log } K_{(T)} - m \text{ Log } \phi \quad \text{Equação 40}$$

Reescrevendo a Equação 40 chega-se a Equação de Mo que apresenta a forma descrita na Equação 41:

$$\text{Log } \phi = \text{Log } F_{(T)} - a \text{ Log } t \quad \text{Equação 41}$$

onde: $F_{(T)} = \left[\frac{K_{(T)}}{K} \right]^{1/m}$ e está relacionado com a velocidade de cristalização e

$a = \frac{n}{m}$, é a razão entre o expoente de Avrami e o expoente de Ozawa.

Os parâmetros de Mo ($F_{(T)}$ e a) podem ser estimados para um dado grau de cristalinidade relativa através da reta obtida a partir do gráfico de $\text{Log } \phi$ versus $\text{Log } t$, com $-a$ sendo a inclinação e $\text{Log } F_{(T)}$ o intercepto da reta.

Uma curva do $\text{Log } [-\text{Ln } (1-X_t)]$ versus $\text{Log } t$ obtida para uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ está mostrada na Figura 32.

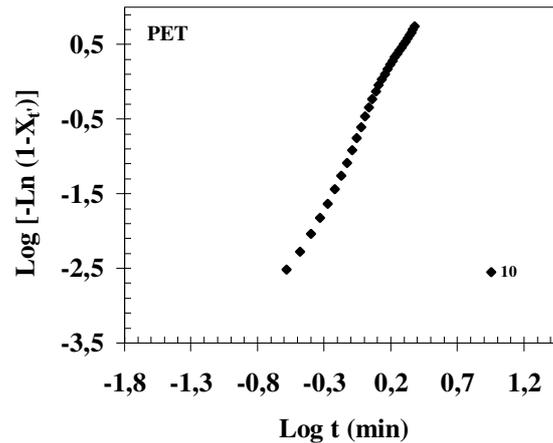


Figura 31: Curva do $\text{Log } [-\text{Ln } (1-X_t)]$ versus $\text{Log } t$ para a cristalização não isotérmica a frio do PET (taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$). Dados da autora a serem detalhados posteriormente.

A Figura 32 ilustra uma curva do $\text{Log } \phi$ versus $\text{Log } t$ para a cristalização não isotérmica a frio do PET obtida para $X_t=50\%$. A partir desta curva os parâmetros de Mo foram determinados e os valores 0,8506 e 17,47 foram obtidos para a e $\text{Log } F_{(T)}$, respectivamente.

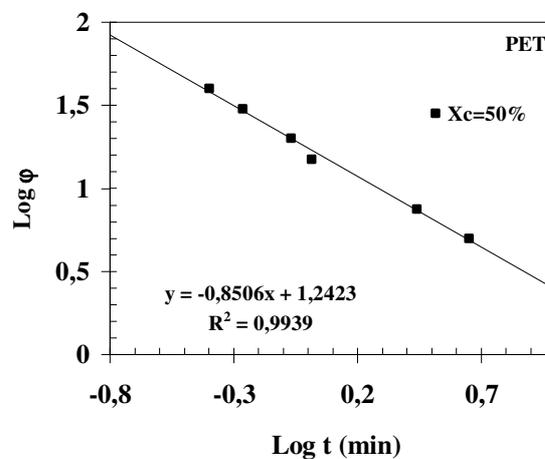


Figura 32: Curva do $\text{Log } \phi$ versus $\text{Log } t$ para cristalização não isotérmica a frio do PET em várias taxas de aquecimento para $X_t=50\%$. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.

3.4.5. Energia de ativação para a cristalização não isotérmica a frio

A energia de ativação da cristalização não isotérmica a frio das composições estudadas foi determinada pelo método de Kissinger e plotando as curvas de Arrhenius.

3.4.5.1. Método de Kissinger

A equação para a determinação da energia de ativação da cristalização não isotérmica desenvolvida por Kissinger (1956) considera a influência das várias taxas de aquecimento/resfriamento empregadas durante o processo de cristalização. Kissinger reportou que a energia de ativação ΔE pode ser determinada de acordo com a Equação 51:

$$\frac{d \left[\ln \frac{\phi}{T_c^2} \right]}{d \left(\frac{1}{T_c} \right)} = - \frac{\Delta E}{R} \quad \text{Equação 51}$$

onde: R é a constante dos gases;

T_c é a temperatura do pico de cristalização em Kelvin.

De acordo com o método de Kissinger a energia de ativação da cristalização não isotérmica pode ser determinada através do gráfico de $\ln \left(\frac{\phi}{T_c^2} \right)$ versus $\frac{1}{T_c}$, onde $\frac{\Delta E}{R}$ corresponde à inclinação da reta. A Figura 33 ilustra a determinação da energia de ativação para a cristalização a frio em condições não isotérmicas do PET.

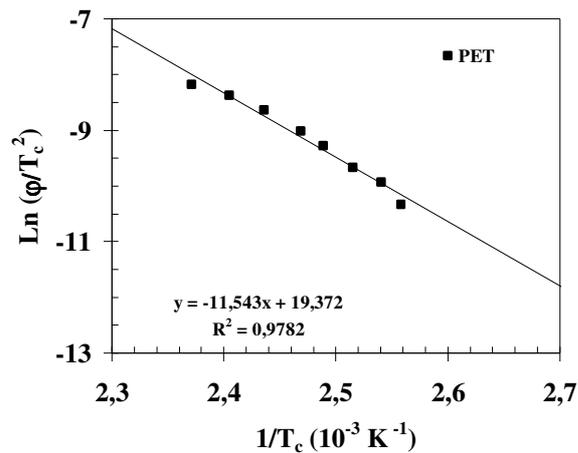


Figura 33: Curva para determinação da energia de ativação da cristalização isotérmica a frio do PET de acordo com o método de Kissinger. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.

3.4.5.2. Curva de Arrhenius

O processo de cristalização não isotérmico do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN foi assumido como sendo termicamente ativado. Desta maneira a constante de velocidade $K'_{(T)}$ pode ser aproximadamente descrita de acordo com a forma de Arrhenius (Cebe et al., 1986).

A constante $K'_{(T)}$ foi determinada a partir da curva ilustrada na Figura 31. $K'_{(T)}$ foi calculada para um grau de conversão (X_t) de 10%.

A energia de ativação para a cristalização não isotérmica a frio das composições analisadas foi então determinada plotando as curvas de Arrhenius de forma similar à cristalização em condições isotérmicas. Uma curva para a determinação da energia de ativação da cristalização não isotérmica a frio do PET, para um grau de conversão de 10% está mostrada na Figura 34, onde $\Delta E / R$ corresponde à inclinação da reta.

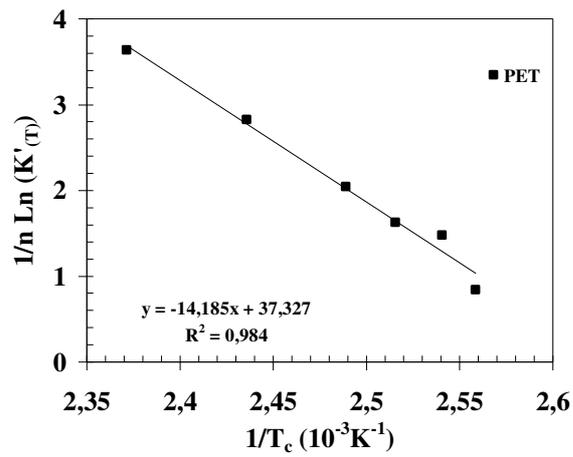


Figura 34: Curva de Arrhenius para determinação da energia de ativação da cristalização não isotérmica a frio do PET. Dados da autora a serem detalhados posteriormente.

Capítulo 4: Resultados e Discussão

4.1. Introdução

Este capítulo apresenta e discute os resultados atingidos neste trabalho. A princípio são mostrados os resultados para a cristalização a frio em condições isotérmicas do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN. Os parâmetros cinéticos da cristalização isotérmica determinados utilizando a abordagem de Avrami são também exibidos. Em seguida são apresentados e discutidos os resultados para a cristalização a frio em condições não isotérmicas das composições estudadas. Para este modo de cristalização as abordagens de Ozawa e de Mo foram empregadas na determinação dos parâmetros cinéticos. Neste capítulo são também apresentados os resultados conseguidos por meio das técnicas de DMA, MO, MEV e análise do comportamento mecânico do PET e das suas blendas com PS ou com SAN.

4.2. DSC dos materiais utilizados

As curvas de DSC do PET, do PS e do SAN utilizados neste trabalho, obtidas para uma taxa de aquecimento de 10°C/min estão ilustradas na Figura 35. Pode-se observar que o PET apresentou uma transição vítrea (T_g) \approx 71°C, o pico de cristalização a frio (T_c) \approx 124°C e um pico de fusão (T_m) \approx 249°C. O PS e o SAN são polímeros amorfos e, portanto só é possível a visualização da T_g em suas curvas de DSC. A T_g do PS foi observada \approx 94°C e a T_g do SAN a \approx 107°C. As temperaturas de transições térmicas dos materiais PET, PS e SAN utilizados neste trabalho estão dentro das faixas de valores encontradas na literatura (Silva, 1991; Das et al., 1996; Diego et al., 1999; Baltá-Calleja et al., 2000; Cañadas et al., 2000; Jang et al., 2000; Fehine, 2001; Wellen, 2001; Bartolotta et al., 2003).

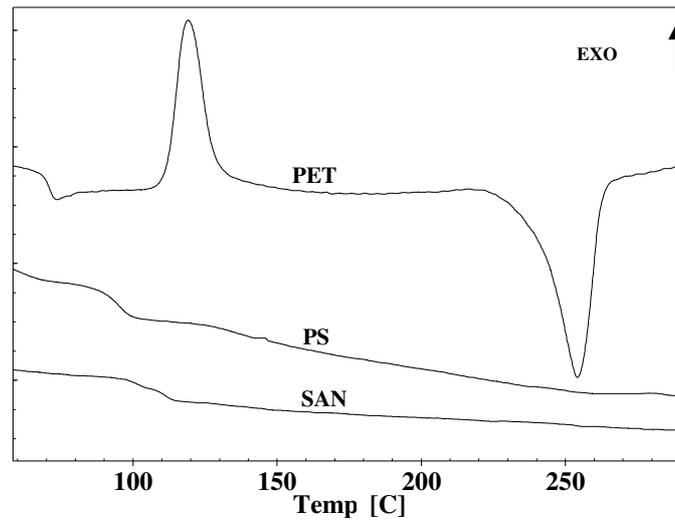


Figura 35: Curvas de DSC do PET, do PS e do SAN, obtidas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.3. Cristalização isotérmica

Algumas exotermas para a cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN analisadas neste trabalho estão ilustradas na Figura 36. Em todas as amostras analisadas um aumento na temperatura de cristalização promoveu um deslocamento das exotermas para tempos menores, evidenciando um aumento na velocidade de cristalização. Comportamento similar foi previamente observado durante o estudo da cristalização isotérmica a frio de chapas extrudadas de PET, onde foi observado que a velocidade de cristalização é fortemente dependente da temperatura utilizada (Wellen 2001, Wellen et al., 2005-B). Esse comportamento é consequência de um aumento na mobilidade molecular com a temperatura, o que facilita a ordenação cristalina.

Quando analisando o comportamento de cristalização das amostras numa dada temperatura, observa-se que a cristalização a frio no PET ocorreu em um menor intervalo de tempo em relação ao das blendas com PS ou com SAN. Observa-se também que as exotermas de cristalização das blendas com 15% e 20% de PS ou de SAN, apresentam comportamento semelhante às blendas com apenas 1% de PS ou 1% de SAN, ou seja, a adição de maiores quantidades de PS ou de SAN não têm influência significativa no comportamento de cristalização a frio do PET.

Comportamento de certa forma similar ao observado nas blendas PET/PS e PET/SAN foi verificado durante a cristalização a partir do “melt” do polipropileno com diferentes tipos

e quantidades de PP atático (Keith et al., 1964-A; Keith et al., 1964-B; Martuscelli et al. 1983-A; Martuscelli et al., 1983-B; Calvert et al., 1984). Nesses estudos foi observado que a cristalização do PP foi retardada com a adição das moléculas atáticas, que representam impurezas para a cristalização do PP.

No presente trabalho a redução na velocidade de cristalização do PET na presença do PS ou do SAN pode estar associada com a solubilidade entre os pares de polímeros PET/PS e PET/SAN. Embora as misturas PET/PS e PET/SAN sejam essencialmente imiscíveis, como mostrado nas seções 4.4.1 (através de análises de DMA) e 4.5 (através de análises de MEV), é possível que haja uma pequena fração de moléculas de PS e de SAN solúvel na fase amorfa do PET. Essa consideração baseia-se no próprio conceito de solubilidade, onde traços de um componente podem estar solúveis em um meio sem que isso caracterize uma mistura homogênea (quando o soluto está presente em maiores proporções) (Olabisi et al., 1979; Utracki, 1990). No caso das misturas PET/PS e PET/SAN, o limite de solubilidade do PS e do SAN no PET deve ser baixo (certamente menos de 1%, como verificado na Figura 90), mas mesmo assim pode dificultar a cristalização do PET pelo mesmo conceito de impurezas em polímeros cristalizáveis mencionado acima. A existência de um baixo limite de solubilidade explica a pouca influência da concentração de PS e de SAN na cinética de cristalização do PET, ou seja, atingido o limite de solubilidade, a presença de moléculas adicionais de PS e de SAN segregam para regiões fora da zona de cristalização e deixam de interferir na cristalizabilidade do PET.

O PS e o SAN apresentam também T_{gs} superiores à do PET (Figura 35) e como a transição vítrea está relacionada com a mobilidade das cadeias poliméricas, a presença do PS ou do SAN, sugere um aumento na energia necessária para o transporte das cadeias cristalizáveis de PET na direção dos cristais em crescimento e como consequência a cristalização do PET é dificultada nas blendas (Martuscelli et al., 1982; Di Lorenzo, 2003).

A partir das exotermas de DSC mostradas na Figura 36 o desenvolvimento da cristalinidade com o tempo, X_t , foi calculado e as curvas obtidas estão ilustradas na Figura 37. Todas as isotermas de cristalização apresentam uma forma sigmoideal caracterizando um processo de transformação de fases sem descontinuidades, característico da transformação de fases em polímeros. Curvas sigmoideais são comumente obtidas durante o estudo da cristalização isotérmica de polímeros. Exemplos de sistemas que apresentam este comportamento são: PEEKK (Liu et al., 1997-B), PET (Collier et al., 1966; Bove et al., 1997; Lu et al., 2001), PCL (Skoglund et al., 1996), i PS (Xu et al., 2005), PE (Hargis et al., 2006)

como também blendas poliméricas PP/PC (Li et al., 2002), PHB/PVAc (An et al., 1999), para citar alguns exemplos.

As isotermas da Figura 37 apresentando formas similares podem ser deslocadas possibilitando a superposição das curvas nas diferentes T_c s (ver Figura 38), indicando que os sistemas analisados apresentam o mesmo mecanismo de cristalização. Isto significa dizer que as variações ocorridas durante o processo de solidificação são marcadas por diferenças nas taxas de nucleação e crescimento cristalino, porém todas as composições apresentam o mesmo crescimento morfológico (Schultz, 1974; Jabarin, 1987-B).

Nas isotermas mostradas na Figura 37 em todas as composições analisadas a fase inicial do desenvolvimento da cristalinidade com o tempo é lenta (X_t 0-30%) e nessa faixa de cristalinidade a cristalização é controlada pela nucleação. No intervalo $30\% < X_t < 80\%$ é observado um aumento na taxa de cristalização, a cristalização ocorre numa taxa acelerada em toda a porção linear das isotermas, nesse intervalo o crescimento cristalino é preponderante. Para $X_t > 80\%$ é atingido um estado de pseudo-equilíbrio (fim da porção linear), e uma cristalização a taxas muito lentas continua ocorrendo por um período de tempo finito. Esse comportamento é atribuído a uma cristalização secundária que ocorre no final do processo de cristalização (Hwang et al., 1997; Molinuevo et al., 1998; Verhoyen et al., 1998; Caminiti et al., 2001; Avila-Orta et al., 2003; Barron et al., 2005). A cristalização secundária pode ocorrer como resultado da cristalização de componentes com menor cristalizabilidade e/ou devido a um aumento na perfeição dos cristalitos formados durante a cristalização primária (Martuscelli et al., 1982).

Observa-se também na Figura 37 que o desenvolvimento da cristalinidade nas blendas com PS e com SAN é mais lento, com a cristalização ocorrendo em tempos mais prolongados, indicando que tanto o PS como o SAN retarda a cristalização do PET. Estes resultados são coerentes com o deslocamento das exotermas de DSC para tempos maiores como ilustrado na Figura 36. Uma diminuição na velocidade de cristalização do PET nas blendas pode também estar associada com a segregação de moléculas não cristalizáveis de PS ou de SAN que atuam dificultando a cristalização do PET. Comportamento semelhante ao observado nas blendas PET/PS e PET/SAN foi previamente verificado durante a cristalização a partir do “melt” em amostras de PP com diferentes tipos de impurezas (PP atático). Nestes estudos foi observada uma diminuição da velocidade de cristalização do PP como resultado da ocorrência de segregação molecular das impurezas entre os esferulitos e nas regiões interfibrilares, fatores dependentes da mobilidade das impurezas e condições de cristalização. A velocidade de cristalização do PP foi influenciada não só pela quantidade como também pela massa molar

das impurezas. Em baixas temperaturas o efeito foi mais pronunciado do que em altas temperaturas de cristalização (Keith et al., 1964-A e 1964-B).

Durante o processo de cristalização o material cristalizável vai continuamente sendo introduzido nos cristais em formação, ao mesmo tempo em que os componentes não cristalizáveis (impurezas como moléculas atáticas e cadeias de baixa massa molar) vão sendo rejeitados das zonas de cristalização e vão se acumulando entre as zonas já cristalizadas. A presença destas impurezas contribui para uma diminuição na taxa de crescimento cristalino. O local de acúmulo, ou seja, o local de segregação das impurezas depende da difusividade das cadeias poliméricas amorfas. Segundo Keith e Padden (Keith et al., 1964-A e 1964-B) o local da segregação (distância) corresponde à razão entre a taxa de difusão das moléculas amorfas (D) e da taxa de crescimento cristalino (G) de acordo com a Equação 15:

$$\delta = \frac{D}{G} \quad \text{Equação 15}$$

onde: D é o coeficiente de difusão das impurezas, e

G é taxa de crescimento do componente cristalizável.

Quando a taxa de difusão é mais lenta do que o crescimento cristalino as moléculas não cristalizáveis segregam entre as lamelas. Por outro lado, quando o crescimento cristalino é mais lento do que a difusão o material não cristalizável é segregado fora das regiões lamelares e irão ocupar as regiões interfibrilares e/ou interesferulíticas (ver Figura 9).

O PET apresenta uma unidade química repetitiva composta de grupos alifáticos (flexível) e grupos aromáticos (rígida). A presença destes grupos aromáticos contribui para uma velocidade de cristalização lenta. Como foi observada uma diminuição significativa na velocidade de cristalização do PET nas blendas após a adição do PS ou do SAN, é provável que as moléculas não cristalizáveis presentes nas blendas PET/PS e PET/SAN estejam localizadas fora das regiões lamelares e ocupem as regiões entre as fibrilas e/ou entre os esferulitos.

Talibuddin et al. (1996) estudaram o comportamento de segregação de vários componentes amorfos com diferentes T_g 's e tipos de interação quando adicionados ao PEO. Eles inferiram que, embora a velocidade de difusão das cadeias amorfas (diluente) não possa ser negligenciada, a taxa de crescimento cristalino do PEO é dominante na escala de segregação (distância).

Dreezen et al. (1999-A) estudaram o comportamento de segregação das blendas PEO/PES. O PES amorfo apresenta uma T_g mais elevada do que o PEO e conseqüentemente a mobilidade dos componentes amorfos diminuem com o aumento do PES nas blendas. Os autores observaram uma significativa diminuição da taxa de crescimento esferulítico do PEO com o aumento de PES, o qual foi atribuído principalmente à diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas do PEO com a adição das do PES. Nas blendas com até 25% de PES, segregação interlamelar do PES foi verificada. Comportamento semelhante foi observado nas blendas de PEO com aramida 341 (Dreezen et al., 1999-B).

Num estudo sobre a cristalização em condições isotérmicas a partir do “melt” de blendas de poli (3-hydroxibutirato) e poli (vinil acetato) (PHB/PVAc), An et al. (1997) observaram uma diminuição na velocidade de cristalização do PHB com a adição do PVAc. Foram também verificadas modificações na morfologia do PHB enquanto que sua estrutura cristalina permaneceu inalterada. A segregação de moléculas não cristalizáveis de PVAc foi observada nas regiões entre as lamelas cristalinas do PHB. Diminuição da velocidade de cristalização devido à segregação de moléculas não cristalizáveis foi também observada por Hu et al. (2005) em copolímeros de PET com diferentes quantidades de isoftalato e por Gahleitner et al. (2005) em copolímeros de propileno-co-etileno, para citar alguns exemplos.

A partir das isotermas de cristalização ilustradas na Figura 37 os parâmetros $t_{0,01}$ e $t_{0,99}$, tomados como os tempos de início e término da cristalização (Apiwanthanakorn et al., 2004, Supaphol et al., 2004-A e 2004-B) foram calculados e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 39. Pode-se observar que as blendas com 1% de PS ou 1% de SAN apresentaram valores para $t_{0,01}$ e $t_{0,99}$ superiores ao PET puro em todas as temperaturas de cristalização analisadas. Observa-se ainda que a blenda PET99PS01 apresentou um comportamento mais regular do que a blenda PET99SAN01. A adição de maiores quantidades de PS ou de SAN não contribuíram para um posterior aumento dos parâmetros $t_{0,01}$ e $t_{0,99}$ e as blendas com 15 e 20% de PS ou com 15 e 20% de SAN apresentaram valores para $t_{0,01}$ e $t_{0,99}$ intermediários ao das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 como mostrado na Figura 39. A Tabela 6 sumariza os valores de $t_{0,01}$, $t_{0,99}$ e Δt_c ($\Delta t_c = t_{0,99} - t_{0,01}$) para todas as composições estudadas. Baseando-se nos resultados apresentados na Figura 39, as blendas com 1% de PS ou 1% de SAN foram escolhidas para um estudo mais detalhado do progresso da cristalinidade com o tempo durante a cristalização isotérmica a frio.

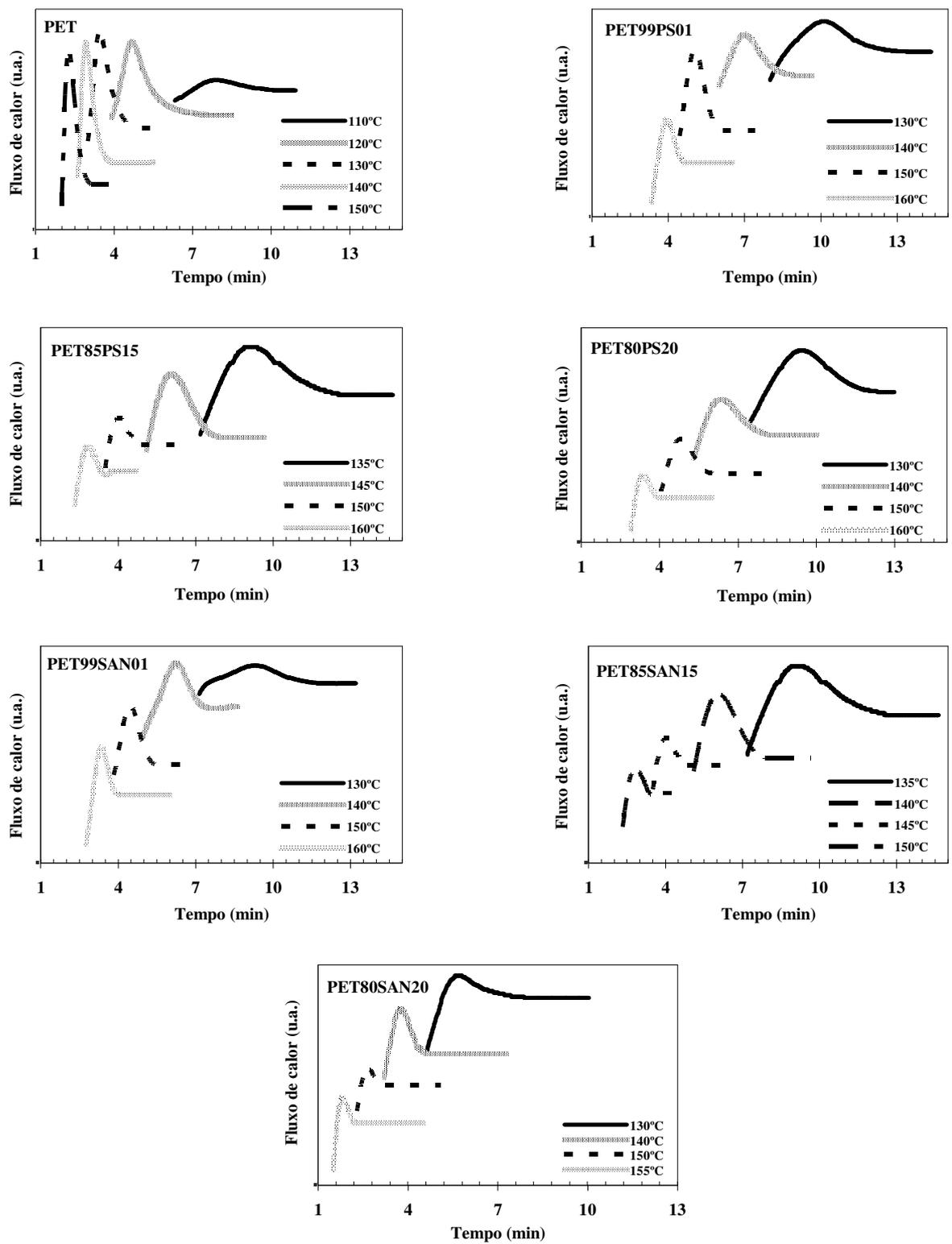


Figura 36: Exotermas de DSC obtidas durante a cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN estudadas (composições e temperaturas de cristalização indicadas).

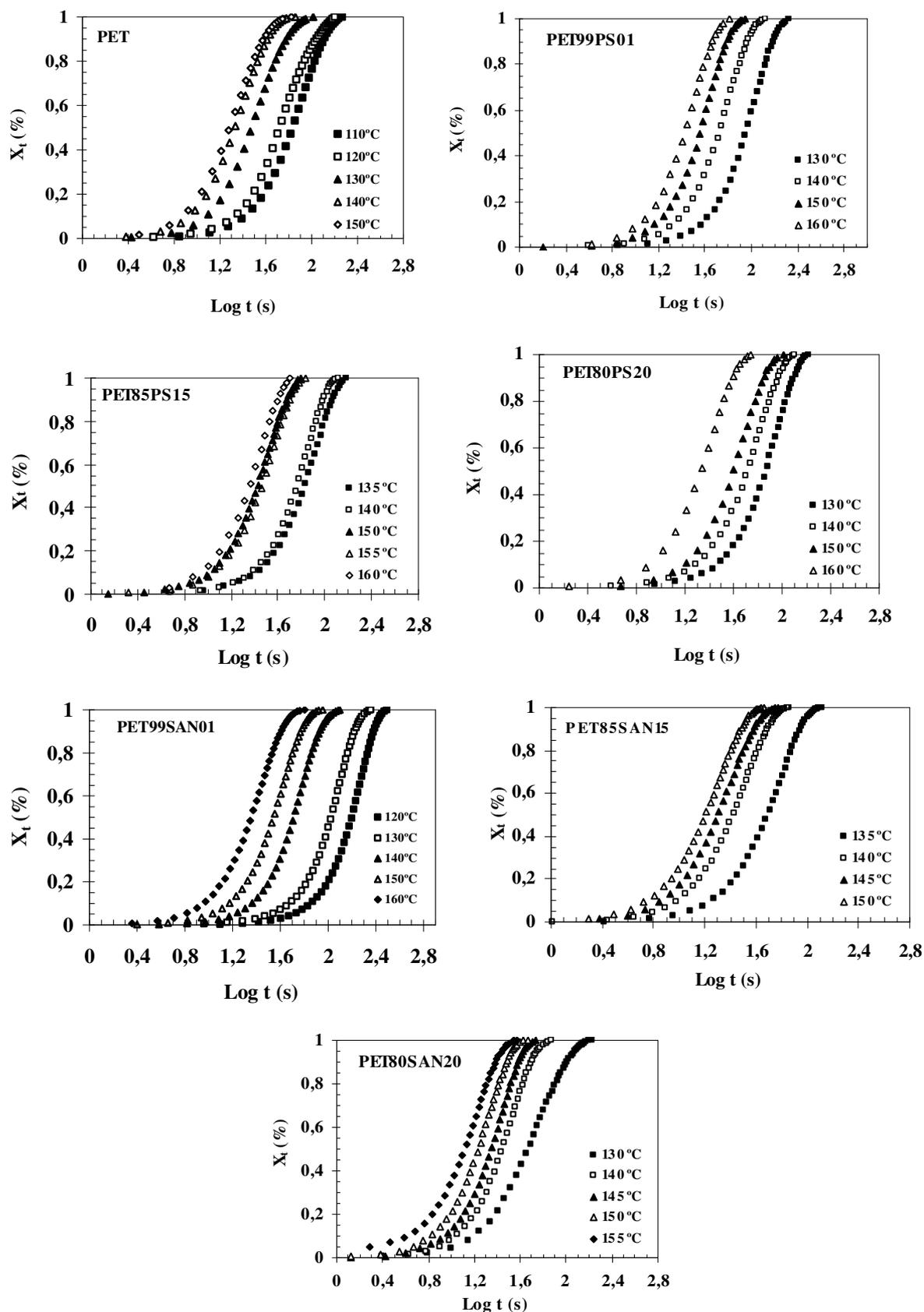


Figura 37: Isotermas para o processo de cristalização isotérmico a frio do PET e das blends PET/PS e PET/SAN (composições e temperaturas de cristalização indicadas).

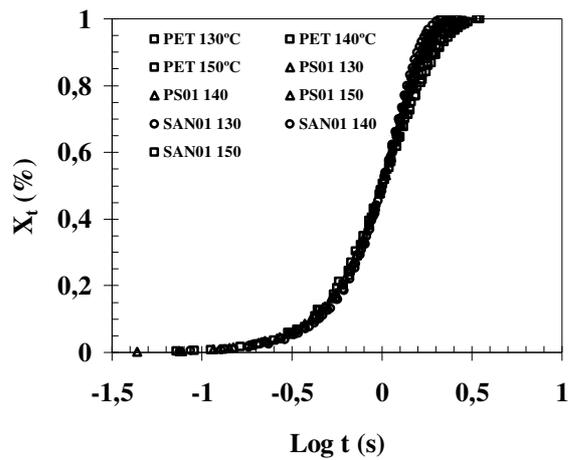


Figura 38: Isotermas para o processo de cristalização isotérmico a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 sobrepostas na escala de t.

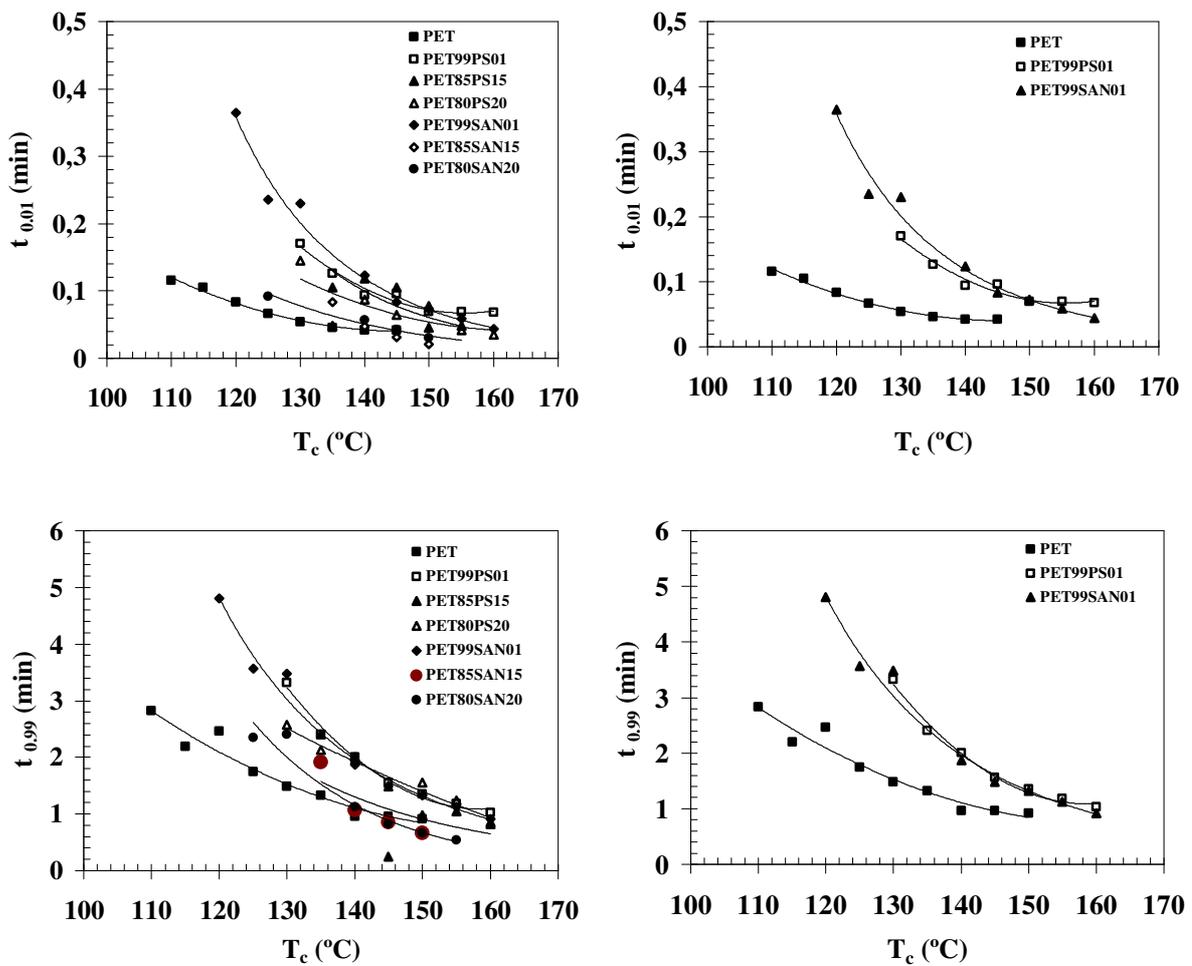


Figura 39: Efeito da temperatura de cristalização nos parâmetros $t_{0,01}$ e $t_{0,99}$ do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).

Tabela 6: Valores dos parâmetros $t_{0,01}$, $t_{0,99}$ e Δt_c para a cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN obtidos em diferentes temperaturas de cristalização.

T_c (°C)	PET			PET99PS01			PET85PS15			PET80PS20			PET99SAN01			PET85SAN15			PET80SAN20		
	$t_{0,01}$	$t_{0,99}$	Δt_c																		
110	0,1153	2,8304	2,7151	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
115	0,1051	2,197	2,0919	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120	0,0835	2,4652	2,3817	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3646	4,807	4,4421	-	-	-	-	-	-
125	0,0663	1,7452	1,6788	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2354	3,563	3,3279	-	-	-	0,0916	2,3542	2,2626
130	0,0539	1,4854	1,4315	0,1705	3,3254	3,1549	-	-	-	0,1451	2,5814	2,4363	0,23	3,4821	3,2521	-	-	-	-	2,409	2,409
135	0,0459	1,3239	1,278	0,1264	2,409	2,2826	0,1051	2,4090	2,3039	0,0481	2,1225	2,0744	0,3646	4,8067	4,4421	0,0835	1,913	1,830	-	-	-
140	0,0419	0,959	0,9171	0,0937	2,003	1,9093	0,118	2,004	1,886	0,0875	1,9581	1,8706	0,1235	1,87	1,7465	0,0475	1,073	1,026	0,0565	1,1268	1,0703
145	0,0419	0,959	0,9171	0,0959	1,5554	1,4595	0,1088	2,2483	2,1395	0,0648	1,4854	1,4206	0,0835	1,4854	1,4019	0,0313	0,859	0,827	0,0428	0,8163	0,7735
150	-	0,9159	-	0,0695	1,3547	1,2852	0,0459	0,9814	0,9355	0,0779	1,5554	1,4774	0,0727	1,3239	1,2511	0,0205	0,666	0,641	0,0303	0,6635	0,6332
155	-	-	-	0,0695	1,1799	1,1104	0,0481	1,0516	1,0035	0,0419	1,2355	1,1936	0,0591	1,1268	1,0677	-	-	-	-	0,5393	-
160	-	-	-	0,0679	1,0276	0,9597	-	0,8163	-	0,0348	0,8547	0,8199	0,0438	0,9159	0,8721	-	-	-	-	-	-

Valores de $t_{0,01}$, $t_{0,99}$ e Δt_c em minutos

A Figura 40 ilustra o efeito da temperatura de cristalização nos parâmetros $t_{0.1}$, $t_{0.3}$ e $t_{0.5}$, ou seja, os tempos necessários para que se atinja 10, 30 e 50% de cristalinidade, respectivamente, numa dada condição experimental, obtidos a partir das isotermas da Figura 37. Pode-se observar que nos três gráficos os parâmetros $t_{0.1}$, $t_{0.3}$ e $t_{0.5}$ diminuem com o aumento da T_c , ou seja, a taxa de cristalização é aumentada quando se eleva a temperatura de cristalização, o que pode ser atribuído a uma diminuição na viscosidade que facilita o movimento segmental. A viscosidade pode afetar tanto a taxa de nucleação (através do termo transporte) quanto a taxa de crescimento do cristal (Hage et al., 1999). Na Figura 40 observa-se também que o desenvolvimento da cristalinidade do PET nas blendas PET99PS01 e PET99SAN01 foi mais lento quanto comparado ao PET puro, concordando com as exotermas de cristalização ilustradas na Figura 36 e com as isotermas mostradas na Figura 37. A Tabela 7 sumariza os valores de $t_{0.1}$, $t_{0.3}$ e $t_{0.5}$ para todas as composições analisadas.

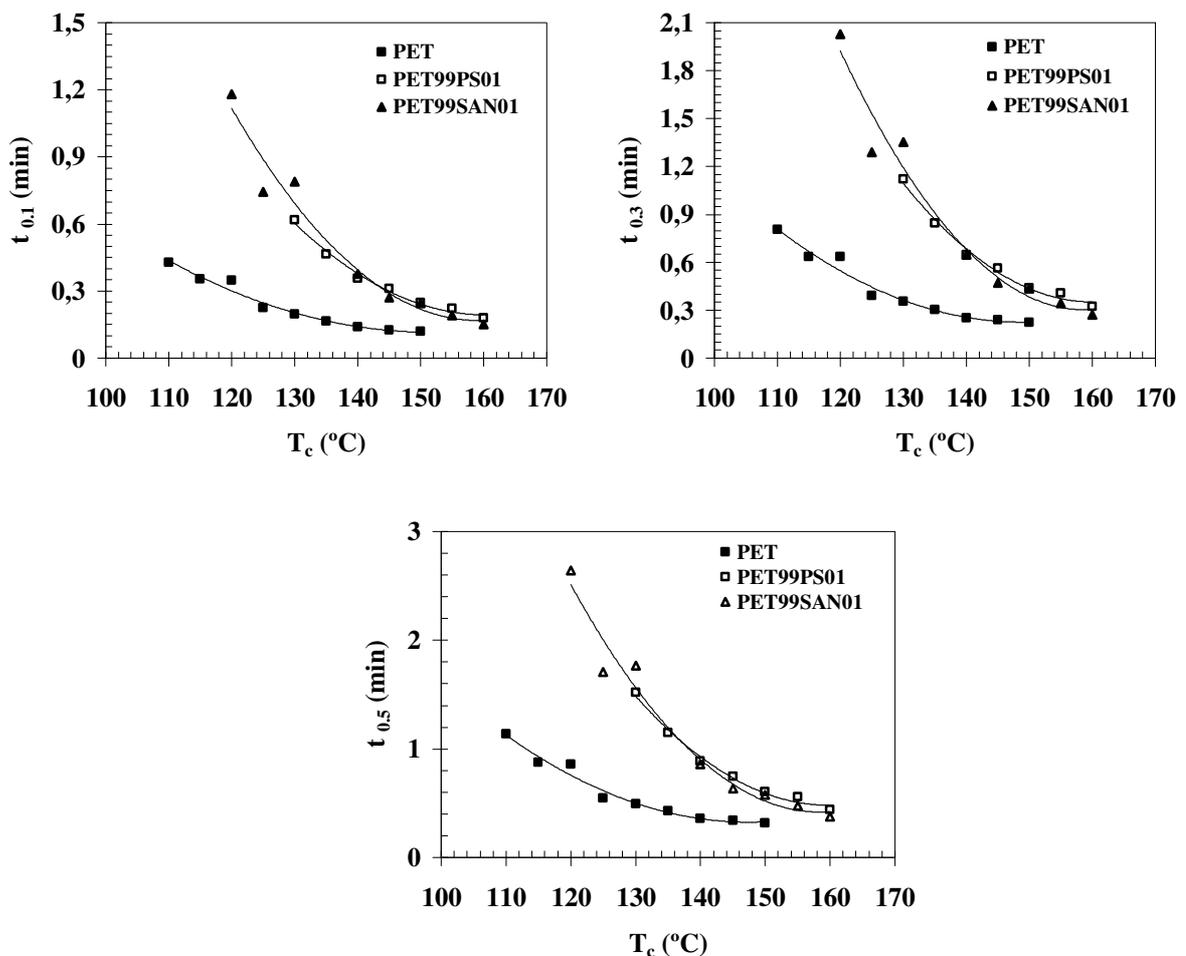


Figura 40: Efeito da temperatura de cristalização nos parâmetros $t_{0.1}$, $t_{0.3}$ e $t_{0.5}$ do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).

Tabela 7: Valores dos parâmetros $t_{0,1}$, $t_{0,3}$ e $t_{0,5}$ para a cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN obtidos em diferentes temperaturas de cristalização.

T _c (°C)	PET			PET99PS01			PET85PS15			PET80PS20			PET99SAN01			PET85SAN15			PET80SAN20		
	t _{0,1}	t _{0,3}	t _{0,5}	t _{0,1}	t _{0,3}	t _{0,5}	t _{0,1}	t _{0,3}	t _{0,5}	t _{0,1}	t _{0,3}	t _{0,5}	t _{0,1}	t _{0,3}	t _{0,5}	t _{0,1}	t _{0,3}	t _{0,5}	t _{0,1}	t _{0,3}	t _{0,5}
110	0,4284	0,807	1,1399	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
115	0,3522	0,6336	0,8746	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120	0,3482	0,6336	0,8547	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1799	2,027	2,6415	-	-	-	-	-	-
125	0,2248	0,3907	0,5456	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7445	1,2878	1,7055	-	-	-	0,3731	0,6948	0,9591
130	0,1958	0,3563	0,4919	0,619	1,1216	1,52	-	-	-	0,4785	0,895	1,2214	0,7886	1,3547	1,7654	-	-	-	0,2611	0,521	0,7796
135	0,1648	0,3033	0,4284	0,4654	0,845	1,1478	0,4284	0,8144	1,132	0,3176	0,6821	0,9928	-	-	-	1,255	1,534	1,700	-	-	-
140	0,1393	0,2534	0,3563	0,3563	0,6454	0,8848	0,3952	0,711	0,9814	0,3213	0,6192	0,8747	0,3775	0,6484	0,8548	0,980	1,270	1,422	0,1786	0,3403	0,4697
145	0,125	0,2381	0,3419	0,3103	0,5621	0,7445	0,3774	0,7077	0,9635	0,2381	0,4538	0,6529	0,2703	0,4697	0,6337	0,860	1,145	1,310	0,1428	0,2703	0,4235
150	0,1194	0,2238	0,3183	0,2477	0,4384	0,6023	0,1725	0,3176	0,4384	0,2611	0,4807	0,6635	0,2465	0,4334	0,5779	0,742	1,045	1,205	0,1101	0,205	0,2863
155	-	-	-	0,223	0,4091	0,5583	0,1827	0,3482	0,4807	0,1896	0,363	0,4785	0,1922	0,3442	0,4752	-	-	-	0,0671	0,1485	0,2098
160	-	-	-	0,1786	0,3235	0,4404	0,1419	0,2691	0,3774	0,133	0,2523	0,3605	0,0958	0,2716	0,3749	-	-	-	-	-	-

Valores de $t_{0,1}$, $t_{0,3}$ e $t_{0,5}$ em minutos

A Figura 41 ilustra o efeito da temperatura de cristalização no intervalo de tempo (Δt_c)¹² da cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01. Pode-se observar que, para todas as temperaturas de cristalização utilizadas, a cristalização a frio do PET nas blendas ocorre em um maior intervalo de tempo em relação ao PET puro. Na Figura 41 verifica-se também que quanto mais baixa for a temperatura de cristalização maior é a diferença de Δt_c entre o PET e as blendas. A adição de PS ou de SAN ao PET promove não apenas um início e término (Figura 39) da cristalização mais lento como também contribui para um desenvolvimento mais vagaroso de todo o processo de cristalização a frio do PET.

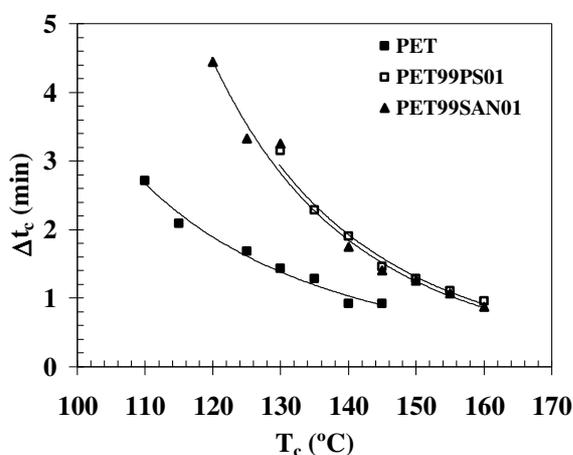


Figura 41: Efeito da temperatura de cristalização no intervalo de tempo (Δt_c) da cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.

Os parâmetros $t_{0.1}$ e $t_{0.5}$ foram utilizados para determinar as taxas de cristalização, $C_{0.1}$ e $C_{0.5}$, as quais foram calculadas como sendo o inverso de $t_{0.1}$ e $t_{0.5}$, respectivamente (Mandelkern, 1964). A Figura 42 mostra o efeito da temperatura de cristalização em $C_{0.1}$ ¹³ e a Figura 43 mostra o efeito da temperatura em $C_{0.5}$ ¹⁴ para o PET e para as blendas PET99PS01 e PET99SAN01. Nas três composições tanto $C_{0.1}$ como $C_{0.5}$ aumentaram com a temperatura. Entretanto o PET apresentou um comportamento de cristalização mais acelerado do que as blendas. Tem-se então que a velocidade de cristalização a frio do PET é dificultada quando utilizando baixas temperaturas e/ou com a adição dos polímeros amorfos PS ou SAN. Esses

¹² O Anexo II apresenta as curvas para o efeito da temperatura de cristalização no intervalo de tempo Δt_c para as demais composições estudadas neste trabalho.

¹³ O Anexo III apresenta as curvas para o efeito da temperatura de cristalização na taxa de cristalização $C_{0.1}$ para as demais composições estudadas neste trabalho.

¹⁴ O Anexo IV apresenta as curvas para o efeito da temperatura de cristalização na taxa de cristalização $C_{0.5}$ para as demais composições estudadas neste trabalho.

resultados concordam com os termogramas de DSC ilustrados na Figura 36 e com as isotermas de cristalização da Figura 37. A redução na taxa de cristalização nas blendas pode estar associada com a solubilidade de moléculas de PS ou de SAN no PET que embora seja baixa altera a fase cristalina do PET, essa hipótese pode ser analisada através da determinação da T_m^0 (ver adiante). A segregação de moléculas não cristalizáveis de PS ou de SAN também pode ser considerada como uma outra hipótese que contribui com uma diminuição da taxa de cristalização do PET.

Num estudo sobre o processo de cristalização do PET e das blendas PET/PEI, Lee et al. (2002) verificaram que as blendas PET/PEI apresentaram uma camada amorfa mais espessa que o PET puro, ou seja, as moléculas de PEI foram incorporadas nas regiões interlamelares do PET durante a cristalização. Os autores inferiram que a segregação de moléculas de PEI contribuiu para uma diminuição da taxa de cristalização do PET.

Uma diminuição da taxa de cristalização do PET foi previamente observada em diferentes sistemas poliméricos como é o caso do copolímero PET⁴BI e das blendas PET/PC, PET/VectraA 900, PET/PEI e PET/PVF₂ (Chang-Chien et al., 1996; Jang et al., 1997; Ruvolo-Filho et al., 2001; Kint et al., 2002; Kong et al., 2002; Rahman et al., 2002-B). Nestes sistemas a diminuição na taxa de cristalização do PET foi associada como consequência dos seguintes processos: aumento da viscosidade do “melt”, segregação de moléculas do segundo componente, solubilidade limitada entre os componentes, aumento da energia de ativação para a cristalização isotérmica e diminuição da cristalizabilidade do PET. Nestes sistemas exemplificados a concentração do segundo componente variou entre 10-50%. O que torna os resultados do presente trabalho muito interessantes é que a velocidade de cristalização do PET apresentou diminuição considerável com a adição de apenas 1% de PS ou 1% de SAN. Nessa concentração, espera-se um efeito mínimo nas propriedades mecânicas, propriedades óticas e na tecnologia geral de fabricação dos produtos.

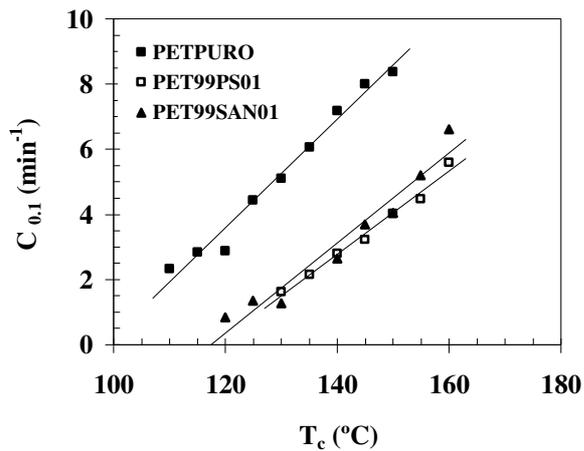


Figura 42: Efeito da temperatura de cristalização na taxa de cristalização a frio ($C_{0,1}$) do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.

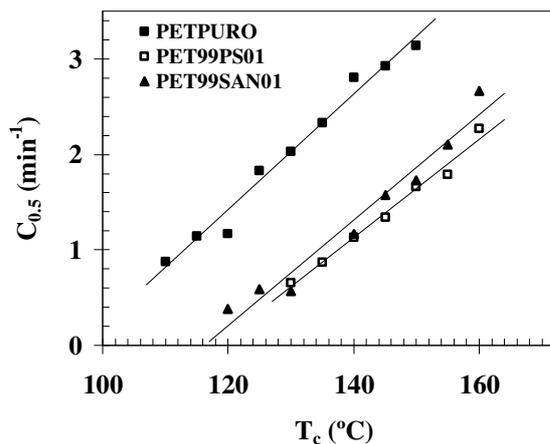


Figura 43: Efeito da temperatura de cristalização na taxa de cristalização a frio ($C_{0,5}$) do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.

4.3.1. Cinética de cristalização isotérmica – Teoria de Avrami

A cinética de cristalização isotérmica a frio foi analisada segundo a teoria de Avrami (Avrami 1939, 1940 e 1941) e as curvas características foram construídas a partir das isotermas de cristalização ilustradas na Figura 37. As curvas de Avrami do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN obtidas em diferentes T_c s estão ilustradas na Figura 44. Pode-se observar que algumas curvas apresentaram desvio de linearidade no final do processo de cristalização, indicando que nesses casos a cristalização ocorre em 2 estágios. A cristalização em 2 estágios é um fenômeno muito conhecido e ocorre frequentemente devido à interferência entre cristais

no final da cristalização primária. Normalmente isto ocorre em regiões inter e/ou intraesferulíticas de cristalinidade mais difícil e o processo é denominado de cristalização secundária (Price, 1965; Groeninckx et al., 1974).

Neste trabalho foi analisado apenas o primeiro estágio do processo de cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN. Piorkowska et al. (2006) e Lorenzo et al. (2007) verificaram que, nos sistemas poliméricos onde a cristalização ocorre em dois estágios e quando a teoria de Avrami é utilizada no estudo de altas conversões de cristalinidade, ocorre uma depressão no coeficiente de correlação (R^2) das curvas, o que pode resultar em erros na determinação dos parâmetros de Avrami.

Desvio de linearidade nas curvas de Avrami devido à ocorrência de cristalização secundária tem sido observado por vários autores como é o caso de Cebe et al. (1986) que observaram a ocorrência de cristalização secundária no PEEK cristalizado isotermicamente a partir do estado vítreo e a partir do “melt”. Hsiao et al. (1991) verificaram desvio de linearidade nas curvas de Avrami durante cristalização isotérmica do PEEK a partir do estado vítreo e a partir do “melt”, e calcularam a fração de massa cristalizada durante o 1º estágio de cristalização nas duas formas de cristalização. Eles observaram que nas amostras cristalizadas a partir do “melt” 60% de massa foi cristalizada, enquanto que nas amostras cristalizadas a partir do estado vítreo 70-100% de massa foi cristalizada durante a cristalização primária. Hwang et al. (1997) também observaram desvio de linearidade nas curvas de Avrami de blendas PET/PEI devido à cristalização secundária. Lu et al. (2001) estudaram a cristalização isotérmica a frio do PET e foi observado que a cristalização ocorreu em dois estágios. Eles utilizaram a teoria de Avrami para analisar os dois estágios de cristalização separadamente e observaram que o processo de cristalização primário ocorre por nucleação heterogênea com crescimento tridimensional, enquanto que no processo secundário crescimento unidimensional de fibrilas entre as lamelas primárias foi observado. Desvio de linearidade nas curvas de Avrami devido à cristalização secundária também foi observado no PPS (Caminiti et al., 2001), PMT (Run et al., 2006), PBT (Hong et al., 2002), PTT (Dangseeyun et al., 2004), PP (Cheng et al., 1993; Mubarak et al., 2001), Nylon-11 (Liu et al., 1998), nos copolímeros PET-co-I (imida) (Xiao et al., 2002), PET-co-PEO (Li et al., 2005), PET-co-I (isofalato) (Hu et al., 2005), nas blendas s PS/ a PS (Chiu et al., 2002), PET/PC (Kong et al., 2002) e Nylon11/Nylon66 (Zhang et al., 2006).

O desvio da linearidade nas curvas de Avrami no final do processo de cristalização pode também estar relacionado com a segregação de moléculas não cristalizáveis de PS ou de SAN que contribui com a diminuição da taxa de crescimento cristalino. Dreezen et al (1999)

analisaram o comportamento de cristalização isotérmico de blendas PEO/PES, e observaram a ocorrência de segregação de moléculas não cristalizáveis de PES nas regiões intraesferulíticas e interlamelares do PEO o que contribuiu para uma diminuição na velocidade de crescimento esferulítico e diminuição na taxa de cristalização do PEO. Segregação de moléculas de LPE e LDPE foi observada por Morgan et al. (1999) durante a cristalização das blendas. A quantidade de material segregado foi maior quando baixas taxas de resfriamento foram empregadas. Yoshie et al. (2001) pesquisaram o comportamento de cristalização das blendas PHB/PHB-HV, observando que a extensão de segregação entre os componentes da blenda teve influência significativa na taxa de crescimento esferulítico. Wang et al. (2006) inferiram que a segregação de moléculas de i PS e a PS nas blendas s PS/ i PS e s PS/ a PS, respectivamente, contribuíram para uma diminuição na taxa de cristalização das blendas.

Os resultados obtidos para os parâmetros de Avrami, n e K , calculados para porção linear (1º estágio da cristalização) das curvas mostradas na Figura 44 de todas as composições estudadas estão mostrados na Tabela 8 . O expoente de Avrami, n , apresentou valores próximos a 2 tanto para o PET quanto para as blendas, valor este associado a um crescimento em forma de disco gerado por nucleação heterogênea (Avrami 1939, 1940, 1941). Valores similares do expoente de Avrami foram previamente obtidos para o homopolímero PET (Bian et al., 2003; Gao et al., 2005; Run et al., 2005), copolímeros com PET como o PET- co -I (Xiao et al., 2002) e para blendas com PET como é o caso PET/PEO (Li et al., 2005).

A Figura 45 apresenta a influência da temperatura de cristalização na constante de velocidade K ¹⁵ do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01. Verifica-se um aumento de K em todas as composições à medida que a temperatura de cristalização foi elevada. Em alguns sistemas poliméricos como o PEEK (Blundell et al., 1983), PBT e PTT (Hong et al., 2002; Marinelli et al., 2004), PET (Cobbs et al., 1953; Lu et al., 2001), blendas PET/PEI (Hwang et al., 1997) a dependência de K com a temperatura apresenta um máximo entre T_g e T_m , uma vez que em baixas temperaturas a cristalização é governada pelo processo de nucleação enquanto que em altas temperaturas o crescimento cristalino passa a ser dominante. Nos resultados ilustrados na Figura 43 e na Figura 45 essa tendência não é observada, tendo-se uma curva sempre ascendente com o aumento da temperatura de cristalização.

Na Figura 45 nota-se claramente que nas blendas PET99PS01 e PET99SAN01 a constante K apresentou valores bem inferiores ao PET, ou seja, as blendas tiveram uma cristalização bem mais lenta em relação ao homopolímero PET. Para citar um exemplo,

¹⁵ O Anexo V apresenta as curvas para o efeito da temperatura de cristalização isotérmica na constante de velocidade K para as demais composições estudadas neste trabalho.

quando as amostras foram submetidas à cristalização isotérmica a 150°C, o PET apresentou um valor para K de 2,317 (10^{-3}s^{-1}) enquanto que as blendas com 1% de PS e 1% de SAN apresentaram valores para K de 0,526 e 0,353 (10^{-3}s^{-1}), respectivamente. Nesta temperatura de cristalização foi observada uma diminuição na velocidade de cristalização do PET, de aproximadamente 80% na blenda com 1% de PS e de cerca de 85% na blenda com 1% de SAN, resultados estes que concordam com os ilustrados na Figura 43.

Kint et al. (2003) estudaram o comportamento de cristalização isotérmico de blendas PET/PETI com concentração de PETI na faixa entre 0 e 90%. Os parâmetros cinéticos foram determinados através da equação de Avrami. O expoente de Avrami apresentou valores entre 2.2 e 2.7. Uma diminuição da constante de velocidade K nas blendas com o aumento na quantidade de unidades de etileno isoftalato foi observada já que estas unidades diminuem a cristalizabilidade do PET e desta forma retardam a sua velocidade de cristalização. Desvio de linearidade no final das curvas de Avrami também foi verificado como resultado da cristalização secundária.

Diminuição da constante K do PET também foi verificada nas blendas PET/VectraA 900, com concentração de VectraA 900 entre 10 e 80%, valores inferiores de K foram obtidos nas blendas com maiores concentrações de VectraA 900 (Chang-Chien et al., 1996).

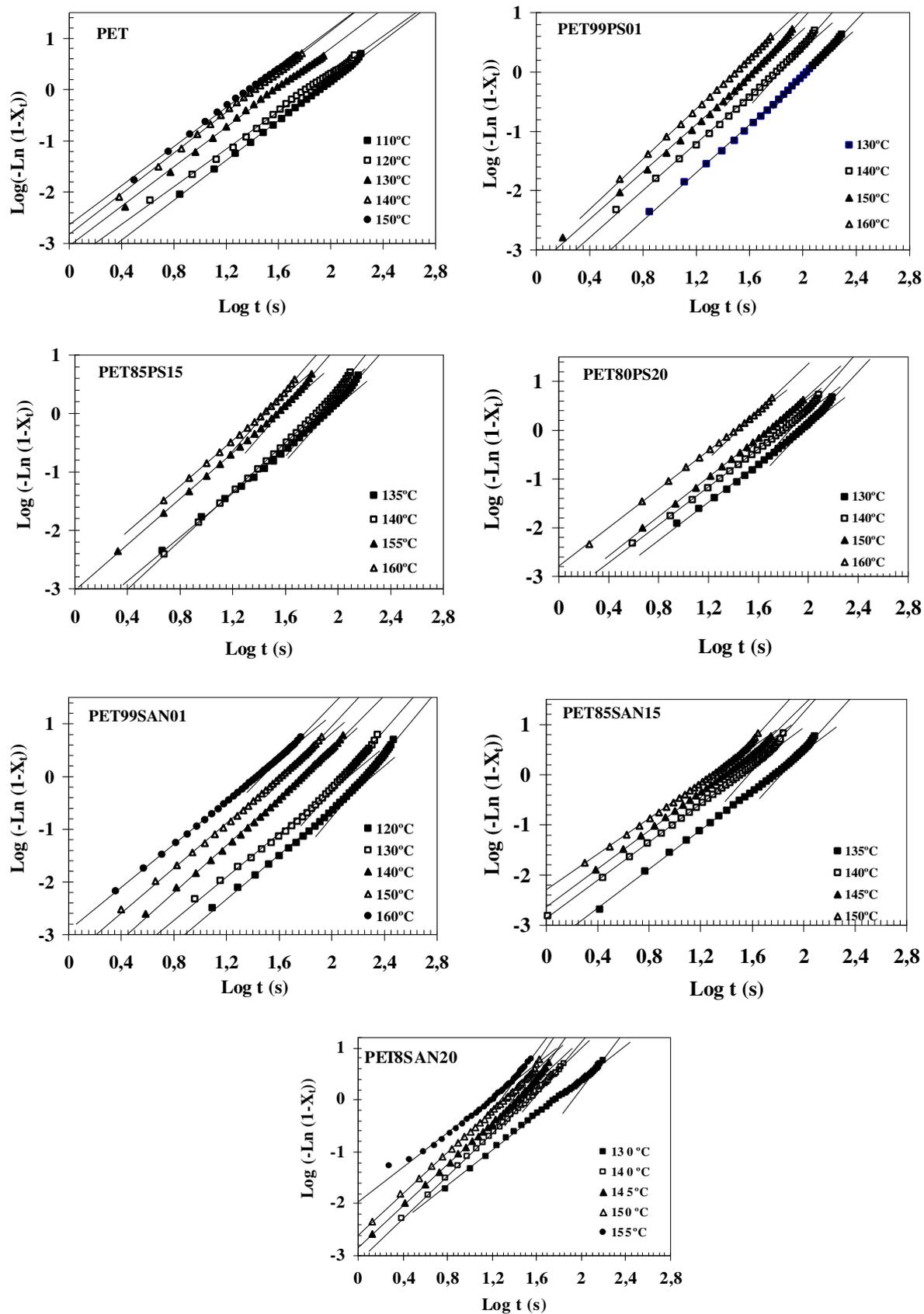


Figura 44: Curvas de Avrami para cristalização isotérmica a frio do PET e das blends PET/PS e PET/SAN (composições e temperaturas de cristalização indicadas).

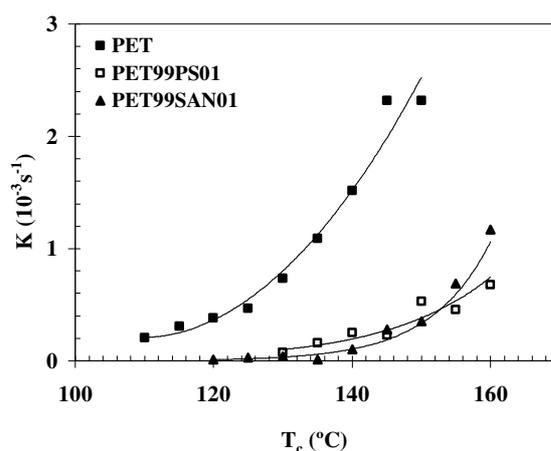


Figura 45: Efeito da temperatura de cristalização na constante de velocidade K do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.

Tabela 8: Parâmetros de Avrami para a cristalização primária isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN.

T _c (°C)	PET		PET99PS01		PET99SAN01		PET85PS15		PET85SAN15		PET80PS20		PET80SAN20	
	n	K (10 ⁻³ s ⁻¹)	n	K (10 ⁻³ s ⁻¹)	n	K (10 ⁻³ s ⁻¹)	n	K (10 ⁻³ s ⁻¹)	n	K (10 ⁻³ s ⁻¹)	n	K (10 ⁻³ s ⁻¹)	n	K (10 ⁻³ s ⁻¹)
110	1,93	0,204	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
115	1,94	0,306	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120	1,88	0,380	-	-	2,11	0,014	-	-	-	-	-	-	-	-
125	2,01	0,466	-	-	2,17	0,029	-	-	-	-	-	-	1,94	0,268
130	2,00	0,732	2,02	0,076	2,06	0,041	-	-	-	-	1,97	0,145	1,69	0,990
135	1,97	1,091	1,96	0,160	-	-	1,88	0,241	1,95	0,356	-	-	-	-
140	1,98	1,518	1,99	0,250	2,24	0,101	2,10	0,137	1,90	1,360	1,96	0,306	2,05	0,762
145	1,87	2,316	2,10	0,226	2,15	0,276	2,02	0,189	1,90	2,269	1,89	0,687	2,02	1,366
150	1,90	2,317	2,00	0,526	2,14	0,353	1,95	1,189	1,78	5,062	2,04	0,387	2,00	2,441
155	-	-	2,01	0,454	2,06	0,686	1,98	0,910	1,85	4,260	1,84	1,320	1,95	4,521
160	-	-	2,12	0,678	2,05	1,169	1,98	1,458	-	-	1,98	1,610	-	-

4.3.2. Energia de ativação para a cristalização isotérmica

A constante de velocidade K pode ser usada para determinar a energia de ativação da cristalização em condições isotérmicas. Assumindo que a cristalização é termicamente ativada, o parâmetro K pode ser escrito na forma de Arrhenius e a energia de ativação pode ser obtida através do gráfico de $(1/n)\ln K$ versus $1/T_c$, a inclinação da curva determina $\Delta E/R$, onde R é a constante dos gases (Cebe et al., 1986; Liu et al., 1997-B; Run et al.,

2006). A Figura 46 ilustra as curvas para determinação da energia de ativação (ΔE)¹⁶ do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.

O valor calculado para a energia de ativação da cristalização primária do PET de acordo com a Figura 46 foi 48,70 kJ/mol. Diferentes valores de energia de ativação para o PET cristalizado isotermicamente podem ser encontrados na literatura. Cobbs et al. (1953) obtiveram um valor de 83,74 kJ/mol para o PET cristalizado a frio. Collier et al. (1966) obtiveram um valor de 267,95 kJ/mol para o PET cristalizado a partir do estado vítreo. Vilanova et al. (1985) utilizaram PET com diferentes massas molares e obtiveram valores para energia de ativação na faixa entre 184,22 kJ/mol e 301,45 kJ/mol para cristalização a partir do “melt”. Cheng et al. (1993) obtiveram um valor de 257 kJ/mol para a energia de ativação do PET cristalizado a partir do “melt”. Run et al. (2005) obtiveram um valor de 112,9 kJ/mol para o PET cristalizado isotermicamente a partir do “melt”.

A energia de ativação das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 calculadas de acordo com as curvas da Figura 46 apresentaram valores de 61,47 kJ/mol e 61,04 kJ/mol; respectivamente. Pode-se observar que as blendas com PS ou SAN apresentaram valores mais elevados para a energia de ativação, ou seja, a presença de PS ou de SAN dificulta a cristalização do PET e uma maior quantidade de energia deve ser fornecida para que o processo de cristalização possa se desenvolver, o que está consistente com os resultados mostrados anteriormente.

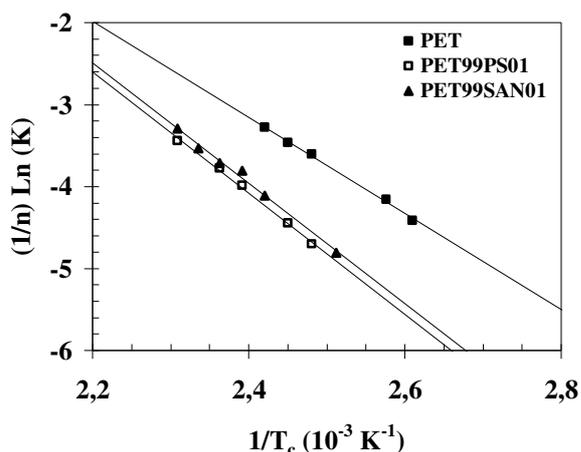


Figura 46: Curvas de Arrhenius para determinação da energia de ativação da cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.

¹⁶ O Anexo VI mostra as curvas de Arrhenius para a determinação da energia de ativação (ΔE) da cristalização isotérmica a frio das demais composições estudadas neste trabalho.

4.3.3. Comportamento de fusão

Estudo do comportamento de fusão foi executado nas amostras de PET e das blendas PET/PS e PET/SAN previamente submetidas a cristalização isotérmica. A Figura 47 ilustra as endotermas de fusão para o PET e para as blendas submetidas a cristalização isotérmica nas temperaturas de cristalização indicadas. Observa-se que, aparentemente, o comportamento de fusão do PET não alterou de forma significativa com a adição do PS ou do SAN e com as diferentes temperaturas de cristalização. Como a fusão ocorre em uma ampla faixa de temperaturas em virtude de diferentes tamanhos e graus de perfeição dos cristais presentes e a T_m é determinada como o pico da curva, o seu valor não representa verdadeiramente uma propriedade intrínseca do material. Para isso, determina-se geralmente a temperatura de fusão de equilíbrio que representa a estabilidade de cristais de tamanho infinito e, assim, se constitui em um melhor parâmetro para avaliar as diferenças de estabilidade térmica das várias composições (Utracki, 1990).

A partir das endotermas da Figura 47 a T_m^0 foi calculada segundo o método proposto por Hoffman e Weeks (Hoffman et al., 1962), por extrapolação da condição $T_m = T_c$ utilizando-se amostras cristalizadas em várias temperaturas. Os valores da T_m^0 para o PET e para as blendas com PS ou SAN estão sumarizadas na Tabela .

O PET apresentou uma $T_m^0 \approx 255^\circ\text{C}$, a qual está dentro da faixa de valores encontrados na literatura. A literatura apresenta uma faixa para a T_m^0 do PET entre 245°C e 310°C (Van Antwerpen et al., 1972; Fakirov et al., 1977; Mehta et al., 1978; Groeninckx et al., 1980; Vilanova et al., 1985; Chang-Chien et al., 1996; Reinsch et al., 1996; Hwang et al., 1997; Kong et al., 2002; Rahman et al., 2002; Dangseeyun et al., 2004).

A blenda PET99PS01 apresentou $T_m^0 \approx 250^\circ\text{C}$ e a blenda PET99SAN01 apresentou $T_m^0 \approx 248^\circ\text{C}$, pode-se observar que a adição de um segundo componente amorfo alterou o comportamento de fusão do PET contribuindo com a depressão da sua T_m^0 .

Um dos métodos utilizados para se avaliar a miscibilidade das blendas obtidas pela adição de um componente amorfo a um componente cristalizável é a depressão da T_m^0 do componente cristalizável. Em sistemas miscíveis a temperatura de fusão da blenda será mais baixa do que a do componente cristalizável puro, como resultado de fatores cinéticos,

morfológicos e termodinâmicos, que contribuem para a formação de cristais menos estáveis (Silvestre et al., 1996).

Tem-se então que como depressões na T_m^o das blendas foram verificadas esse comportamento sugere a formação de cristais menos perfeitos como também a existência de solubilidade entre os pares poliméricos PET/PS e PET/SAN. Como sugerido, esta solubilidade limitada entre os pares poliméricos PET/PS e PET/SAN colabora com a diminuição das taxas de cristalização das blendas com PS ou com SAN (Figura 43 e Figura 45).

A partir das endotermas de fusão ilustradas na Figura 47 a entalpia de fusão (ΔH_m) do PET e das blendas foi calculada e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela . Pode-se observar que a adição de PS ou de SAN contribuiu para uma ligeira diminuição da ΔH_m do PET, ou seja, valores mais baixos para entalpia de fusão foram observados nas blendas. O valor da energia observada no processo de fusão está intimamente ligado com o tamanho e perfeição dos cristais, assim valores mais baixos para a entalpia de fusão correspondem à fusão de cristais menores e/ou menos perfeitos.

Kalfoglou et al. (1996) estudaram o comportamento térmico e morfológico das blendas PET/ABS. Uma depressão na T_m^o do PET foi observada após adição do ABS, atribuída à existência de miscibilidade na interface nas blendas PET/ABS. Foi analisado também o efeito da adição de MA (anidrido maleico) nas blendas, verificando-se uma maior redução na T_m^o e um aumento nas propriedades mecânicas das blendas. O comportamento foi explicado como resultado de um aumento na interação entre os polímeros o que contribuiu para a formação de uma morfologia mais estável.

Kint et al. (2003) pesquisaram o comportamento das blendas PET/PEIT (copolímero de PET com etileno isoftalato). Eles observaram uma diminuição na temperatura e entalpia de fusão das blendas, devido a presença de etileno isoftalato nas blendas. Durante o processo de cristalização eles verificaram que as unidades de etileno isoftalato são excluídas dos cristalitos. Nas blendas PET/PEIT com maiores quantidades de etileno isoftalato cristais menores e menos perfeitos são formados e, como resultado, uma diminuição da temperatura e da entalpia de fusão são observados. Comportamento similar foi observado por Karayannidis et al. (2000) para o mesmo sistema polimérico.

Depressões da T_m^o foram observadas em outras blendas com PET como é o caso PET/PBT (Avramova et al., 1995), PET/PEI (Chen et al., 1996), PET/PETG (Papadopoulou

et al., 1997), PET/PC (Reinsch et al., 1996; Kong et al., 2002), PET/PEN (Jun et al., 1999), PET/PVF₂ (Rahman et al., 2002-A, 2002-B). Nesses casos a depressão da T_m^o da blenda foi considerada como um indicativo de miscibilidade do sistema polimérico.

A partir dos valores para a entalpia de fusão (ΔH_m) (Figura 47) o grau de cristalinidade (X_c) foi calculado de acordo com a Equação 50:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} \quad \text{Equação 50}$$

onde: ΔH_m^o é a entalpia de fusão da amostra completamente cristalina. Para o PET $\Delta H_m^o = 117,65 \text{ J/g}$ (Roberts, 1969; Starkweather Jr. et al., 1983).

Os valores calculados para X_c também estão ilustrados na Tabela 9 . Pode-se observar que tanto ΔH_m como X_c do PET apresentaram pequena variação nas blendas PET/PS e PET/SAN.

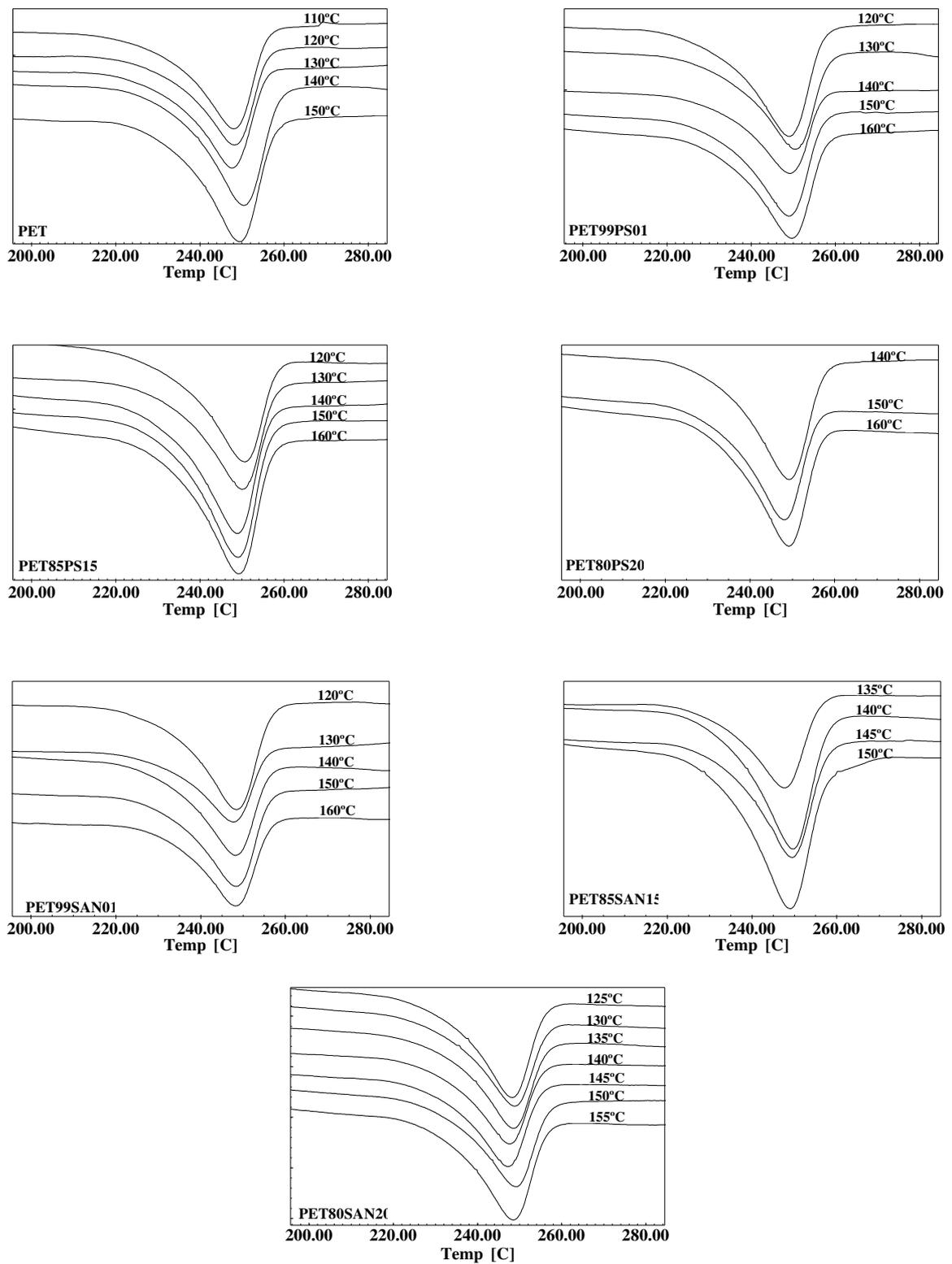


Figura 47: Endotermas de fusão do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN cristalizadas isotermicamente a frio em diferentes temperaturas (composições e temperaturas de cristalização indicadas).

Tabela 9: Temperatura de fusão de equilíbrio (T_m^o), entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c) do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN cristalizadas isotermicamente a frio. Dados obtidos a partir das curvas mostradas na Figura 47.

Composição	T_m^o (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%) ¹⁷
PET	255	31,04	26
PET99PS01	250	28,14	24
PET85PS15	246	29,60	25
PET80PS20	248	29,40	25
PET99SAN01	248	28,60	24
PET85SAN15	248	29,60	25
PET80SAN20	250	33,80	28

4.4. Cristalização não isotérmica

As curvas de DSC¹⁸ para a cristalização não isotérmica a frio do PET obtidas em diferentes taxas de aquecimento estão mostradas na Figura 48. Pode-se observar um deslocamento das exotermas de cristalização para temperaturas mais elevadas com o aumento das taxas de aquecimento. As endotermas de fusão aparentemente não apresentaram alterações significativas com as diferentes taxas de aquecimento utilizadas. Este comportamento pode estar associado a uma resposta mais lenta da fusão dos cristais quando comparado com a taxa de aquecimento. Este efeito tem sido descrito na literatura e considerado como um fenômeno de superaquecimento provocado pela restrição entrópica das cadeias moleculares ao processo de fusão (Miyagi et al., 1972).

¹⁷ O X_c (%) foi calculado com o valor de ΔH_m normalizado em relação ao PET puro.

¹⁸ O Anexo VII mostra as curvas de DSC para a cristalização não isotérmica a frio em diferentes taxas de aquecimento para as demais composições estudadas neste trabalho.

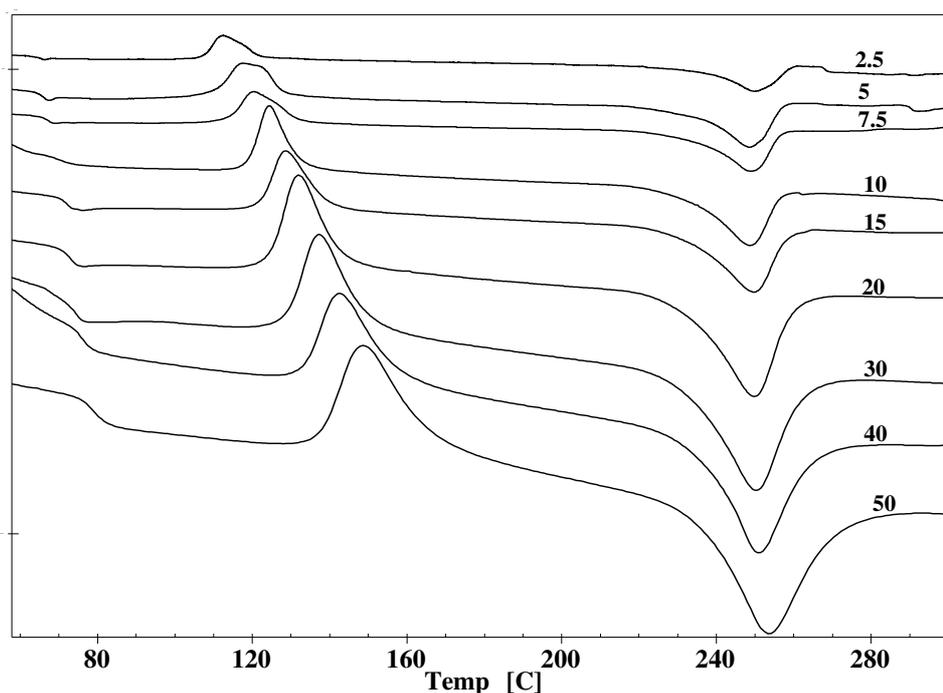


Figura 48: Curvas de DSC para a cristalização não isotérmica a frio do PET obtidas em diferentes taxas de aquecimento (taxas indicadas).

A Figura 49 ilustra as curvas de DSC do PET e das blendas PET/PS com diferentes quantidades de PS, as temperaturas e calores associados com os processos de cristalização a frio e fusão obtidos a partir das curvas da Figura 49 estão sumarizadas na Tabela 10. Na Figura 49 pode-se observar um deslocamento do pico de cristalização a frio do PET para temperaturas mais elevadas com a adição do PS. A cristalização a frio no PET foi observada aproximadamente a 124°C, e nas blendas com PS este valor foi deslocado para até $\approx 147^\circ\text{C}$, em variações não sistemáticas. Trata-se de uma alteração significativa que, certamente, representa grandes impactos na facilidade de processamento deste material. Observa-se também que a adição de PS em quantidades superiores a 1% não promove maiores modificações na faixa de temperatura onde ocorre a cristalização a frio do PET. Esse dado é altamente relevante, pois em concentração tão baixa, espera-se efeito mínimo nas propriedades do PET (ver adiante na seção 4.7 os dados de propriedades mecânicas). O comportamento de fusão do PET não sofreu grandes oscilações nas blendas com PS e nas amostras analisadas o pico de fusão apresentou valores próximos a 250°C. Esse fato sugere que o poliestireno afeta a cristalização a frio do PET, mas não interfere na sua estrutura cristalina. Tomando como base os resultados mostrados na Figura 49 as composições com 1 e

15% de PS foram escolhidas para reportar os parâmetros cinéticos, que serão apresentados nas seções 4.4.3 e 4.4.4.

Na Figura 49 pode-se observar também que as curvas de DSC da blenda PET99PS01 apresentaram picos duplos na região de cristalização a frio do PET, a origem desses picos será discutida na seção 4.5.

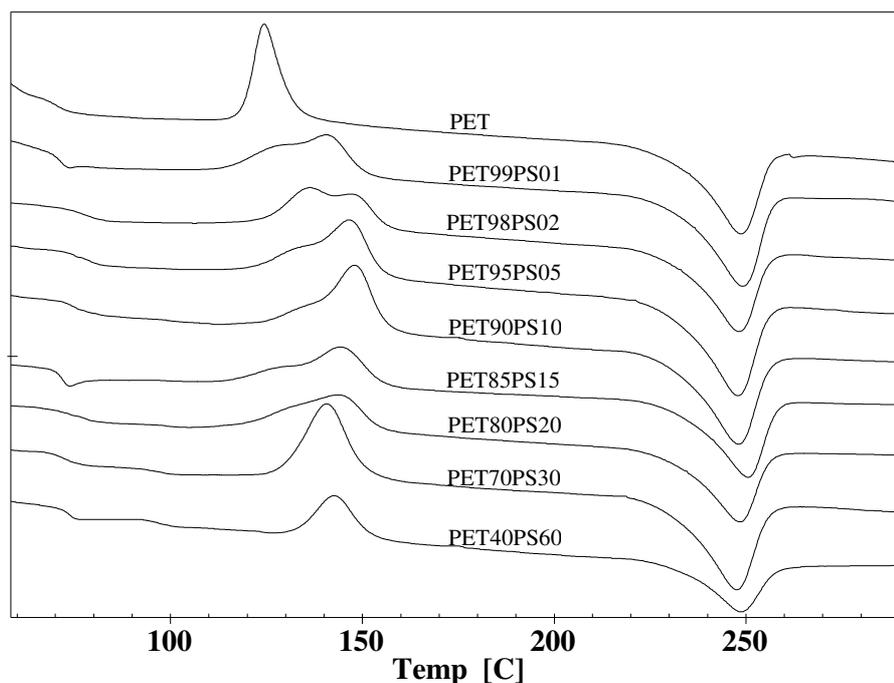


Figura 49: Curvas de DSC do PET e das blendas PET/PS (composições indicadas). Taxa de aquecimento: 10°C/min.

A Figura 50 ilustra as curvas de DSC do PET e das blendas PET/SAN. As temperaturas e calores associados com os processos de cristalização a frio e fusão, obtidos a partir das curvas de DSC da Figura 50 estão mostradas na Tabela 10. As blendas PET/SAN apresentaram comportamento semelhante às blendas com PS. A adição de SAN promoveu um deslocamento do pico de cristalização a frio do PET para temperaturas mais elevadas e o pico de cristalização do PET nas blendas com SAN foi observado $\approx 141^\circ\text{C}$. A blenda com 1% de SAN exibiu comportamento similar ao das blendas com 15% e 20% do copolímero. Como a adição de maiores quantidades de SAN não promoveu posterior alteração no comportamento de cristalização não isotérmico a frio do PET, apenas as composições com 1% e 15% de SAN foram escolhidas para reportar os parâmetros cinéticos, que serão apresentados nas seções 4.4.3 e 4.4.4.

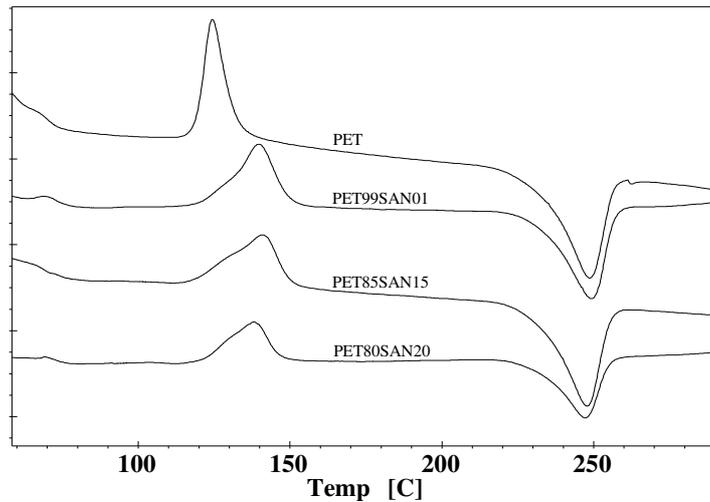


Figura 50: Curvas de DSC do PET e das blendas PET/SAN (composições indicadas). Taxa de aquecimento: 10°C/min.

Tabela 10: Temperaturas e calores associados com os processos de cristalização a frio e fusão do PET e das blendas PET/PS e PETSAN. (Taxa de aquecimento 10°C/min).

Composição	T_{ci} (°C)	T_c (°C)	T_{cf} (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{mi} (°C)	T_m (°C)	T_{mf} (°C)	ΔH_m (J/g)
PET	113,01	124,39	139,36	20,92	219,73	249,68	259,13	29,47
PET99PS01	113,42	140,59	155,64	18,41	219,63	249,12	259,94	28,36
PET98PS02	116,83	136,29	159,78	21,22	217,32	248,18	262,11	29,76
PET95PS05	117,50	146,49	160,45	21,28	219,66	247,98	264,45	29,26
PET90PS10	119,35	147,90	161,62	21,02	217,82	247,99	265,13	29,17
PET85PS15	112,29	144,2	159,74	19,31	222,39	250,49	264,12	27,56
PET80PS20	117,63	143,43	160,07	20,40	217,85	248,35	260,29	30,11
PET70PS30	122,44	140,67	158,25	24,88	218,37	247,49	259,69	31,91
PET40PS60	127,19	140,94	155,22	21,98	220,01	249,06	263,56	34,15
PET99SAN01	114,66	139,7	156,41	18,71	220,18	249,42	262,73	27,95
PET85SAN15	114,32	140,72	154,00	16,89	218,46	247,92	260,20	26,63
PET80SAN20	115,47	137,85	152,28	19,72	219,26	248,93	261,12	30,94

4.4.1. Análise dinâmico mecânica (DMA)

Um dos critérios mais comuns para se avaliar a miscibilidade de blendas é a análise das temperaturas de transição vítreas (T_g s) dos componentes em uma mistura. Quando as T_g s dos componentes das blendas não são deslocadas em relação aos valores originais a blenda é considerada imiscível enquanto que a obtenção de uma única T_g em valor intermediário denota miscibilidade (Olabisi et al., 1979). A técnica de DMA foi empregada no estudo do comportamento da T_g das amostras analisadas. A análise de DMA apresenta maior sensibilidade na observação da T_g do que a de DSC pois possibilita a análise da T_g mesmo quando analisando blendas onde o segundo componente está presente em pequenas

quantidades como é o caso das blendas PET99PS01 e PET99SAN01. As curvas de DMA do PS, do PET e das blendas com 1%, 15% e 20% de PS estão mostradas na Figura 51. Na curva do homopolímero PS, é possível a observação de um pico referente à sua transição vítrea. Na curva do homopolímero PET dois picos são observados: um pico referente à sua transição vítrea e um pico localizado em temperaturas mais elevadas referente à cristalização a frio. Nas curvas de DMA das blendas PET85PS15 e PET80PS20 observam-se picos referentes à transição vítrea do PET puro (região de baixa temperatura) e um pico largo e de menor intensidade na região de transição vítrea do PS. A intensidade deste último pico aumenta com o aumento do teor de PS, o que sugere que ele se deve à transição vítrea da fase PS nas misturas. O fato da transição vítrea observada coincidir com a do PET ou até mesmo se deslocar para valores menores com a presença de PS (blendas com 15 e 20% de PS) indica que a mistura é bifásica e que a ligeira queda na temperatura de transição vítrea do PET nas blendas se deva a um menor grau de cristalinidade. Na Figura 51 observa-se também que o PET puro, sob as mesmas condições experimentais, tende a cristalizar em temperaturas inferiores ao do PET presente nas misturas com PS.

A Figura 52 mostra as curvas de DMA do SAN, do PET e das blendas com 1% e 20% de SAN. Comportamento similar ao das blendas com PS foi observado para as blendas com SAN. Na curva do copolímero SAN, é possível a observação de um pico referente à sua transição vítrea. Na curva da blenda PET80SAN20 observa-se um pico referente à transição vítrea do PET puro (região de baixa temperatura) e um pico largo e de menor intensidade na região de transição vítrea do SAN. O fato de a transição vítrea observada coincidir com a do PET indica que a mistura PET/SAN é bifásica. Na Figura 52 observa-se também que a cristalização a frio do PET ocorreu em temperaturas mais elevadas nas misturas com SAN.

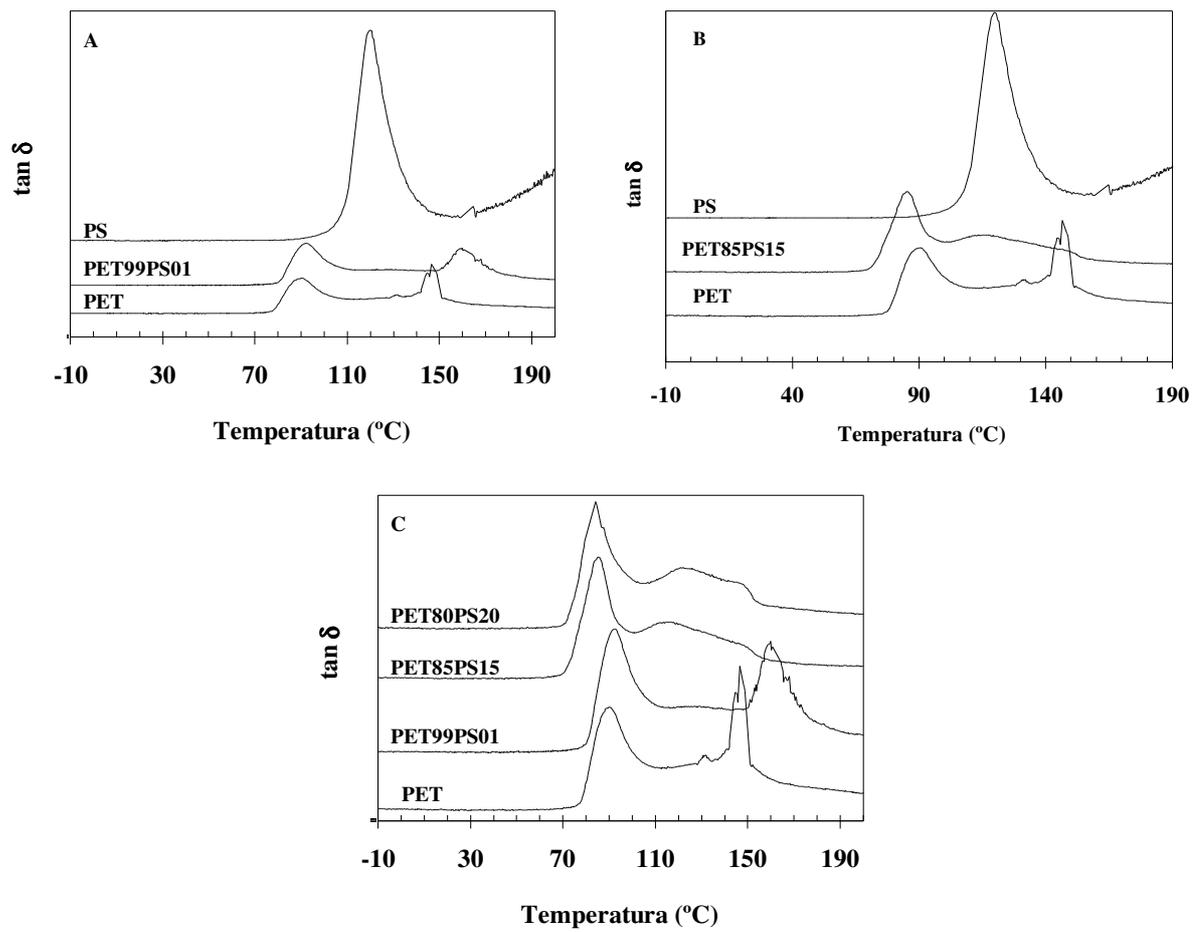


Figura 51: Curvas de DMA: (A) PS, blenda PET99PS01 e PET; (B) PS, blenda PET85PS15 e PET; (C) PET, blendas PET99PS01, PET85PS15 e PET80PS20.

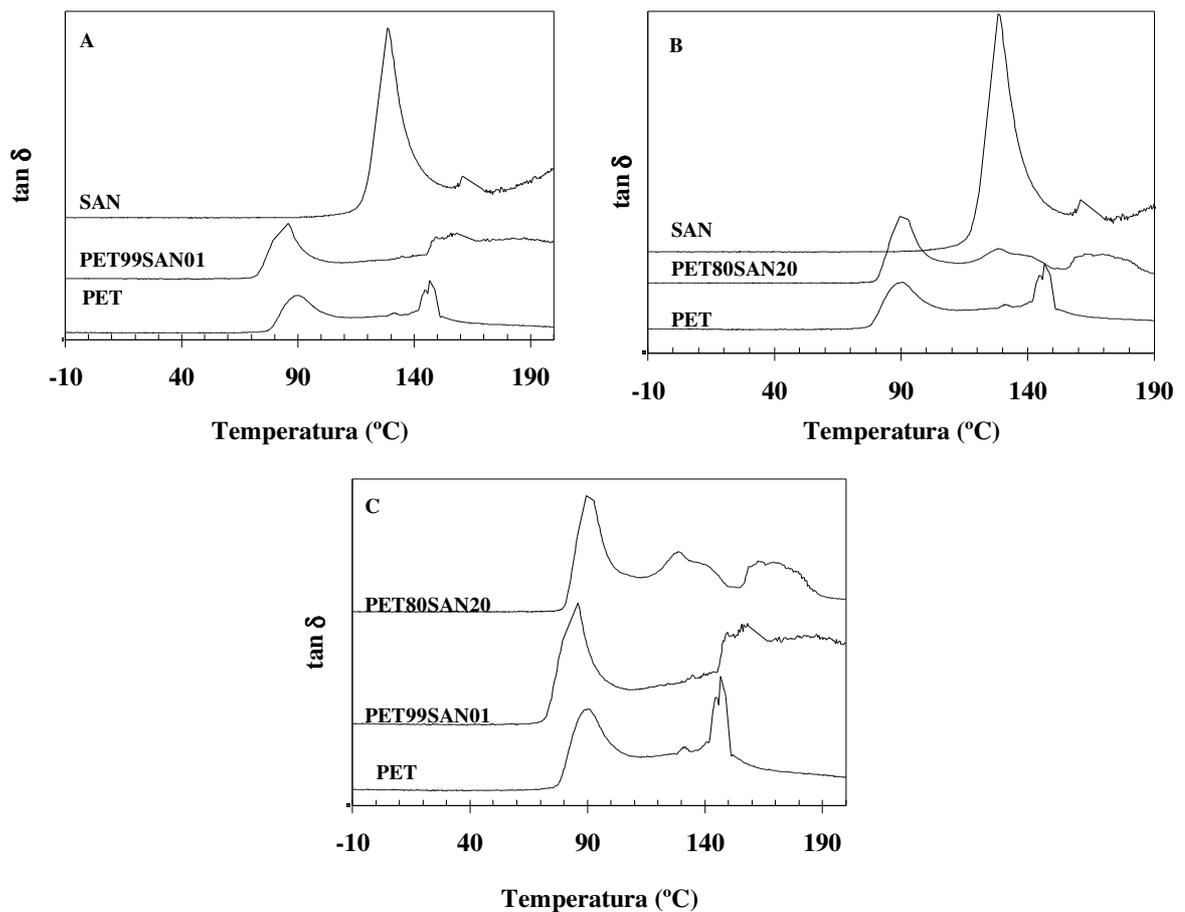


Figura 52: Curvas de DMA: (A) SAN, blenda PET99SAN01 e PET; (B) SAN, blenda PET80SAN20 e PET; (C) PET, blendas PET99SAN01 e PET80SAN20.

4.4.2. Influência das taxas de aquecimento nas propriedades térmicas do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN

4.4.2.1. Exoterma de cristalização a frio

A Figura 53 mostra as exotermas de DSC para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 obtidas para uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Pode-se observar que a cristalização no PET teve início em temperaturas mais baixas, enquanto que nas blendas a faixa de temperatura onde ocorre a cristalização a frio do PET foi deslocada para temperaturas mais elevadas. As blendas PET99PS01 e PET99SAN01 apresentaram uma faixa temperatura de cristalização semelhante. Nestas, a cristalização a frio do PET teve início $\approx 114^{\circ}\text{C}$ e término $\approx 156^{\circ}\text{C}$. Como a adição de PS ou de SAN ao PET tiveram influência similar no comportamento de cristalização não isotérmico a frio do PET

apenas as exotermas de DSC obtidas para o PET e para blenda PET99PS01 estão mostradas nesse capítulo. Os resultados obtidos para todas as composições analisadas e taxas de aquecimento empregadas estão mostradas no Anexo.

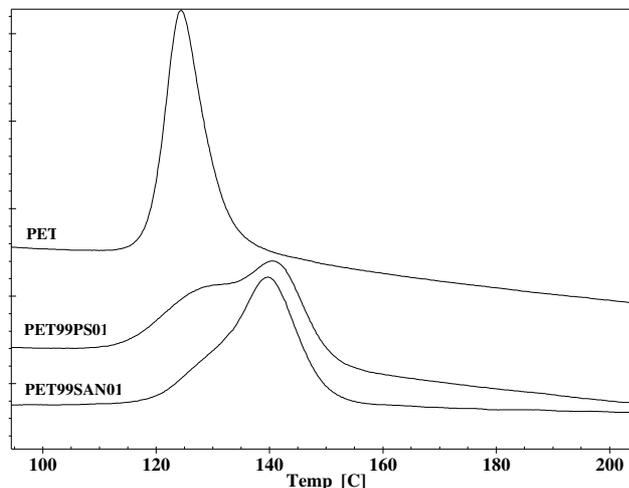


Figura 53: Picos de cristalização a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01. Taxa de aquecimento 10°C/min.

A Figura 54 ilustra as exotermas de DSC para a cristalização não isotérmica a frio do PET e da blenda PET99PS01 obtidas em diferentes taxas de aquecimento. Nas duas composições verifica-se um deslocamento da exoterma de cristalização para temperaturas mais elevadas com o aumento na taxa de aquecimento. A faixa de cristalização a frio durante o aquecimento depende da magnitude das velocidades de nucleação e crescimento cristalino. Em baixas taxas de aquecimento tem-se um maior tempo disponível para a cristalização e, desta forma, a cristalização é completada em temperaturas mais baixas. Deslocamento das exotermas de cristalização com as taxas de aquecimento foi observado por Qiu et al. (2003), Supaphol et al. (2004) durante a cristalização não isotérmica a frio do PES e do PTT, respectivamente. Situação inversa é verificada durante a cristalização não isotérmica a partir do “melt”, como ilustrado por Jabarin (1987-B) e Sajkiewicz et al. (2001), Cebe et al. (1988), Bhattarai et al. (2003), Xue et al. (2004), Kong et al. (2001), Supaphol et al. (2004) através de curvas de DSC para o PET, PEEK, PPDO, PTT, copolímeros PET-PEO e para as blendas PTT/PBT, respectivamente.

Na Figura 54 pode-se observar também que as exotermas de cristalização das blendas com PS apareceram em temperaturas mais elevadas do que as exotermas do PET, indicando que a adição de PS dificultou a cristalização do PET, e assim o processo de cristalização nas blendas PET/PS necessitou de uma maior quantidade de energia para ocorrer. Como

consequência o pico de cristalização a frio do PET só foi observado em temperaturas superiores nas blendas com PS.

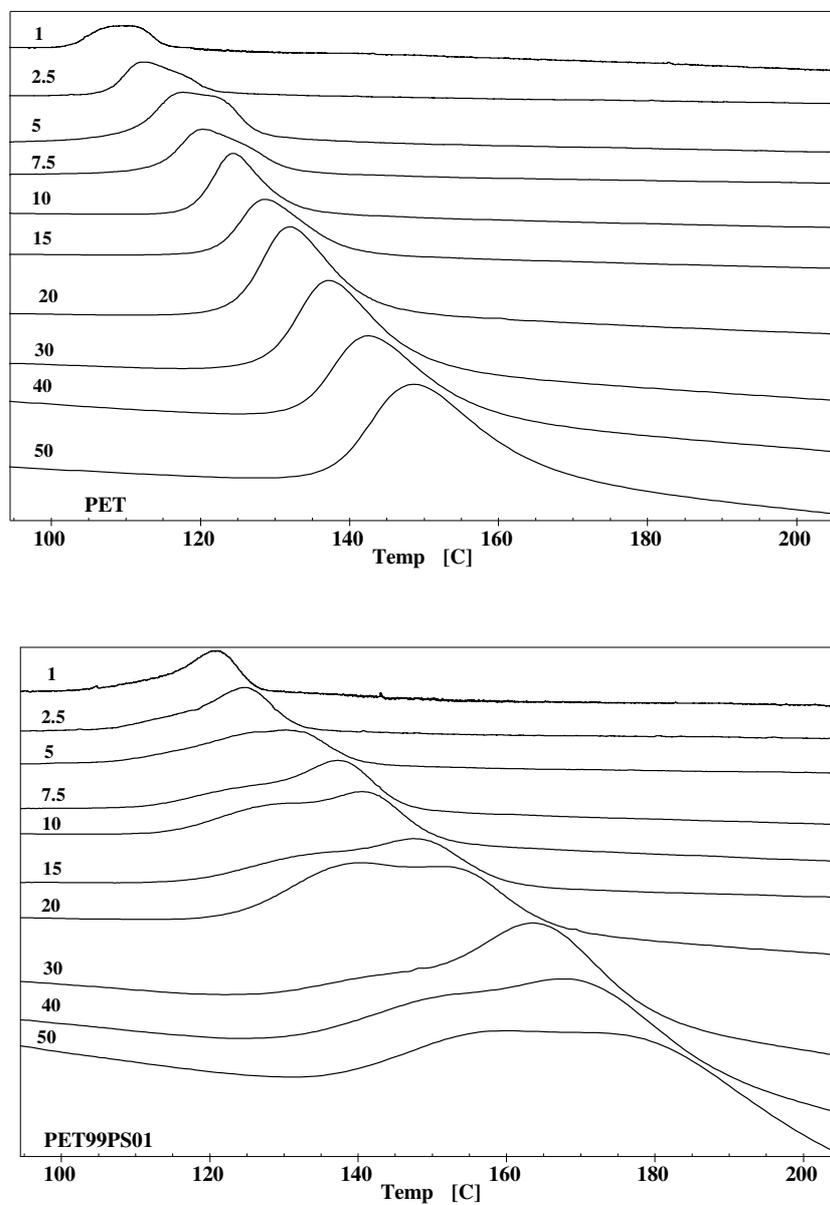


Figura 54: Picos de cristalização a frio (A) PET, (B) PET99PS01. Taxas de aquecimento (em °C/min) indicadas.

4.4.2.2. Taxa de nucleação (N)

A taxa de nucleação, N, foi determinada a partir das exotermas de DSC mostradas na Figura 54. A taxa de nucleação foi calculada através da tangente da parte linear do início da exoterma de cristalização a frio. Os resultados obtidos para N nas diferentes taxas de aquecimento empregadas tanto para o PET como para as blendas PET/PS e PET/SAN estão ilustrados graficamente na Figura 55. Pode-se observar que as taxas de nucleação do PET e das blendas aumentaram no sentido crescente da taxa de aquecimento.

Com relação a adição de PS ou de SAN nota-se que a adição de apenas 1% de PS ou de 1% de SAN promoveu uma redução significativa na taxa da nucleação do PET nas blendas, seguindo a tendência verificada para a taxa de cristalização. Observa-se também na Figura 55 que um aumento na concentração de PS ou de SAN ao PET não promoveu maiores modificações no comportamento de nucleação do PET, e as blendas com 15% de PS ou 15% de SAN apresentaram valores para N semelhantes às blendas com apenas 1% de PS ou 1% de SAN. Devido a esta expressiva redução em N tem-se que os polímeros PS e SAN podem ser considerados como agentes anti-nucleantes no processo de cristalização a frio do PET.

A literatura apresenta diversos exemplos de agentes nucleantes do PET, ou seja, aditivos que aumentam a velocidade de nucleação do PET e que na maioria dos casos aumentam também a velocidade de cristalização. Alguns exemplos de agentes nucleantes do PET são: disódio tereftalato (DST), sais de sódio (Na_2CO_3 e NaHCO_3), SiO_2 , dibenzilideno sorbitol (DBS), hidróxidos metálicos¹⁹, fibras de vidro e de aramida, HDPE, PPS, polímeros líquidos cristalinos (LCP) como: Vectra A900 e Rodrun 3000, copolímeros PET-co-PHB, copolímeros PET-co-POB (Aharoni, 1984; Mitra et al., 1988; Nadkarni et al., 1992; Reinsch et al., 1992; Ou et al., 1994; Gilmer et al., 1995; Yoshikai et al., 1996; Xanthos et al., 1997; Incarnato et al., 1998; Kim et al., 1998; Bian et al., 2003; Yang et al., 2006).

Agentes anti-nucleantes do PET são encontrados com menor freqüência na literatura. Exemplos de agentes anti-nucleantes do PET são copolímeros de PET-co-BI (Kint et al., 2002). Foi observado que a introdução de unidades estruturais de dicarboxalato naftaleno e dicarboxalato antraceno, e ionômeros à base de ácido sulfo-benzóico e sais de sódio (SSBA) diminuiriam as taxas de nucleação e de cristalização do PET (Connor et al., 2001-A; Kang et al., 2002).

¹⁹ Hidróxido de alumínio: $\text{Al}(\text{OH})_3$, Hidróxido de bário: $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Hidróxido de índio: $\text{In}(\text{OH})_3$, Hidróxido de lantanídeo: $\text{La}(\text{OH})_3$.

Alguns polímeros que retardam a cristalização do PET são: PC, PVF2, copolímeros PET-co-PEI (Li et al., 1999; Kong et al., 2002; Rahman et al., 2002-B), porém em todos os casos citados uma elevada quantidade do segundo componente teve que ser adicionada para que fosse atingida uma razoável redução na velocidade de cristalização do PET, o que algumas vezes pode interferir tanto nas propriedades como na processabilidade. O presente trabalho apresenta grande interesse tecnológico e científico já que extraordinárias reduções nas taxas de nucleação e de cristalização do PET foram atingidas com adição de apenas 1% de PS ou 1% de SAN, o que deve promover influências mínimas no comportamento do PET (ver seção 4.7).

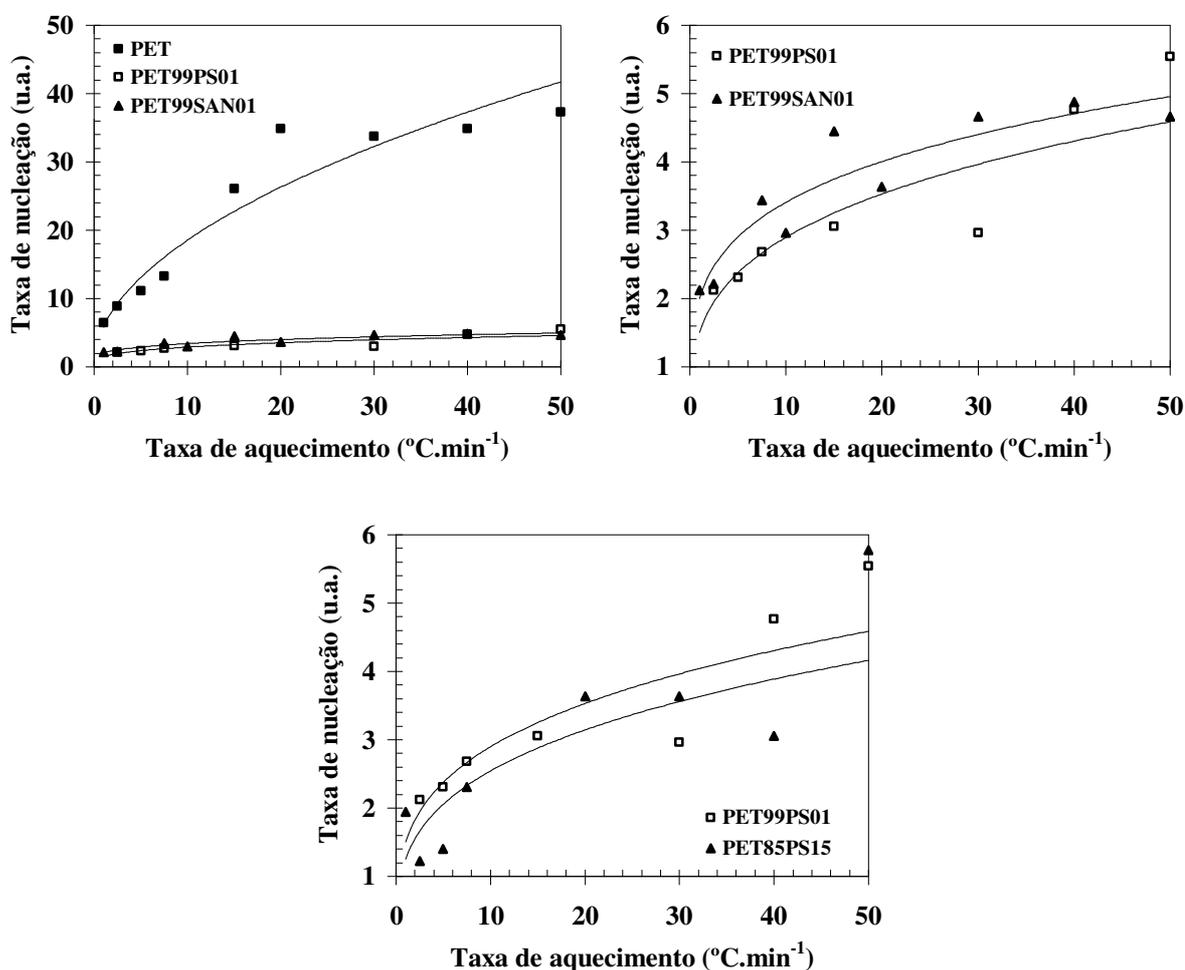


Figura 55: Efeito da taxa de aquecimento na taxa de nucleação do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).

Uma expressiva redução na taxa de nucleação do PET nas blendas com PS ou com SAN pode estar relacionada com um aumento na energia livre necessária para a formação dos núcleos críticos de PET nas blendas. O PS e o SAN atuando como agentes anti-nucleantes do PET aumentam a energia livre de Gibbs (ver Equações 17 e 18) necessária para a formação

dos núcleos críticos e por conseqüência maiores núcleos devem ser gerados para que seja ultrapassada a barreira de energia crítica, o que retarda a taxa de nucleação das blendas. Comportamento oposto é observado nas amostras com adição de agentes nucleantes, neste caso ocorre uma diminuição na energia necessária para a formação do núcleo crítico (menores núcleos são formados), o que promove um aumento na taxa de nucleação. A Figura 56 ilustra as curvas para a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) para o PET com adição de agente anti-nucleante (PS ou SAN), para o PET puro e para o PET com adição de agentes nucleantes. Os resultados obtidos para a taxa de nucleação das blendas PET/PS e PET/SAN corroboram os obtidos por microscopia ótica apresentados na seção 4.6, onde se observa que as blendas apresentaram domínios maiores do que os do PET puro.

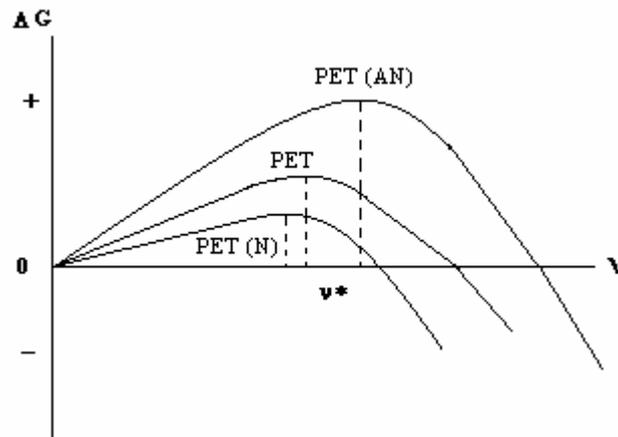


Figura 56: Variação da energia livre de Gibbs em função do número de segmentos incorporados para o PET, para as blendas PET/PS e PET/SAN e para uma amostra de PET com adição de um agente nucleante. AN: agente anti-nucleante; N: agente nucleante.

Segundo Ventras et al. (1977) durante o estudo do comportamento de cristalização de blendas obtidas pela mistura de um polímero amorfo com um polímero semicristalino as equações para V_d (Equação 52) e V_c (Equação 53) devem ser consideradas, ou seja, velocidade de difusão e velocidade de cristalização das cadeias poliméricas.

$$V_d(T_c) = V_d^0 \exp\left[\frac{c_1(T_c - 50 - T_g)}{(c_2 + T_c - T_g)}\right] = V_d^0 \exp\left[\frac{-\Delta G(T_g, T_c)}{RT_c}\right] \quad \text{Equação 52}$$

$$V_c(T_c) = \phi_c \exp\left[\frac{-k_c}{T_c(T_{m,m}^0 - T_c)f} + \frac{c_3 T_{m,m}^0 \ln \phi_c}{(T_{m,m}^0 - T_c)}\right] \exp\left[\frac{-\Delta G}{RT_c}\right] \quad \text{Equação 53}$$

onde: ϕ_c é a fração volumétrica do componente cristalizável;

κ_c , f , e c_i são constantes.

Pode-se observar que nas duas equações ΔG (energia livre de Gibbs) é considerada de forma exponencial, ou seja, quanto maior for o valor de ΔG menor serão as velocidades de difusão e de cristalização. Como no presente trabalho é sugerido que a adição dos polímeros PS ou SAN ao PET proporcionou um aumento em ΔG para formação dos núcleos das blendas, isto significa dizer que a adição de PS ou SAN pode estar contribuindo para que os processos de difusão e de cristalização ocorram de forma mais lenta, hipótese esta que concorda com os resultados mostrados na Figura 42 e na Figura 62.

Um aumento em ΔG pode estar relacionado com a solubilidade dos polímeros amorfos PS e SAN com o PET. A presença do PS ou do SAN podem estar promovendo um aumento aparente da massa molecular, ou seja, ao invés de ter apenas as cadeias de PET livre, como ocorre no PET puro, a nucleação nas blendas ocorreria com cadeias poliméricas “conectadas” umas as outras, isso dificultaria a formação do núcleo. Desta forma as cadeias poliméricas nas blendas necessitam de maior energia para se locomover, para gerar um núcleo de tamanho crítico, como também para que o processo de ordenação cristalina se desenvolva.

Yu et al. (1986) estudaram o comportamento de cristalização do PET com diferentes quantidades de DEG²⁰. Eles verificaram que, nas amostras com maior concentração de DEG a cristalização ocorreu de forma lenta. Através de análises de microscopia ótica e eletrônica foi observada a formação de domínios maiores nas amostras com elevados teores de DEG. Os autores concluíram que o DEG além de retardar a cristalização do PET promove um aumento na energia necessária para a formação dos núcleos.

Connor et al. (2001-A e 2001-B) estudaram o efeito da adição de diferentes comonômeros na taxa de cristalização do PET. Eles inferiram que a distância entre as cadeias paralelas (cristalizadas) pode ser controlada pelo tamanho da unidade de comonômero, a qual tem influência direta na cristalização do PET. Eles verificaram que os comonômeros retardam a cristalização, pois agem como impurezas que perturbam a ordenação cristalina do PET. Foi observado também que para os comonômeros com maior restrição conformacional a cristalização ocorreu de forma mais lenta.

²⁰ As unidades de DEG são consideradas impurezas que diminuem a cristalizabilidade do PET.

4.4.2.3. Transição vítrea (T_g)

A partir das curvas de DSC ilustradas na Figura 48 foi determinada a influência das taxas de aquecimento na T_g do PET puro. Foi também determinada a influência das taxas de aquecimento na T_g do PS (T_{gPS}) na blenda PET85PS15 e na T_g do SAN (T_{gSAN}) na blenda PET85SAN15. Os resultados obtidos estão ilustrados graficamente na Figura 57²¹. Nos três polímeros foi observado um aumento da T_g com as taxas de aquecimento. A transição vítrea é um fenômeno de relaxação molecular. Quanto mais rápido for o aquecimento menos tempo se tem para a relaxação, que passa então a ser observada em temperaturas mais elevadas.

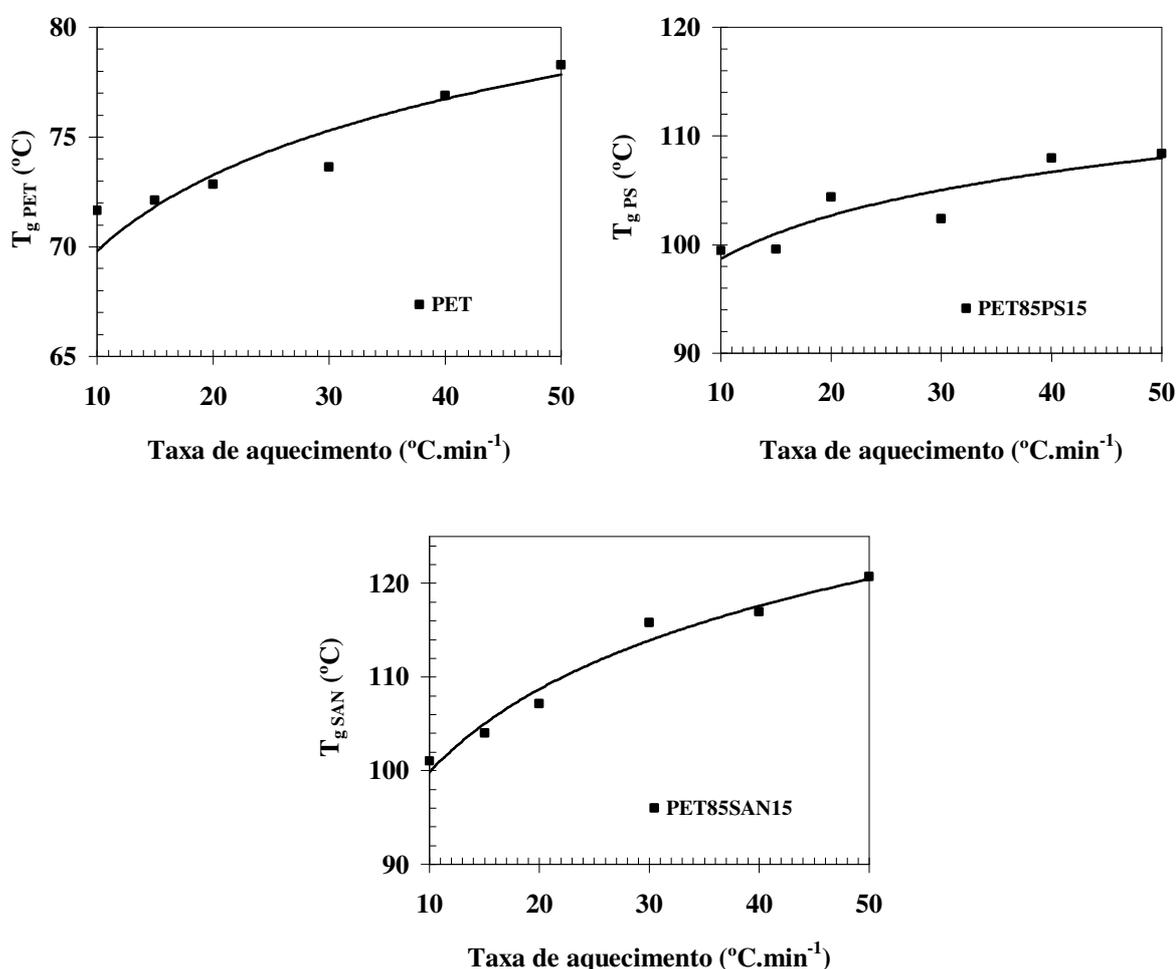


Figura 57: Influência das taxas de aquecimento na T_g do PET, do PS e do SAN (composições indicadas).

Nas curvas de DSC das blendas PET99PS01 (Figura 49) e PET99SAN01 (Figura 50) apenas uma T_g foi observada. Então determinou-se a influência das taxas de aquecimento na

²¹ O Anexo VIII as curvas para a influência das taxas de aquecimento na transição vítrea das demais composições estudadas neste trabalho.

transição vítrea dessas misturas. A Figura 58 ilustra a influência das taxas de aquecimento nas T_g s do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01. Verifica-se que nas três composições ilustradas a T_g aumentou no sentido da taxa crescente. Um comportamento interessante observado na Figura 58 é que embora as blendas PET/PS e PET/SAN sejam consideradas como imiscíveis (Maa et al., 1993; Cook et al., 1996; Lee et al., 2000), variações no valor da T_g do PET foram observadas após a adição de PS ou de SAN. As blendas PET99PS01 e PET99SAN01 apresentaram T_g s superiores ao PET puro, sendo que os valores das T_g s da blenda PET99SAN01 foram superiores aos das T_g s da blenda PET99PS01.

Nas curvas de DMA das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 (Figura 51 e Figura 52) não foi observado variações no valor da T_g das blendas. Como só foi realizado um ensaio para cada blenda, é possível que o número de ensaios não seja representativo para ser conclusivo.

O comportamento observado na Figura 58 sugere a existência de interações entre os pares poliméricos PET/PS e PET/SAN. Embora a quantidade das interações nas blendas seja baixa ela é capaz de alterar algumas propriedades térmicas das blendas PET/PS e PET/SAN, como é o caso da temperatura de fusão de equilíbrio (Tabela), temperatura de cristalização a frio (Figura 60) e da temperatura de transição vítrea (Figura 58).

Variações na T_g do PET devido à adição de um segundo componente polimérico foram observados por Porter et al. (1992), Ou et al. (1994), Avramova (1995), Jang et al. (1997), Incarnato et al. (1998), MaKay (1991) e Jang et al. (2000), Kong et al. (2002), Gestoso et al. (2003), Qiu et al. (2003), Gao et al. (2005) nas blendas PET/PAr, PET/POB-PET, PET/PBT, PET/PEI, PET/Rodrun 3000, PET/PS, PET/PC, PET/PV-Ph, PHB/PBSU, PET/Polifenóxi, respectivamente. Nesses casos alterações no comportamento da T_g foram utilizadas como parâmetro no estudo da miscibilidade do sistema polimérico analisado.

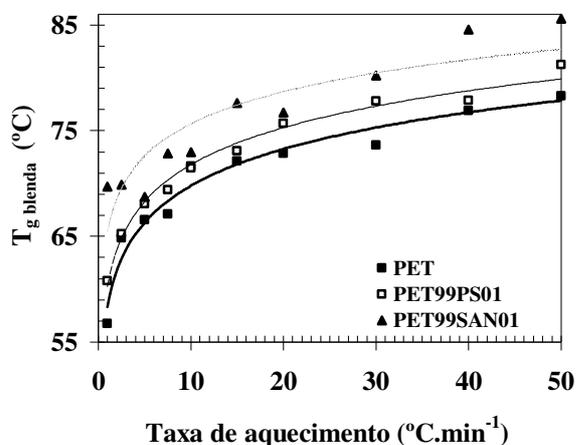


Figura 58: Influência das taxas de aquecimento na T_g do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.

Como mencionado, a T_g pode ser utilizada como um método para avaliar a miscibilidade dos componentes numa blenda polimérica (Del Rio et al., 1996; Das et al., 1996). A barreira de energia térmica estabelecida pela região de transição vítrea é uma característica de cada estrutura do polímero. Estruturas de polímeros diferentes necessitam diferentes quantidades de energia para “sobrepôr” a barreira, isto é, cada estrutura de polímero tem a sua T_g . O aparecimento de uma única T_g na blenda é indicativo de uma homogeneidade a nível molecular. Sistemas miscíveis binários apresentam uma única T_g , cuja temperatura é intermediária entre àquela dos componentes puros e varia com a composição da mistura. Blendas parcialmente miscíveis apresentam duas T_g s, porém estas são deslocadas uma na direção da outra, na escala de temperatura. Blendas imiscíveis também exibem duas T_g s diferentes, porém nesse caso as T_g s apresentam valores próximos da T_g dos polímeros puros.

Uma Equação muito utilizada no cálculo da dependência da T_g com a composição em blendas poliméricas miscíveis é a Equação de Fox (1956) que apresenta a forma descrita na equação abaixo:

$$\frac{1}{T_{g,b}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad \text{Equação 4}$$

onde: $T_{g,b}$, T_{g1} e T_{g2} são as temperaturas de transição vítrea da blenda, dos componentes 1 e 2, respectivamente.

W_1 e W_2 são as frações em massa dos respectivos componentes.

A Equação de Fox foi utilizada com sucesso no estudo da miscibilidade de diversos sistemas poliméricos como é o caso dos copolímeros PET-co-PEI (Li et al., 1999), PPT-PPN (Lorenzetti et al., 2005) e das blendas PEN/PEI (Bicakci et al., 1998), s PS/ a PS (Chiu et al., 2002).

Neste trabalho, a equação de Fox foi utilizada para calcular o valor teórico das T_g s das blendas PET/PS com as composições sumarizadas na Tabela . Os resultados obtidos para as T_g s das blendas determinadas de acordo com a Equação de Fox como também os valores da T_g do PET nas blendas obtidos experimentalmente a partir das curvas de DSC ilustradas na Figura 49 estão mostrados graficamente na Figura 59. Pode-se observar que os valores experimentais da T_g do PET nas blendas PET/PS não obedecem à Equação de Fox o que

indica que as blendas são ou parcialmente miscíveis ou são imiscíveis. Considerando que foram observadas variações significativas nos parâmetros cinéticos da cristalização a frio tanto em condições isotérmicas (seção 4.3.) como em condições não isotérmicas (seções 4.4.3. e 4.4.4.) do PET nas blendas com poliestireno; como foi também verificado depressão da T_m° do PET nas blendas PET/PS (Tabela) e que a T_g do PET sofreu alterações após a adição de PS, esses comportamentos sugerem a ocorrência de alguma miscibilidade nas blendas PET/PS. As blendas PET/SAN apresentaram comportamento similar às blendas PET/PS e as considerações feitas aqui também podem ser empregadas para a mistura PET/SAN.

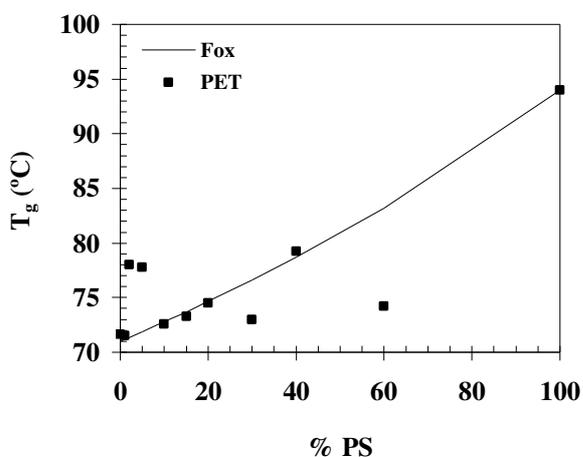


Figura 59: Influência do teor de PS na T_g do PET (nas composições que foram observadas duas T_g s apenas a T_g do PET utilizada).

4.4.2.4. Temperatura de cristalização a frio (T_c)

A partir das curvas de DSC mostradas na Figura 54 a temperatura do pico de cristalização a frio (T_c) foi determinada. A Figura 60 mostra graficamente o efeito das taxas de aquecimento na T_c do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN²². Verifica-se um aumento de T_c com as taxas de aquecimento em todas as composições estudadas, sugerindo uma redução na velocidade geral de cristalização com o aumento da taxa de aquecimento do experimento. Quanto maior a taxa de aquecimento, menor o tempo disponível para ocorrência da nucleação e crescimento cristalino, o que reduz a velocidade global de cristalização de forma análoga ao que ocorre com a cristalização a partir do “melt”. O aumento na temperatura de cristalização a frio com as taxas de aquecimento foi observado por Qiu et al. (2000),

²² O Anexo IX mostra as curvas para o efeito das taxas de aquecimento na temperatura do pico de cristalização a frio (T_c) das demais composições estudadas neste trabalho.

Karayannidis et al. (2000), Supaphol et al. (2004) e Martinelli et al. (2005) para o PEKEKK, PETI, PTT e PPS, respectivamente.

Na Figura 60 verifica-se também que para todas as taxas de aquecimento utilizadas, o PET apresentou valores para T_c inferiores ao das blendas com PS ou SAN. O PET apresentando um menor valor para T_c sugere que uma menor quantidade de energia é necessária para a relaxação da fração amorfa, o que pode contribuir para uma maior facilidade de cristalização a partir do estado vítreo (Fann et al., 1998). O aumento na temperatura de cristalização a frio do PET nas blendas com PS ou com SAN pode estar relacionado com um aumento na irregularidade das cadeias poliméricas do PET como resultado da adição dos polímeros amorfos PS ou SAN.

Na Figura 60 pode-se observar que a adição de maiores quantidades de PS ou SAN (15%) não contribuiu para um aumento posterior na temperatura de cristalização a frio do PET.

Fann et al. (1998) estudaram o comportamento de cristalização não isotérmico de garrafas de PET obtidas pelo processo de injeção-sopro. Duas amostras foram analisadas: uma garrafa de PET completamente transparente (amorfa) (PET-1) e uma garrafa com o pescoço esbranquiçado (cristalização prematura) (PET-2). Através de curvas de DSC a temperatura de cristalização a frio foi determinada e os valores 163,4°C e 146,4°C foram obtidos para as amostras PET-1 e PET-2, respectivamente. A diferença do comportamento de cristalização das duas amostras foi explicada como sendo resultado da irregularidade das cadeias poliméricas da amostra PET-1, onde foi adicionado o comonômero a base de ácido isoftálico durante o processo de polimerização, o qual proporcionou uma diminuição da habilidade de cristalização do PET, ou seja, a adição do comonômero contribuiu com o aumento da irregularidade do PET-1 e por consequência temperaturas mais elevadas para o processo de cristalização foram observadas.

No presente trabalho a cristalização do PET nas blendas com PS ou SAN pode estar sendo dificultada como resultado dos seguintes processos:

- Uma solubilidade limitada entre os pares PET/PS e PET/SAN;
- Segregação de moléculas não cristalizáveis de PS ou de SAN;
- Aumento da irregularidade (diminuição da cristalizabilidade) das cadeias poliméricas do PET;
- Aumento da energia para o transporte das cadeias de PET na direção dos cristais em crescimento (energia de ativação da cristalização não isotérmica).

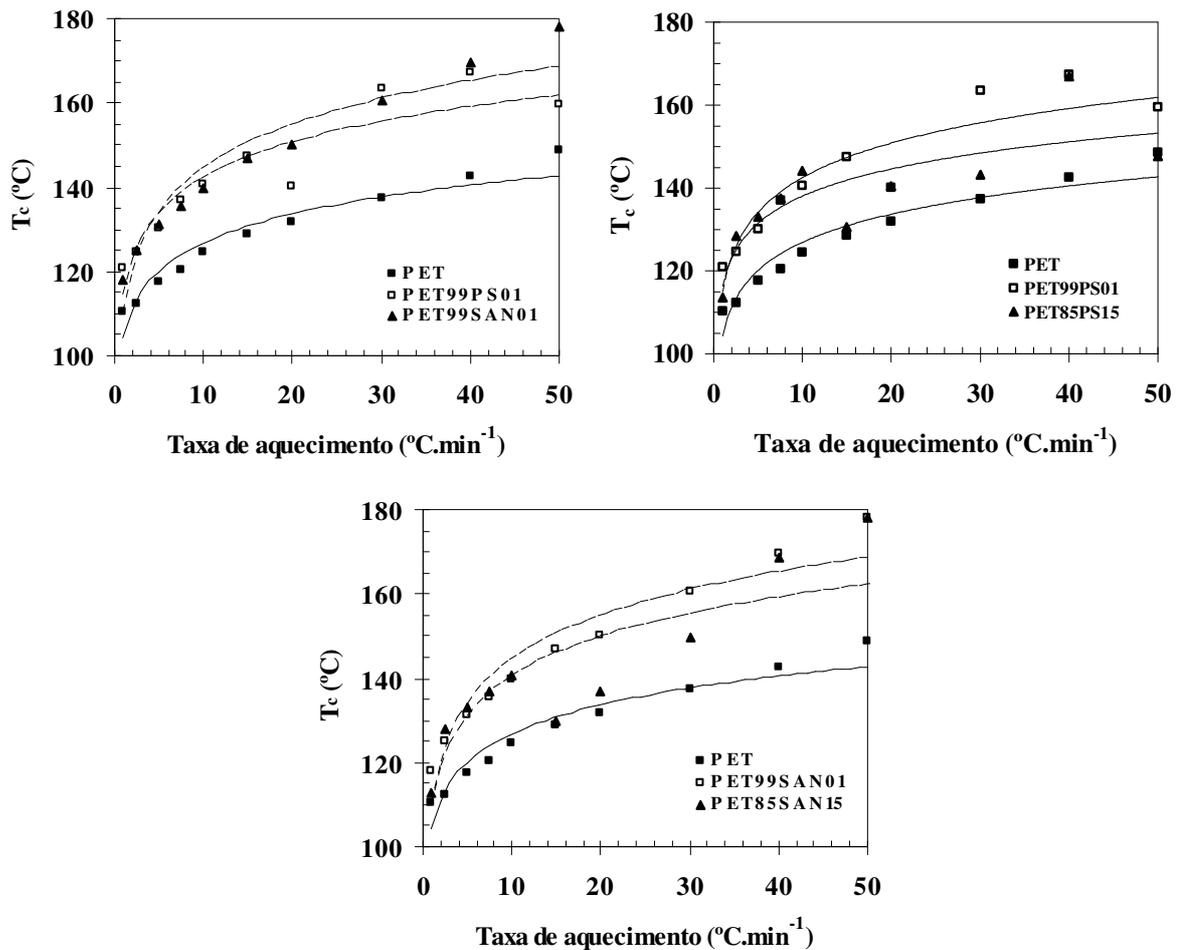


Figura 60: Influência das taxas de aquecimento na temperatura de cristalização a frio do PET (composições indicadas).

4.4.2.5. Faixa de temperatura ($T_g - T_{ci}$)

A Figura 61 mostra o efeito da taxa de aquecimento na faixa de temperatura $T_g - T_{ci}$ do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN. É nessa faixa de temperatura que as pré-formas de PET destinadas à confecção de garrafas para embalagens devem ser aquecidas para a posterior etapa de estiramento-sopro. Quanto mais larga for essa faixa de temperatura, melhor será o processamento, uma vez que se trabalha com uma margem maior de segurança sem a ocorrência de cristalização prematura (Pó et al., 1996).

Observa-se na Figura 61 um aumento da faixa $T_g - T_{ci}$ com a taxa de aquecimento em todas as composições estudadas. Verifica-se também que as blendas apresentaram valores ligeiramente mais elevados para $T_g - T_{ci}$ em relação ao PET puro. Na Figura 61 pode ser observado ainda que a adição de 15% de PS ou SAN não promoveu um aumento na faixa

$T_g - T_{ci}$ e o comportamento das blendas com 15% de PS ou 15% de SAN foi semelhante ao das blendas com adição de apenas 1% de PS ou 1% de SAN.

Embora tanto a T_g (Figura 58) como a T_c (Figura 60) das amostras analisadas tenham aumentado proporcionalmente à taxa, a elevação da T_c foi mais pronunciada e, assim, a faixa $T_g - T_{ci}$ apresentou um ligeiro aumento com a taxa de aquecimento para todas as composições estudadas. Com relação ao aumento no valor da faixa $T_g - T_{ci}$ das blendas, foi verificado previamente que a adição de PS ou de SAN ao PET retarda a cristalização do PET, o que contribui para um aumento da T_c e assim a faixa $T_g - T_{ci}$ das blendas apresentam valores mais elevados (faixa mais ampla). Tem-se então que a adição de PS ou de SAN ao PET proporcionam um aumento na faixa de aquecimento das pré-formas de PET permitindo que o processamento ocorra com maior segurança. Verifica-se então que a adição de baixas concentrações (1%) de PS ou de SAN podem ser vistas como rotas simples e econômicas para o processo de obtenção de produtos de PET sem ocorrência de cristalização prematura.

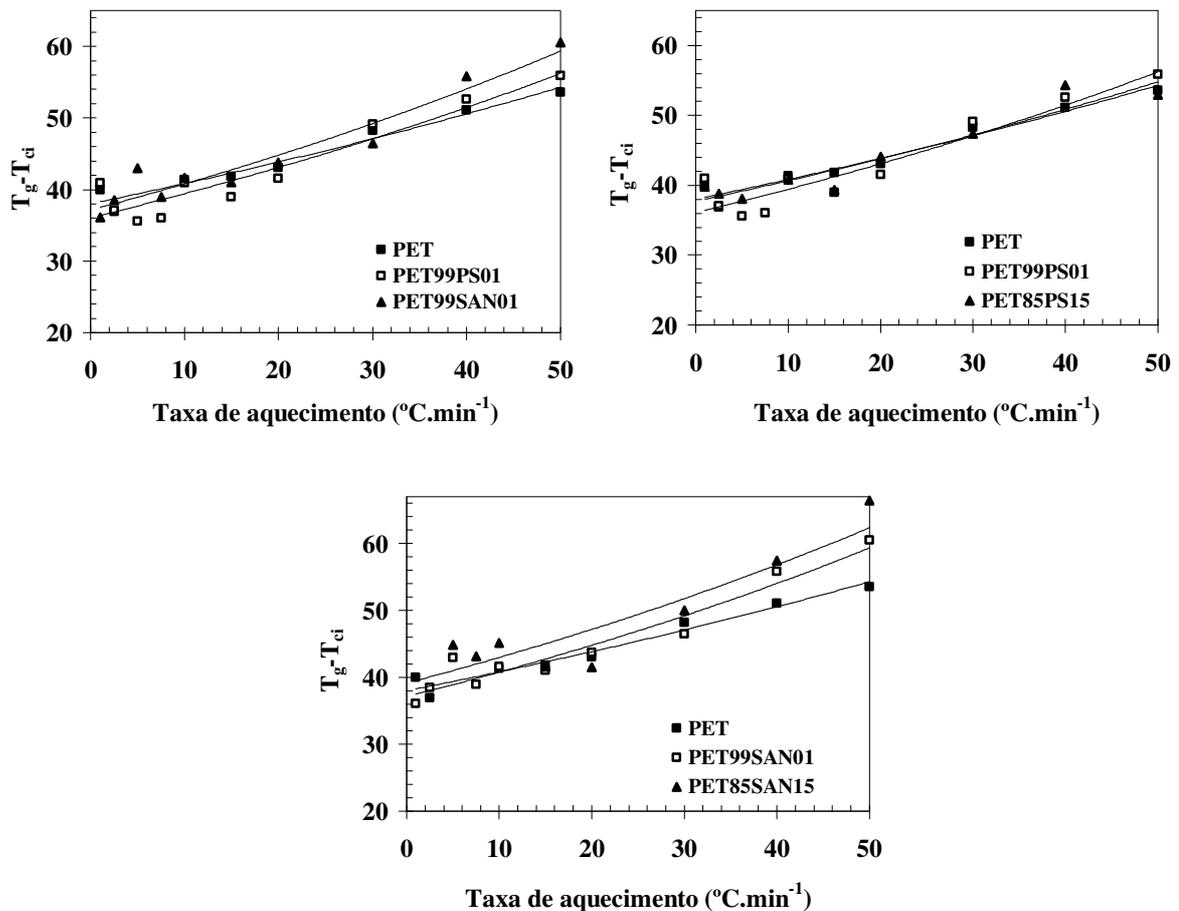


Figura 61: Influência das taxas de aquecimento na faixa de temperatura $T_g - T_{ci}$ do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).

4.4.2.6. Faixa de temperatura da cristalização não isotérmica a frio (ΔT_c)

A faixa de temperatura da cristalização não isotérmica, ΔT_c , do PET nas blendas pode ser considerada como um indicativo da taxa de cristalização das blendas PET/PS e PET/SAN. Quanto mais elevada for T_c e quanto mais larga for ΔT_c , maior é a dificuldade de cristalização do PET.

A partir das curvas de DSC ilustradas na Figura 54 as temperaturas de início ($T_{0.01}$) e término ($T_{0.99}$) da cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN foram obtidas e o valor de ΔT_c , onde $\Delta T_c = T_{0.99} - T_{0.01}$, foi determinado. A Figura 62 ilustra graficamente o efeito das taxas de aquecimento na ΔT_c do PET e das blendas. Observa-se um aumento de ΔT_c com as taxas de aquecimento em todas as composições estudadas. Quanto maior for a taxa de aquecimento, menor é o tempo disponível para os processos de nucleação e crescimento cristalino que passa então a ocorrer em temperaturas superiores, seguindo a mesma tendência da cristalização em condições isotérmicas (Figura 43).

Observa-se na Figura 62 que as blendas PET/PS e PET/SAN apresentaram valores para ΔT_c mais elevados do que o PET em todas as taxas analisadas, o que está de acordo com as curvas de DSC ilustradas na Figura 49 e na Figura 50 e com as curvas de T_c mostradas na Figura 60, onde foi observado que o PS e SAN retardam a cristalização do PET e, desta forma contribuem para o aumento de ΔT_c .

Yoshihara et al. (2005) estudaram o efeito da massa molar e da adição de diferentes polímeros no comportamento de cristalização a frio do PET. Eles inferiram que o aumento da massa molar e a copolimerização com ácido isoftálico (IPA) contribuem para o deslocamento da temperatura de cristalização para valores mais elevados. Em relação a mistura com diferentes polímeros (PBT, PEA, PEG, PCT e PEN) eles observaram que o PBT, o PEA e o PEG facilitam a cristalização a frio do PET e valores mais baixos foram observados para ΔT_c , enquanto que as blendas de PET com PCT ou PEN apresentaram valores mais elevados para ΔT_c e conseqüentemente atuam dificultando a cristalização a frio do PET.

Tankhiwale et al. (2002) analisaram o efeito da adição de PS na ΔT_c do PET, com teores de PS variando entre 15 e 90% em massa. Foi observado um aumento de ΔT_c com o aumento da quantidade de PS, que foi explicado como sendo resultado de um crescimento

cristalino dificultado devido à reduzida mobilidade das cadeias poliméricas do PET pela da presença do PS.

Variações na faixa ΔT_c com as taxas de aquecimento foram observadas para as blendas PPS/Vectra B950 e PPS/LCP (POB-PET) durante a cristalização a partir do “melt”. Nessas blendas a introdução do segundo componente facilitou a cristalização do PPS, ou seja, aumentando a concentração de Vectra B950 e POB-PET o valor de ΔT_c foi diminuído. Esse comportamento foi explicado como resultado do aumento da densidade de nucleação do PPS com a adição de Vectra B950 e POB-PET que aceleraram o processo de cristalização não isotérmico do PPS e, assim, contribuíram para uma diminuição de ΔT_c (Minkova et al., 1995; Gopakumar et al., 1997).

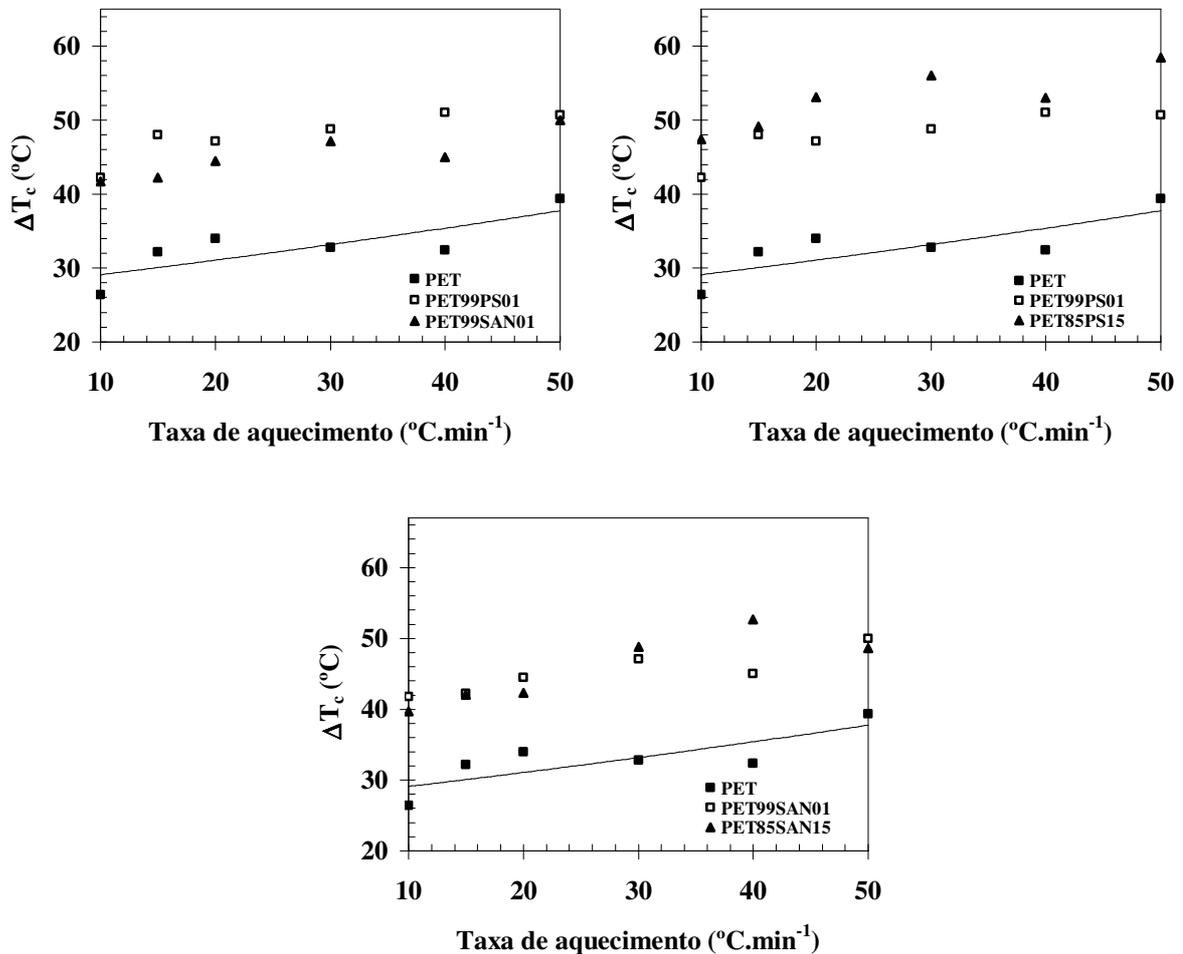


Figura 62: Influência das taxas de aquecimento no intervalo de temperatura da cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).

4.4.2.7. Entalpia de cristalização (ΔH_c)

A entalpia de cristalização a frio (ΔH_c) das composições estudadas foi calculada a partir das exotermas de cristalização da Figura 54. A Figura 63 mostra o efeito da taxa de aquecimento na ΔH_c do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN. Observa-se que ΔH_c do PET aparentemente não sofreu alterações com as diferentes taxas de aquecimento empregadas, apresentando valores próximos a $19 \text{ J/g} \pm 2$. Nas blendas foi observada uma diminuição de ΔH_c com as taxas de aquecimento. Para todas as taxas utilizadas o PET exibiu valores mais altos de ΔH_c do que as blendas. Como é sabido o PS e o SAN diminuem a cristalizabilidade do PET e, conseqüentemente, valores mais baixos para ΔH_c são esperados nas blendas.

Zhang et al. (2005) observaram uma diminuição na ΔH_c das blendas PET/ Polifenóxi durante a cristalização não isotérmica e o comportamento observado foi explicado como resultado das interações entre o PET e o Polifenóxi e da formação de cristais menores e/ou menos perfeitos.

Pequenas variações da ΔH_c com as taxas de aquecimento foram observadas para o PPS (Qiu et al., 2000) e para o PEKEKK (Martinelli et al., 2005) durante a cristalização não isotérmica a frio.

A partir dos valores obtidos para ΔH_c (Figura 63) o grau de cristalinidade desenvolvido durante o experimento de DSC (X_{cc}) de todas as composições estudadas foi determinado. O grau de cristalinidade X_{cc} foi calculado de acordo com a Equação 49 (Kong et al., 2002):

$$X_{cc} = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_c)}{\Delta H_m^o} \quad \text{Equação 49}$$

onde: ΔH_m é a entalpia de fusão;

ΔH_m^o é a entalpia de fusão da amostra completamente cristalina. Para o PET $\Delta H_m^o = 117,65 \text{ J/g}$ (Roberts, 1969; Starkweather Jr. et al., 1983).

A Figura 64 ilustra graficamente a influência das taxas de aquecimento no X_{cc} do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN. Verifica-se que o X_{cc} do PET apresentou uma ligeira

variação com as diferentes taxas empregadas, o que concorda com os dados mostrados na Figura 63. Pode-se observar também uma pequena diminuição no X_{cc} das blendas com o aumento das taxas de aquecimento, estes resultados também estão de acordo com as curvas apresentadas na Figura 63. As blendas com SAN apresentaram uma diminuição um pouco mais acentuada no X_{cc} em relação às blendas com PS. Valores mais baixos do X_{cc} das blendas PET/SAN podem estar relacionados com a ocorrência de uma maior interação os polímeros PET e SAN que contribuem para a formação de cristais menores e/ou imperfeitos e como consequência valores mais baixos para X_{cc} são obtidos.

O grau de cristalinidade está intimamente relacionado com as propriedades dos materiais, quando o PET é utilizado na fabricação de garrafas para embalagens é necessário que ele apresente grau de cristalinidade intermediário, pois se apenas *grades* com X_{cc} muito baixos forem utilizados a pré-forma irá apresentar um comportamento de deformação adequado (etapa de estiramento), porém a resistência tênsil e a permeabilidade a gases serão muito baixos, o que inviabilizará o seu uso. Por outro lado, se for utilizado um grade com alto X_{cc} o estiramento torna-se inviável (Wellen et al., 2005-A).

Neste trabalho o PET analisado é grau garrafa e como foram observadas apenas mínimas variações nos valores em X_{cc} com a adição dos polímeros amorfos PS ou SAN e com as diferentes taxas de aquecimento empregadas, isso significa que provavelmente o comportamento mecânico do PET nas blendas não foi alterado (ver mais adiante na seção 4.7.), ou seja, a adição de PS ou de SAN promoveu um deslocamento da cristalização para temperaturas mais altas o que contribuiu para um aquecimento das pré-formas mais seguro (valores mais altos da faixa $T_g - T_{ci}$) sem prejuízo das propriedades mecânicas das blendas.

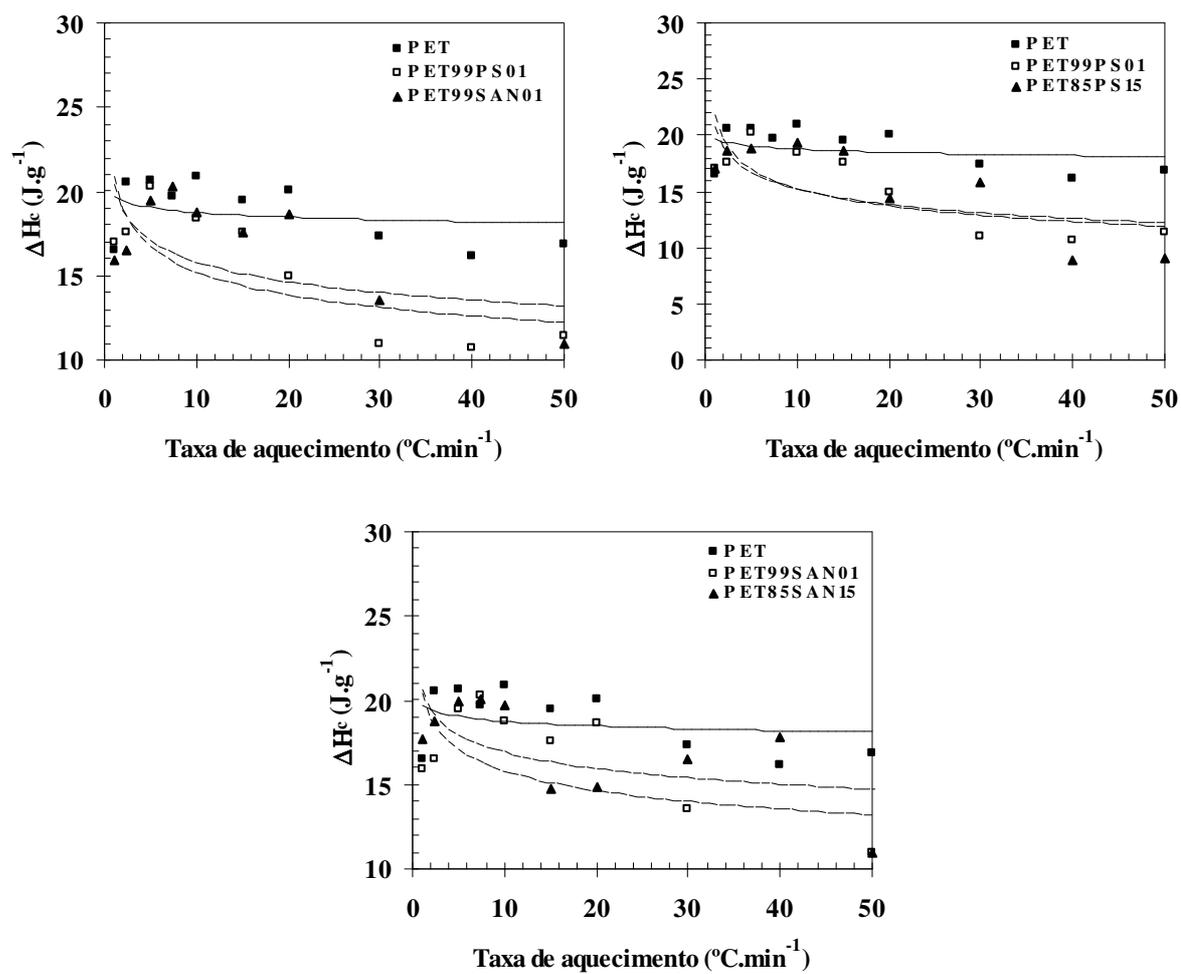


Figura 63: Influência das taxas de aquecimento na entalpia de cristalização a frio do PET e das blends PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).

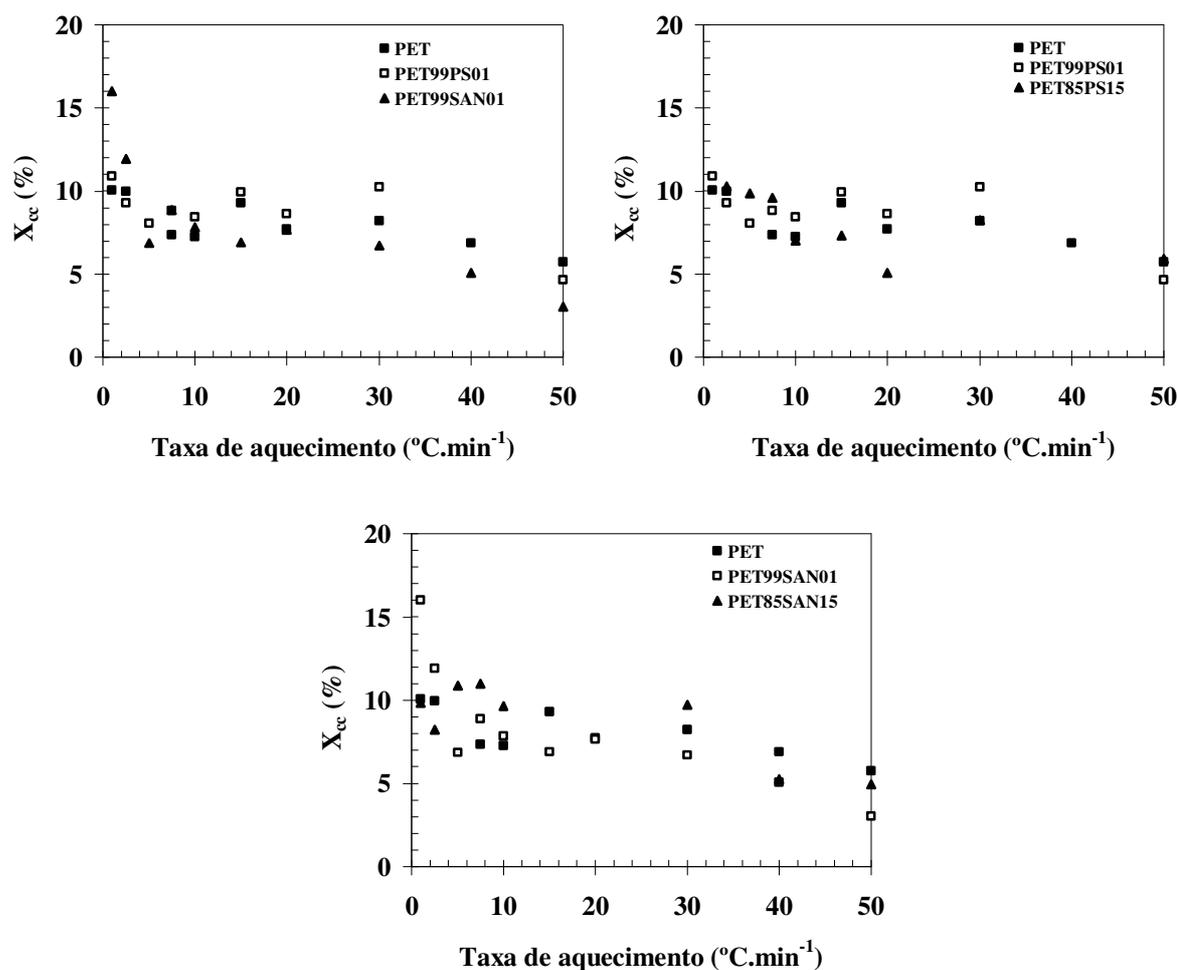


Figura 64: Influência das taxas de aquecimento no grau de cristalinidade desenvolvido durante o ensaio de DSC (X_{cc}) do PET e das blends PET/PS e PET/SAN cristalizados não isotermicamente a frio (composições indicadas).

4.4.2.8. Temperatura de fusão (T_m)

A temperatura do pico de fusão (T_m) das composições analisadas foi determinada a partir das curvas de DSC mostradas na Figura 48, na Figura 49 e na Figura 50. A Figura 65 ilustra o efeito das taxas de aquecimento na T_m do PET e das blends PET/PS e PET/SAN. Verifica-se que as temperaturas de fusão dos sistemas analisados apresentaram pequena variação com as taxas de aquecimento utilizadas. Pode-se observar também que as blends exibiram valores para a T_m ligeiramente inferiores ao PET.

Yoshihara et al (2005) estudaram o efeito da adição de talco no PET com diferentes viscosidades intrínsecas, durante aquecimento a partir do estado vítreo e diferentes taxas de aquecimento foram utilizadas. Eles observaram que a T_m do PET praticamente não apresentou alterações com as diferentes condições experimentais utilizadas.

Fann et al. (1996 e 1998) verificaram através de curvas de DSC uma pequena diminuição na T_m do PET após adição do PET reciclado (R-PET) e de um comonômero de ácido isoftálico, respectivamente. Os resultados foram explicados como efeito do aumento da desordem (ΔS) do sistema com a introdução do R-PET e do ácido isoftálico.

Yonn et al. (2000) estudaram o comportamento térmico de blendas PET/PS e PET/PS-co-MA (poliestireno copolimerizado com anidrido maleico) com diferentes quantidades de PS e PS-co-MA, respectivamente. Através de curvas de DSC eles observaram que a temperatura de fusão do PET praticamente não sofreu alteração nos diferentes sistemas poliméricos analisados.

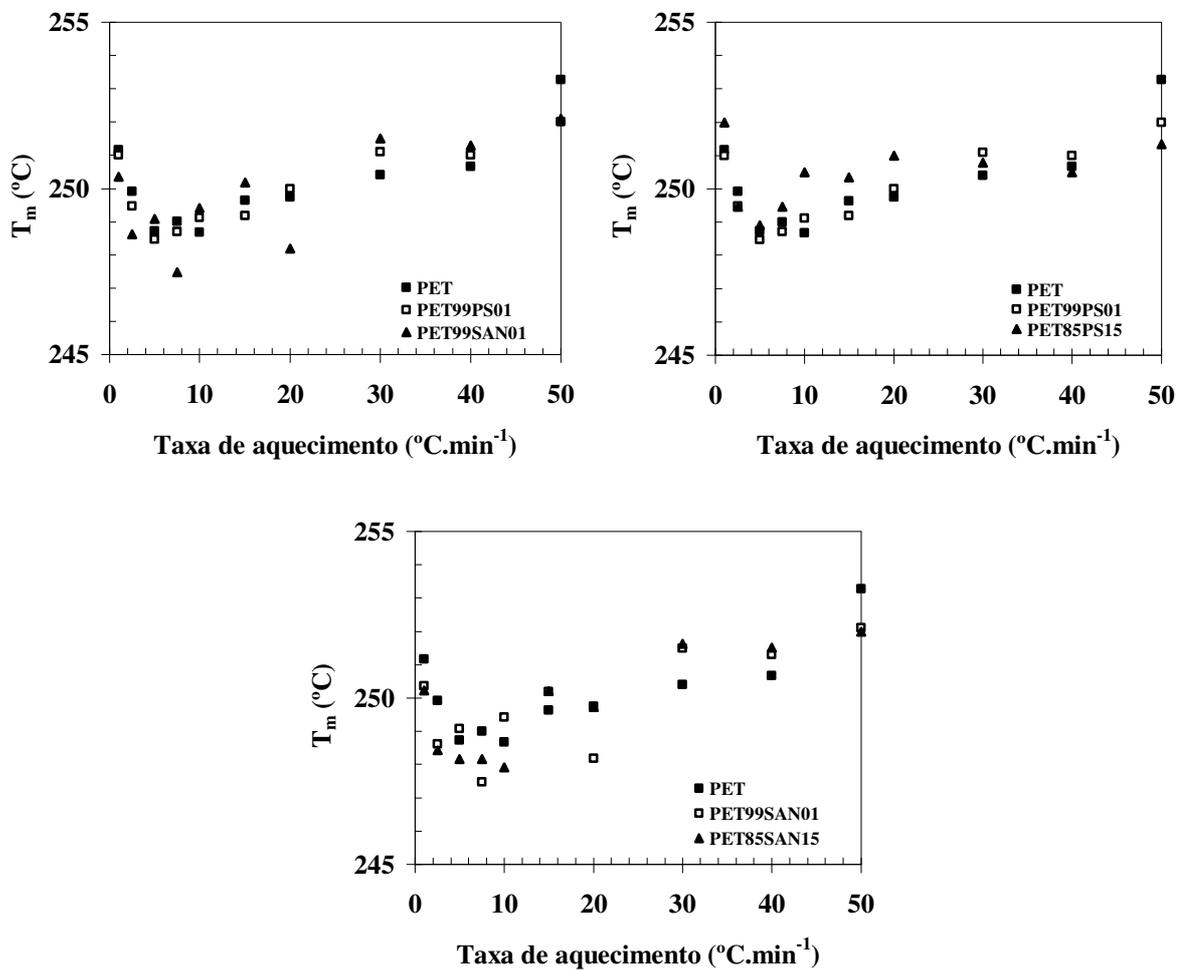


Figura 65: Influência das taxas de aquecimento na temperatura de fusão (T_m) do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN cristalizados não isotermicamente a frio (composições indicadas).

4.4.2.9. Entalpia de fusão (ΔH_m)

A entalpia de fusão (ΔH_m) das composições analisadas foi determinada a partir das curvas de DSC mostradas na Figura 48, na Figura 49 e na Figura 50. A Figura 66 ilustra a influência das taxas de aquecimento na ΔH_m do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN. Pode-se observar que a ΔH_m do PET aparentemente não sofreu alterações com as diferentes taxas de aquecimento empregadas, apresentando valores próximos a $30 \text{ J/g} \pm 2$. Nas blendas foi observada uma diminuição de ΔH_m com as taxas de aquecimento e para todas as taxas utilizadas as blendas exibiram valores mais baixos de ΔH_m do que o PET puro, tendência similar foi observada para as curvas da ΔH_c (Figura 63). Pode-se observar também na Figura 66 que as blendas com SAN apresentaram valores para ΔH_m inferiores às blendas com PS. A ΔH_m de um polímero semicristalino está relacionada com o tamanho e perfeição dos cristalitos, desta forma, quanto maior e mais perfeitos forem os cristais poliméricos maior será o valor de ΔH_m .

A entalpia de fusão também depende da existência de interações intermoleculares entre os componentes da blenda, de modo que quando os componentes da blenda apresentam interações intermoleculares é observada uma diminuição no valor de ΔH_m . Segundo Pilati et al. (1997) as interações contribuem com um aumento aparente da massa molecular de misturas poliméricas, o que proporciona uma diminuição na mobilidade das cadeias poliméricas na direção dos cristais em crescimento, dificultando assim a formação de cristais maiores e/ou mais perfeitos.

A presença de interações intermoleculares promove também uma diminuição da energia livre de Gibbs (ΔG) e assim contribuem para a miscibilidade do sistema.

Como nas curvas da Figura 66 foi observada uma diminuição na ΔH_m nas blendas, este comportamento sugere a formação de cristais menores e/ou com menos perfeição quando comparados com os cristais formados no PET.

Como foi previamente observada uma depressão da T_m° (Tabela 9) e um aumento da T_g (Figura 58) das blendas, a junção desses comportamentos com a diminuição na ΔH_m nas blendas sugere também existência de interações entre os pares poliméricos PET/PS e PET/SAN. Como foi observado que as blendas com SAN apresentaram uma maior diminuição de ΔH_m do que as blendas com PS, esse comportamento pode estar associado

com a presença de um maior número de interações entre o PET e o SAN do que entre o PET e o PS, o que concorda com o fato do SAN ser um polímero polar²³ enquanto que o PS é um polímero apolar. Isto significa dizer que a mistura polimérica PET/SAN pode apresentar maior solubilidade do que a mistura PET/PS.

Alteração da ΔH_m de blendas PET/PEN foram observadas por Lu et al. (1995). Eles inferiram que as composições apresentaram menores valores para ΔH_m devido ao desenvolvimento de um baixo grau de cristalinidade ou devido a formação de uma estrutura cristalina menos perfeita.

Diminuição da ΔH_m foi observada por Kint et al. (2003) durante o estudo do comportamento térmico das blendas PET/PETI. Os autores inferiram que a diminuição da ΔH_m ocorreu como consequência de um aumento na quantidade reações de transesterificação devido a introdução das unidades de etileno isoftalato. Isto proporcionou um aumento na irregularidade das cadeias poliméricas das blendas PET/PETI e contribuiu para uma diminuição da cristalizabilidade das blendas, resultando na formação de cristalitos menores e menos perfeitos que fundem com um menor valor de ΔH_m . Foi observado também que um aumento das reações de transesterificação contribuiu para uma maior miscibilidade das blendas PET/PETI.

A partir dos valores obtidos para ΔH_m (Figura 66) o grau de cristalinidade total (X_c) de todas as composições estudadas foi determinado. O grau de cristalinidade X_c foi calculado de acordo com a Equação 50 (Göschel, 1996; Machado et al., 2004):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad \text{Equação 50}$$

A Figura 67 mostra graficamente a influência das taxas de aquecimento no X_c do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN. Verifica-se que o X_c do PET apresentou pequena variação com as diferentes taxas empregadas comportamento este que concorda com os dados mostrados na Figura 66. Pode-se observar também uma diminuição no X_c das blendas com o aumento das taxas de aquecimento; estes resultados também estão de acordo com as curvas apresentadas na Figura 66. Como as blendas com SAN apresentaram uma diminuição mais acentuada na ΔH_m valores mais baixos de X_c foram observados nas blendas PET/SAN. Tem-se então que a adição de PS ou de SAN diminuíram a cristalizabilidade do PET e essa

²³ Polímeros polares são capazes de formar dipolos (interações intermoleculares) ao contrário dos polímeros apolares.

diminuição foi ligeiramente maior quando o SAN foi adicionado. Este comportamento pode ser relacionado com a formação de cristais menos estáveis como também devido a existência de um maior número de interações entre os polímeros PET e SAN.

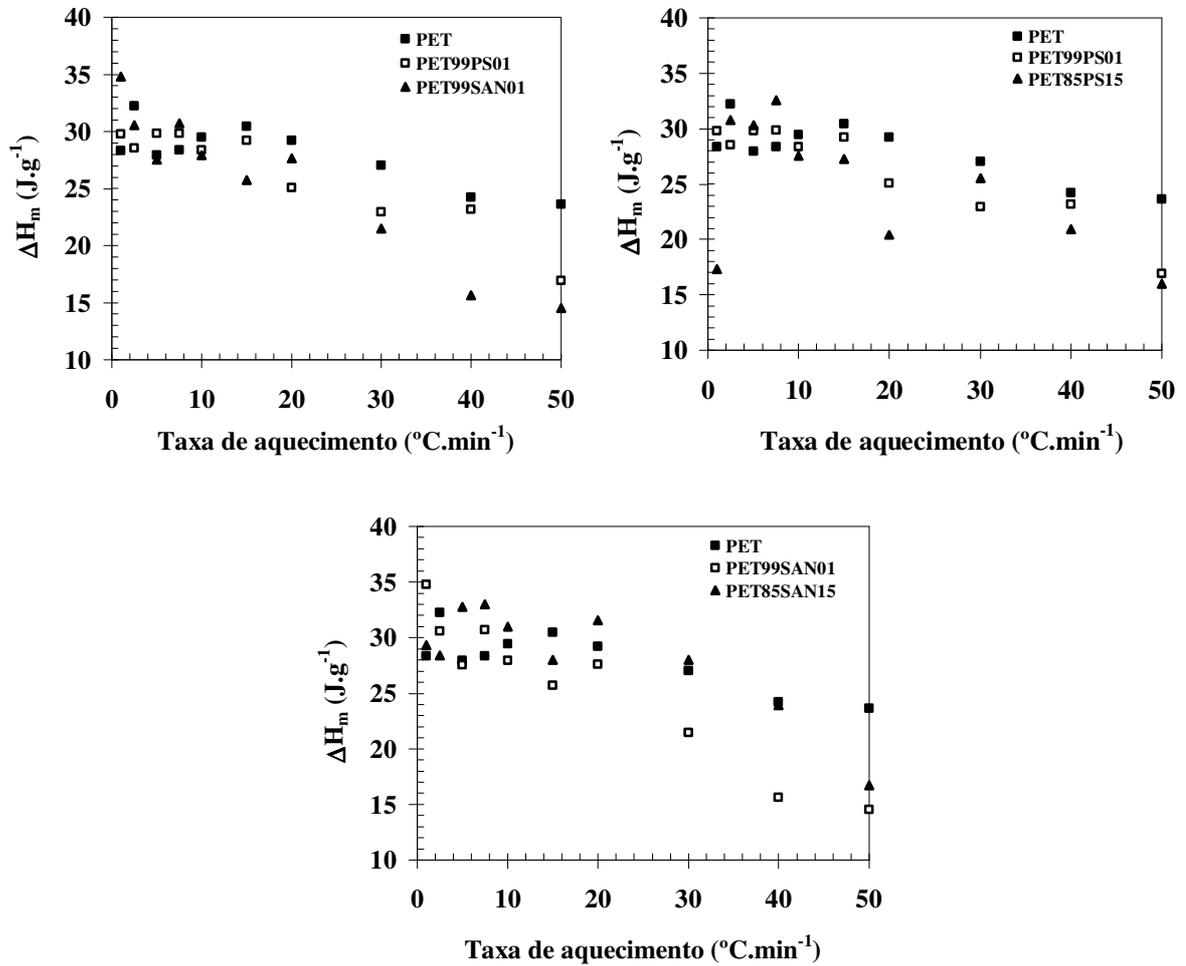


Figura 66: Influência das taxas de aquecimento na entalpia de fusão do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN cristalizados não isotermicamente a frio (composições indicadas).

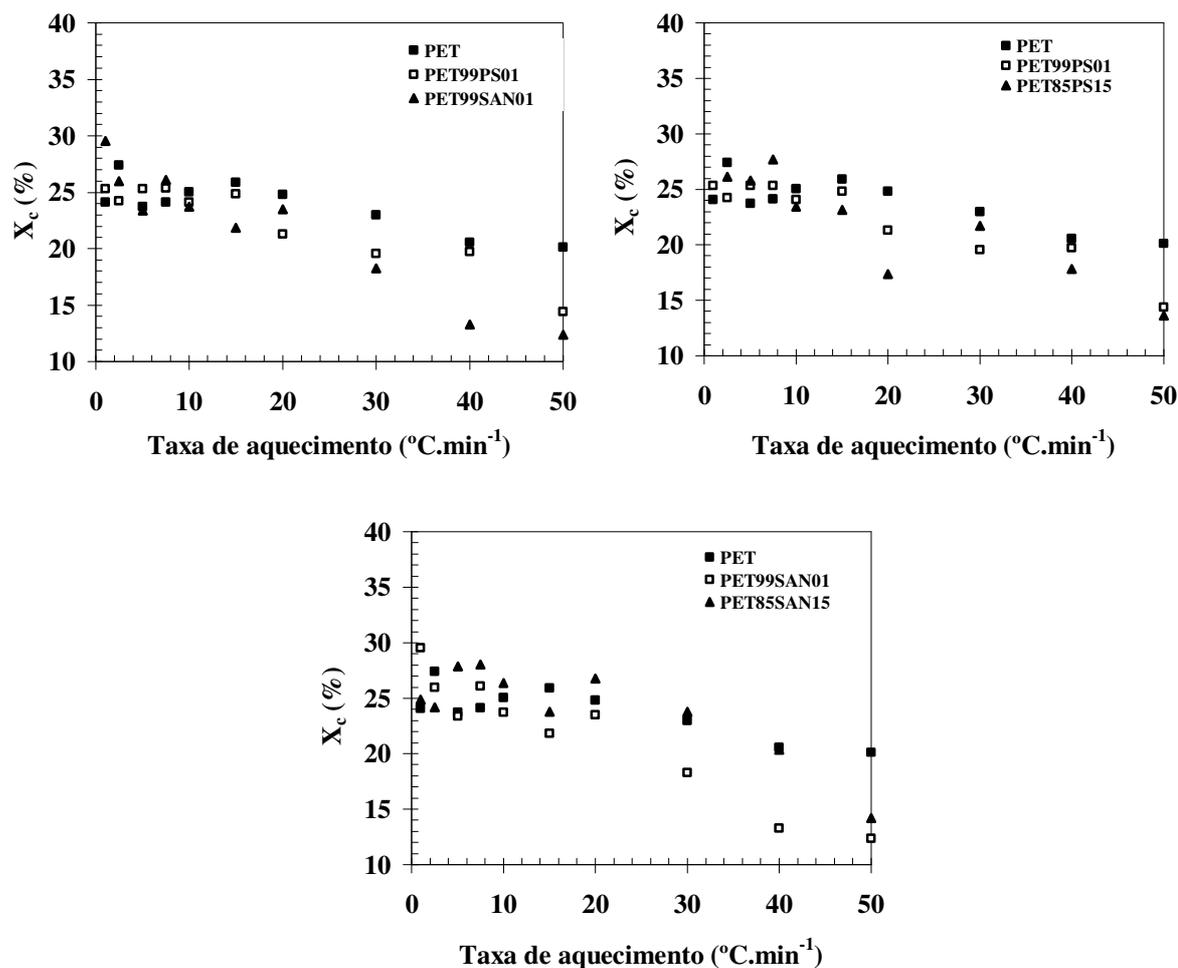


Figura 67: Influência das taxas de aquecimento no grau de cristalinidade (X_c) do PET e das blends PET/PS e PET/SAN cristalizados não isotermicamente a frio (composições indicadas).

4.4.3. Cinética de cristalização não isotérmica – Teoria de Ozawa

A partir das exotermas de DSC mostradas na Figura 54 o desenvolvimento da cristalinidade com a temperatura, X_T , foi calculado e as curvas obtidas estão ilustradas na Figura 68. Todas as isotermas de cristalização apresentam uma forma sigmoideal caracterizando um processo de transformação de fases sem descontinuidades, característico da transformação de fases em polímeros. Curvas sigmoideais são comumente obtidas durante o estudo da cristalização não isotérmica de polímeros e exemplos de sistemas que apresentam este comportamento são: blends PPS/Vectra B950 (Minkova et al., 1995), PHBA (Chuah et al., 1998), PETI (copolímero de etileno tereftalato e imida) (Xiao et al., 2002), PES (Qiu et al., 2003), PHB/PBSU (Qiu et al., 2003), PBT, PET, PTT (Supaphol et al., 2003), PTT (Xue et al., 2004), PMT (Run et al., 2006) e PP (Yuan et al., 2006).

Zheng et al. (2005) analisaram o comportamento de cristalização não isotérmico a partir do “melt” do PPDO e do PEG em diferentes taxas de resfriamento. Durante a análise cinética curvas sigmoidais reversas foram obtidas como resultado de uma rápida cristalização primária durante os estágios iniciais e de uma lenta cristalização secundária nos estágios finais do processo de cristalização não isotérmico. Curvas sigmoidais reversas foram observadas também por Kong et al. (2001) durante a cristalização não isotérmica do copolímero PET-PEO e por Xue et al. (2005) durante a cristalização não isotérmica do PP e do PP com adição de HUA.

Na Figura 68 verifica-se que para todas as composições estudadas as curvas de X_T são deslocadas para temperaturas mais elevadas com o aumento das taxas de aquecimento. Esse comportamento concorda com o deslocamento dos picos de cristalização com as taxas de aquecimento mostrados na Figura 54. Comportamento inverso ocorre durante a cristalização não isotérmica a partir do “melt” como observado por Minkova et al. (1995) para a blenda PPS/Vectra B950, Apiwanthanakorn et al. (2004) para o PTT, Supaphol et al. (2004) para a blenda PTT/PBT, Run et al. (2006) para o PMT.

As curvas para X_T (curvas em “S”) da Figura 68 apresentam formas similares e assim podem ser deslocadas possibilitando a superposição das curvas nas diferentes T_c s. Desta maneira, os sistemas analisados apresentam o mesmo mecanismo de cristalização, ou seja, as variações ocorridas durante o processo de cristalização são marcadas por diferenças nas taxas de nucleação e crescimento cristalino, mas apresentam o mesmo crescimento morfológico. Comportamento semelhante foi observado durante o estudo da cristalização em condições isotérmicas como ilustrado na Figura 37 (Schultz 1974, Jabarin 1987-B).

Nas curvas da Figura 68 observa-se que inicialmente o desenvolvimento da cristalinidade com a temperatura é lento. Para o PET essa etapa inicial apresenta valores para X_T na faixa entre 0 e 20%, enquanto que para as blendas com PS ou SAN X_T varia entre 0 e 30%. As blendas apresentaram um início de cristalização mais lenta sugerindo que a presença de PS ou de SAN retardou a taxa de nucleação do PET, isso significa dizer que tanto o PS como o SAN podem estar atuando como agentes anti-nucleantes do PET nas blendas.

Tankhiwale et al. (2002) analisaram o efeito da adição de PS na cristalização do PET. Eles produziram blendas PET/PS com a quantidade de PS em massa nas blendas variando entre 15 e 90%. Foi observado um retardo inicial da cristalização do PET nas blendas, o que foi explicado como resultado da diminuição da taxa de nucleação do PET.

Seguindo a análise da cristalização não isotérmica através das curvas em “S” mostradas na Figura 68, após a etapa inicial, tem-se um desenvolvimento da cristalinidade

com a temperatura que ocorre de forma linear tanto para o PET ($20\% < X_T < 80\%$) como para as blendas ($30\% < X_T < 80\%$). Nessa faixa de cristalinidade a cristalização ocorre numa taxa acelerada (porção linear das curvas em “S”) e o crescimento cristalino é preponderante. Para $X_T > 80\%$ é atingido um estado de pseudo-equilíbrio (fim da porção linear), e uma cristalização a taxas muito lentas continua ocorrendo por um período de tempo finito. Esse comportamento é atribuído a uma cristalização secundária que ocorre no final do processo de cristalização (Hwang et al., 1997; Molinuevo et al., 1998; Avila-Orta et al., 2003). Ocorrência de cristalização secundária no final da cristalização não isotérmica foi verificada no PEEK (Cebe et al., 1986), no PET (Wang et al., 1999; Sajkiewicz et al., 2001) e na PA66 (Won et al., 2000).

Observa-se na Figura 69 que quando analisando o comportamento de cristalização do PET e das blendas numa determinada taxa de aquecimento o desenvolvimento da cristalinidade nas blendas com PS e com SAN é mais lento e as curvas em “S” só foram observadas em maiores intervalos de temperatura, indicando que tanto o PS como o SAN dificulta a cristalização do PET. Estes resultados concordam com as exotermas de DSC ilustradas na Figura 54. Uma diminuição na velocidade de cristalização do PET pode estar associada com a segregação de moléculas não cristalizáveis de PS ou de SAN que diminui a cristalizabilidade do PET (Keith et al., 1964-A e 1964-B).

A partir das curvas em “S” para a cristalização não isotérmica ilustradas na Figura 68 os parâmetros $T_{0,01}$ e $T_{0,99}$, tomados como as temperaturas de início e término da cristalização foram calculados e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 70 (Apiwanthanakorn et al., 2004; Supaphol et al., 2004-A e 2004-B). Pode-se observar um aumento dos parâmetros $T_{0,01}$ e $T_{0,99}$ com as taxas de aquecimento em todas as composições analisadas. Comportamento inverso foi observado por Apiwanthanakorn et al. (2004) e Supaphol et al. (2004-B) para o PTT e para a blenda PTT/PBT, respectivamente, durante a cristalização não isotérmica a partir do “melt”.

Na Figura 70 observa-se que as blendas com 1% de PS ou 1% de SAN apresentaram valores para $T_{0,01}$ e $T_{0,99}$ superiores ao PET em todas as taxas de aquecimento empregadas. A adição de maiores quantidades de PS ou de SAN não contribuiu para um posterior aumento dos parâmetros $T_{0,01}$ e $T_{0,99}$ e as blendas com 15% de PS ou 15% de SAN apresentaram valores para $T_{0,01}$ e $T_{0,99}$ intermediários ao das blendas com 1% de PS e 1% de SAN (Figura 70). Comportamento semelhante foi observado para os parâmetros $t_{0,01}$ e $t_{0,99}$ durante o estudo da cristalização em condições isotérmicas (Figura 39). A Tabela 11 apresenta os valores de

$T_{0.01}$, $T_{0.99}$ e ΔT_c para todas as composições estudadas. Baseando-se nos resultados mostrados na Figura 70 apenas as blendas com 1% de PS ou 1% de SAN foram escolhidas para um estudo mais detalhado do progresso da cristalinidade com a temperatura durante a cristalização não isotérmica a frio.

A Figura 71 mostra o efeito da taxa de aquecimento nos parâmetros $T_{0.1}$, $T_{0.3}$ e $T_{0.5}$, ou seja, as temperaturas necessárias para que se atinja 10, 30 e 50% de cristalinidade, respectivamente, numa dada condição experimental. Esses parâmetros foram obtidos a partir das curvas em “S” da Figura 68. Pode-se observar que nos três gráficos os parâmetros $T_{0.1}$, $T_{0.3}$ e $T_{0.5}$ aumentaram com a taxa de aquecimento, ou seja, a taxa de cristalização é aumentada quando se eleva a temperatura de cristalização, o que pode ser atribuído a uma diminuição na viscosidade que facilita o movimento segmental. A viscosidade pode afetar tanto a taxa de nucleação (através do termo transporte) quanto à taxa de crescimento do cristal (Hage et al., 1999). Na Figura 71 observa-se também que o desenvolvimento da cristalinidade do PET nas blendas PET99PS01 e PET99SAN01 foi mais lento quanto comparado ao PET puro, o que é consistente com as exotermas de cristalização ilustradas na Figura 54 e com as curvas em “S” mostradas na Figura 68. A Tabela 12 sumariza os valores de $T_{0.1}$, $T_{0.3}$ e $T_{0.5}$ para todas as composições analisadas.

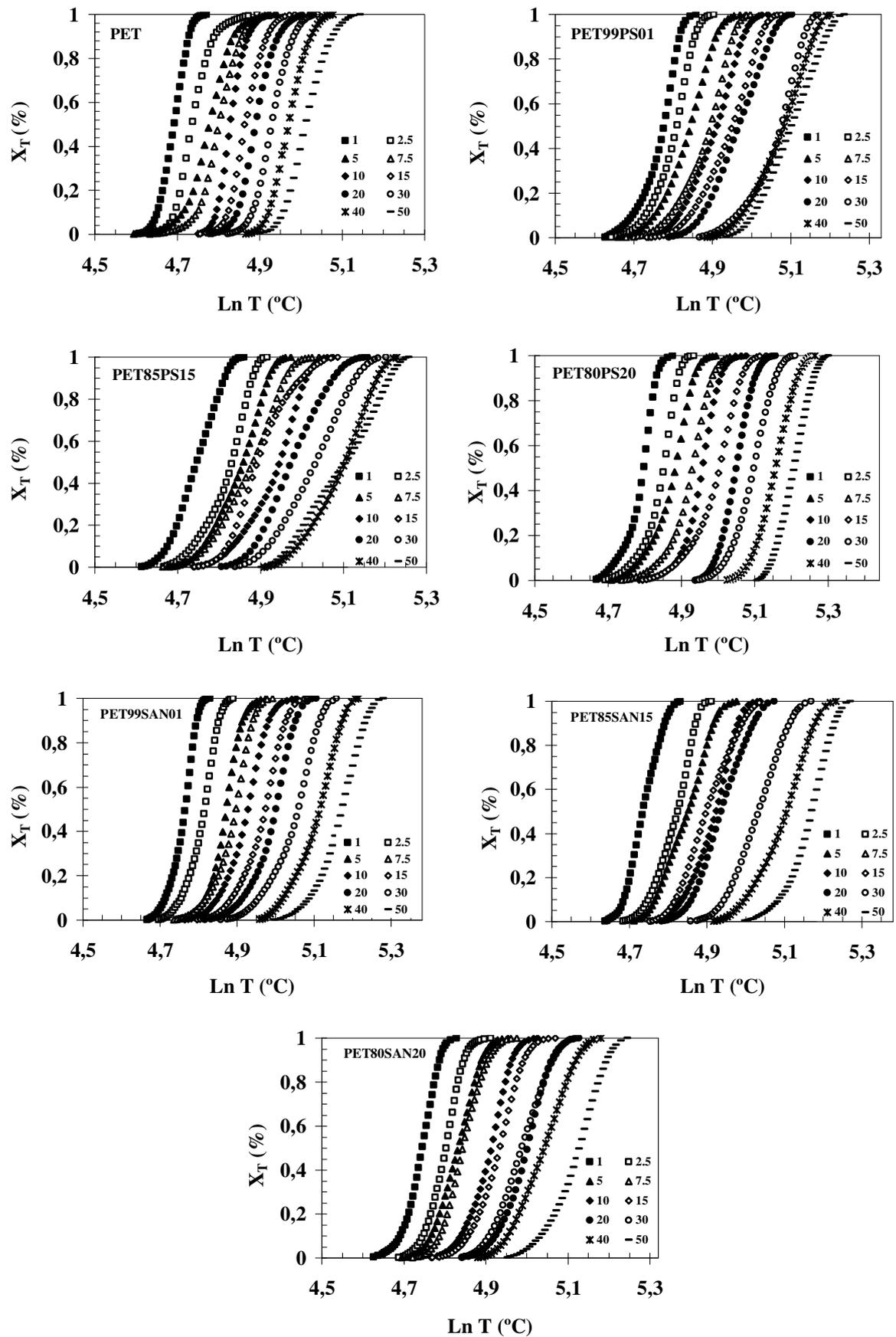


Figura 68: Curvas em “S” para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blends PET/PS e PET/SAN (composições e taxas de aquecimento indicadas).

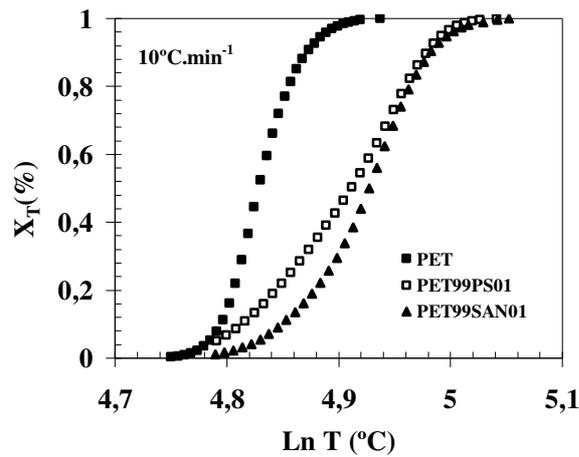


Figura 69: Curvas em “S” para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 (taxa de aquecimento: 10°C.min⁻¹).

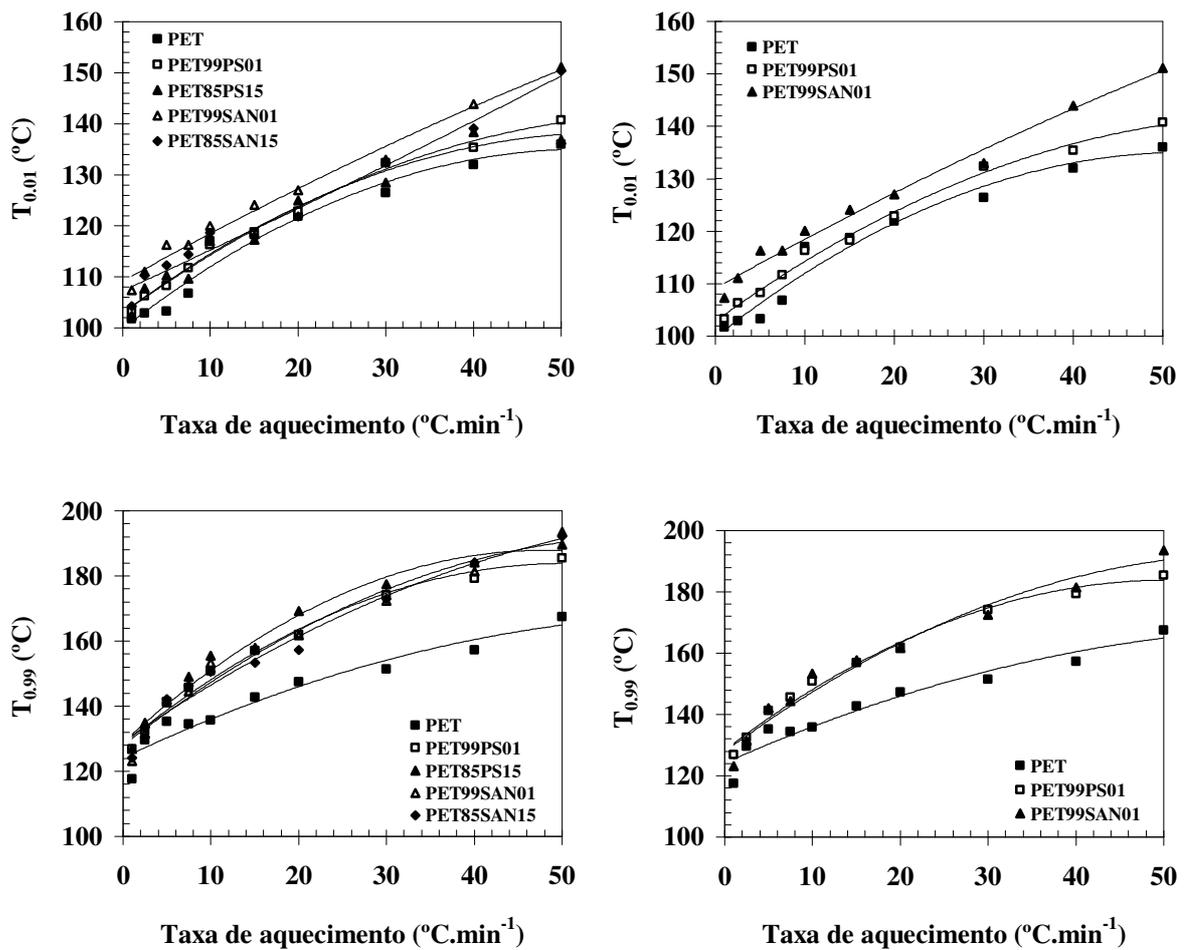


Figura 70: Efeito da taxa de aquecimento nos parâmetros $T_{0,01}$ e $T_{0,99}$ do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).

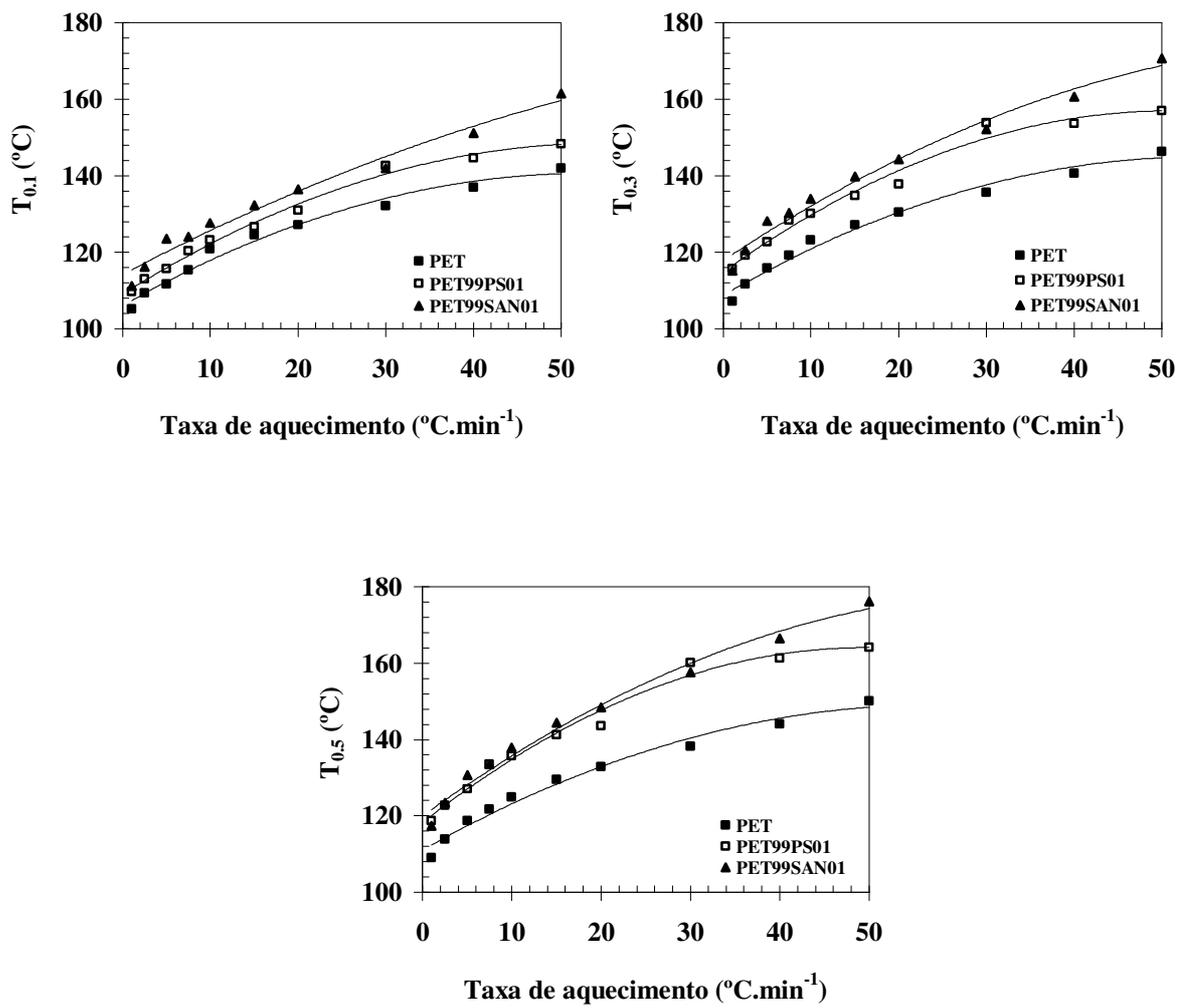


Figura 71: Efeito da taxa de aquecimento nos parâmetros $T_{0.1}$, $T_{0.3}$ e $T_{0.5}$ do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).

Tabela 11: Valores dos parâmetros $T_{0,01}$, $T_{0,99}$ e ΔT_c para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN obtidos em diferentes taxas de cristalização.

Taxa (°C.min ⁻¹)	PET			PET99PS01			PET85PS15			PET99SAN01			PET85SAN15		
	$T_{0,01}$	$T_{0,99}$	ΔT_c												
1	101,6972	117,566	15,8688	103,3375	126,8493	23,5118	102,4116	126,8493	24,4377	107,3399	123,2235	15,8837	104,2717	124,0891	19,8174
2.5	102,9249	129,6709	26,746	106,2718	132,4228	26,1510	107,7701	134,8280	27,0579	111,0522	131,4991	20,4469	110,2775	133,6200	23,3425
5	103,2342	135,2331	31,9989	108,3103	141,3162	33,0059	110,2775	141,1750	30,8975	116,2799	142,0246	25,7447	112,2805	142,1667	29,8862
7.5	106,8045	134,4241	27,6196	111,7205	145,6199	33,8994	109,6178	149,0080	39,3902	116,2799	144,4596	28,1797	114,4342	146,3499	31,9157
10	116,9797	135,7751	18,7955	116,2799	150,8069	34,5270	116,9797	155,3996	38,4200	120,0610	153,2392	33,1782	118,6289	150,6561	32,0273
15	118,7476	142,7365	23,9889	118,2735	156,9614	38,6879	117,2138	157,7482	40,5343	124,0891	157,7482	33,6591	117,9192	153,2392	35,3199
20	121,8755	147,3779	25,5024	122,8544	161,9034	39,0490	124,9608	169,1862	44,2254	126,9762	161,7416	34,7654	121,8755	157,2757	35,4002
30	126,4694	151,4113	24,9419	132,4228	174,1645	41,7416	128,5091	177,5052	48,9961	132,9536	172,4315	39,4779	132,4228	172,9496	40,5267
40	132,0261	157,2757	25,2495	135,3684	179,2892	43,9208	138,3795	184,1959	45,8164	143,8829	181,4536	37,5707	139,0731	184,1959	45,1228
50	136,0469	167,5028	31,4558	140,7521	185,4898	44,7377	136,8657	189,6158	52,7501	151,1088	193,4463	42,3375	150,3551	192,0969	41,7418

Valores de $T_{0,01}$, $T_{0,99}$ e ΔT_c em °C

Tabela 12: Valores dos parâmetros $T_{0,1}$, $T_{0,3}$ e $T_{0,5}$ para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN obtidos em diferentes taxas de cristalização.

Taxa (°C.min ⁻¹)	PET			PET99PS01			PET85PS15			PET99SAN01			PET85SAN15		
	$T_{0,1}$	$T_{0,3}$	$T_{0,5}$	$T_{0,1}$	$T_{0,3}$	$T_{0,5}$	$T_{0,1}$	$T_{0,3}$	$T_{0,5}$	$T_{0,1}$	$T_{0,3}$	$T_{0,5}$	$T_{0,1}$	$T_{0,3}$	$T_{0,5}$
1	105,2144	107,2326	109,0711	109,7275	115,5843	118,7476	107,2326	111,6088	115,0078	111,1633	115,2381	117,3311	108,3103	111,3858	113,8635
2.5	109,3988	111,6646	113,8635	112,9562	119,2235	122,6703	113,2956	120,9044	125,3362	116,1637	120,5422	123,3468	115,3533	120,4217	124,5865
5	111,6088	115,8157	118,7476	115,5843	122,6089	126,9762	116,7459	123,3468	128,7664	123,4702	128,1242	130,7125	117,3311	122,7316	127,9961
7.5	115,3533	119,1044	121,6320	120,3014	128,3807	133,6200	117,9192	125,4616	131,8942	123,9651	130,3209	133,6200	121,1464	128,2524	133,6200
10	120,9044	123,1004	124,9608	123,2235	130,1907	135,7751	125,4616	134,8280	140,6114	127,6127	134,0215	137,9650	125,8386	132,5553	137,6893
15	124,4619	127,2304	129,5413	126,5959	134,8280	141,3162	123,7174	129,1533	133,2197	132,2905	139,7702	144,4596	123,5938	129,1533	134,0215
20	127,1033	130,5818	132,9536	130,9742	137,8271	143,5955	132,4228	139,0731	144,7488	136,4557	144,3152	148,4132	129,0242	134,6933	139,2123
30	132,1582	135,6394	138,2412	142,5938	153,8534	160,1322	136,7289	145,7656	153,2392	142,0246	152,1703	157,5905	140,4709	147,6729	153,6996
40	137,0026	140,6114	144,0269	144,6041	153,6996	161,2571	146,4963	156,8045	164,8441	151,1088	160,6134	166,5008	147,8207	157,5905	165,009
50	142,0246	146,3499	150,0547	148,4132	156,9614	164,186	144,0269	153,2392	164,6793	161,5799	170,7158	176,0908	161,5799	170,7158	175,9148

Valores de $T_{0,1}$, $T_{0,3}$ e $T_{0,5}$ em °C

Durante a construção das curvas de Ozawa apenas as taxas de aquecimento de 5, 7.5, 10, 15 e 20°C/min foram utilizadas, já que para as taxas mais baixas (1 e 2.5°C/min) a cristalização do PET e das blendas teve início e término em baixas temperaturas enquanto que para as taxas de aquecimentos mais altas (30, 40 e 50°C/min) a cristalização do PET e das blendas teve início e término em altas temperaturas não sendo possível a obtenção de diferentes pontos (temperaturas). A Figura 72 ilustra as curvas em “S” para o PET cristalizado não isotermicamente, com as retas verticais delimitando o intervalo de temperatura de construção das curvas de Ozawa do PET. Procedimento semelhante foi empregado nas blendas PET/PS e PET/SAN.

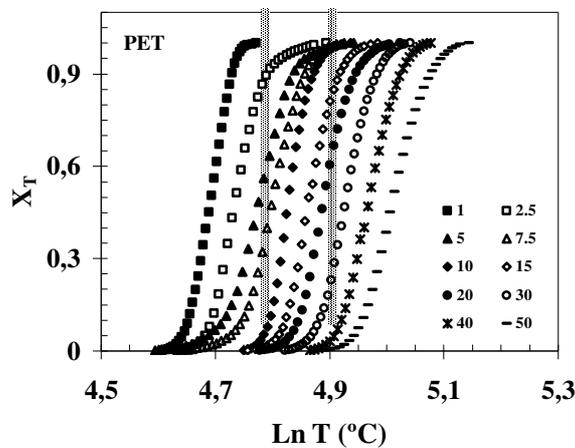


Figura 72: Curvas em “S” para cristalização não isotérmica do PET, mostrando o intervalo de temperatura (retas verticais) utilizado na construção das curvas de Ozawa.

A partir dos dados da Figura 68 , as curvas de Ozawa foram traçadas através dos gráficos de $\text{Ln} [1/(dT/dt)]$ versus $\text{Ln} [-\text{Ln}(1 - X_T)]$ e os resultados obtidos estão mostrados na Figura 73. As curvas de Ozawa foram obtidas apenas a partir da parte central das curvas da Figura 68 uma vez que em baixas e altas conversões (X_T) têm-se grandes desvios de linearidade.

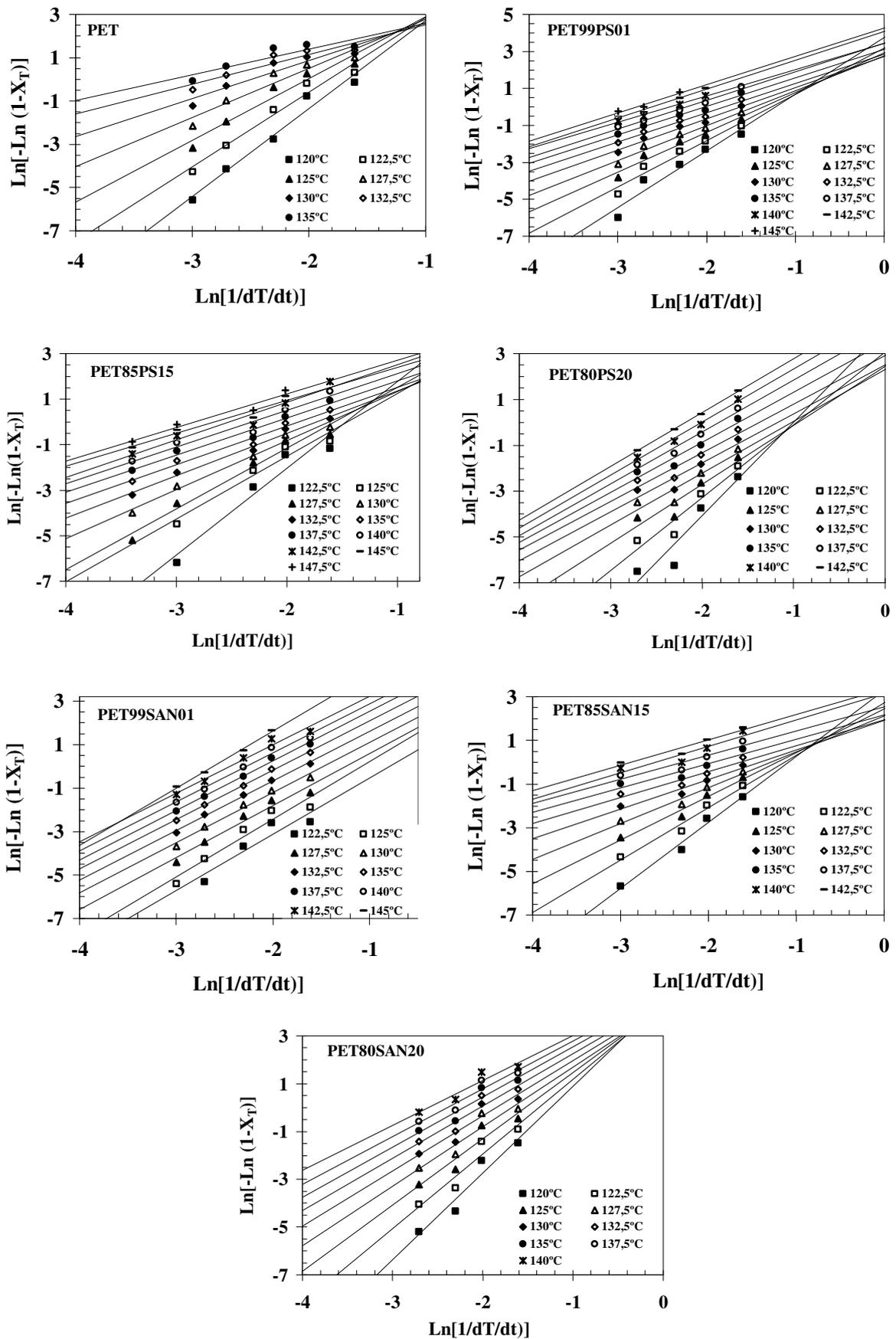


Figura 73: Curvas de Ozawa para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blends PET/PS e PET/SAN (composições e temperaturas indicadas).

Com as curvas de Ozawa ilustradas na Figura 73 os parâmetros $K_{(T)}$ e m foram determinados para todas as composições estudadas. Os resultados obtidos para $K_{(T)}$ estão mostrados na Figura 74 e os resultados obtidos para o expoente de Ozawa, m , estão mostrados na Figura 76.

Pode-se observar na Figura 74 que a constante de velocidade $K_{(T)}$ para todas as composições estudadas inicialmente diminui com a temperatura de cristalização atingindo seu valor mais baixo $\approx 130^\circ\text{C}$, uma tendência oposta à observada para condições isotérmicas (Figura 45 e Tabela 8), e em seguida é observado um aumento de $K_{(T)}$ com a temperatura. Na Figura 74 verifica-se que em todas as temperaturas estudadas a constante $K_{(T)}$ apresentou valores mais elevados para o PET. Para citar um exemplo, para a $T_c = 127,5^\circ\text{C}$, o PET apresentou um valor para $K_{(T)}$ de $158,3963 (10^{-3}\text{s}^{-1})$ enquanto que as blendas com 1% de PS ou 1% de SAN apresentaram valores para $K_{(T)}$ de $15,9538$ e de $19,6161 (10^{-3}\text{s}^{-1})$, respectivamente. Nesta temperatura de cristalização foi observada uma diminuição na velocidade de cristalização do PET de $\approx 90\%$ nas blendas com 1% de PS ou 1% de SAN, o que indica que a velocidade de cristalização no PET puro ocorreu de forma muito mais acelerada quando comparada com a cristalização do PET nas blendas com PS ou com SAN, comportamento semelhante ao verificado durante a cristalização isotérmica. A Tabela 13 sumariza os valores obtidos para $K_{(T)}$ e m de todas as composições estudadas.

Em um estudo anterior Wellen (2001) utilizou a teoria de Ozawa no estudo da cristalização não isotérmica a frio de filmes extrusados de PET na faixa de temperatura $115\text{-}130^\circ\text{C}$ e tendência similar para $K_{(T)}$ foi observada, ou seja, nesse intervalo de temperatura $K_{(T)}$ diminuiu com o aumento da temperatura de cristalização.

Em um estudo mais detalhado da cristalização não isotérmica do PET a partir do “melt” Sajkiewicz et al. (2001) aplicaram um outro modelo ao tratamento de Ozawa. Eles observaram inicialmente um aumento de $K_{(T)}$ com a diminuição da temperatura, $K_{(T)}$ apresentou um máximo e então diminuiu para temperaturas inferiores.

Run et al. (2006) utilizaram a teoria de Ozawa no estudo da cinética de cristalização não isotérmica a partir do “melt” do PMT. Eles observaram um aumento de $K_{(T)}$ com o aumento da temperatura, uma tendência oposta à cristalização isotérmica onde a constante K foi observada aumentar com a diminuição da temperatura de cristalização. Liu et al. (1998) também empregaram a equação de Ozawa no estudo da cinética de cristalização não

isotérmica a partir do “melt” do PEDEK_mK e observaram um aumento na constante de velocidade $K_{(T)}$ com a temperatura de cristalização. Normalmente é verificada uma diminuição de $K_{(T)}$ com o aumento da temperatura em sistemas cristalizados a partir do estado fundido. Nos casos citados a cima os autores sugeriram que um estudo mais detalhado da cristalização não isotérmica do PMT e do PEDEK_mK devem ser realizados para que conclusões possam ser obtidas.

Supaphol et al. (2004) aplicaram o modelo de Ozawa no estudo da cristalização não isotérmica a frio do PTT. Foi observado um aumento de $K_{(T)}$ com a temperatura de cristalização.

Ziaee et al. (2006) investigaram a cinética de cristalização não isotérmica a frio e a partir do “melt” do PHB e aplicaram a teoria de Ozawa na determinação dos parâmetros cinéticos. Eles observaram um aumento de $K_{(T)}$ com a temperatura para a cristalização a frio e uma diminuição de $K_{(T)}$ com o aumento da temperatura de cristalização para a cristalização a partir do “melt”.

Gopakumar et al. (1997) e Apiwanthanakorn et al. (2004) empregaram o modelo de Ozawa na análise cinética da cristalização não isotérmica a partir do “melt” das blendas PPS/POB-PET; do PTT e do PBT. Em todos esses casos a constante $K_{(T)}$ foi observada diminuir com o aumento da temperatura de cristalização.

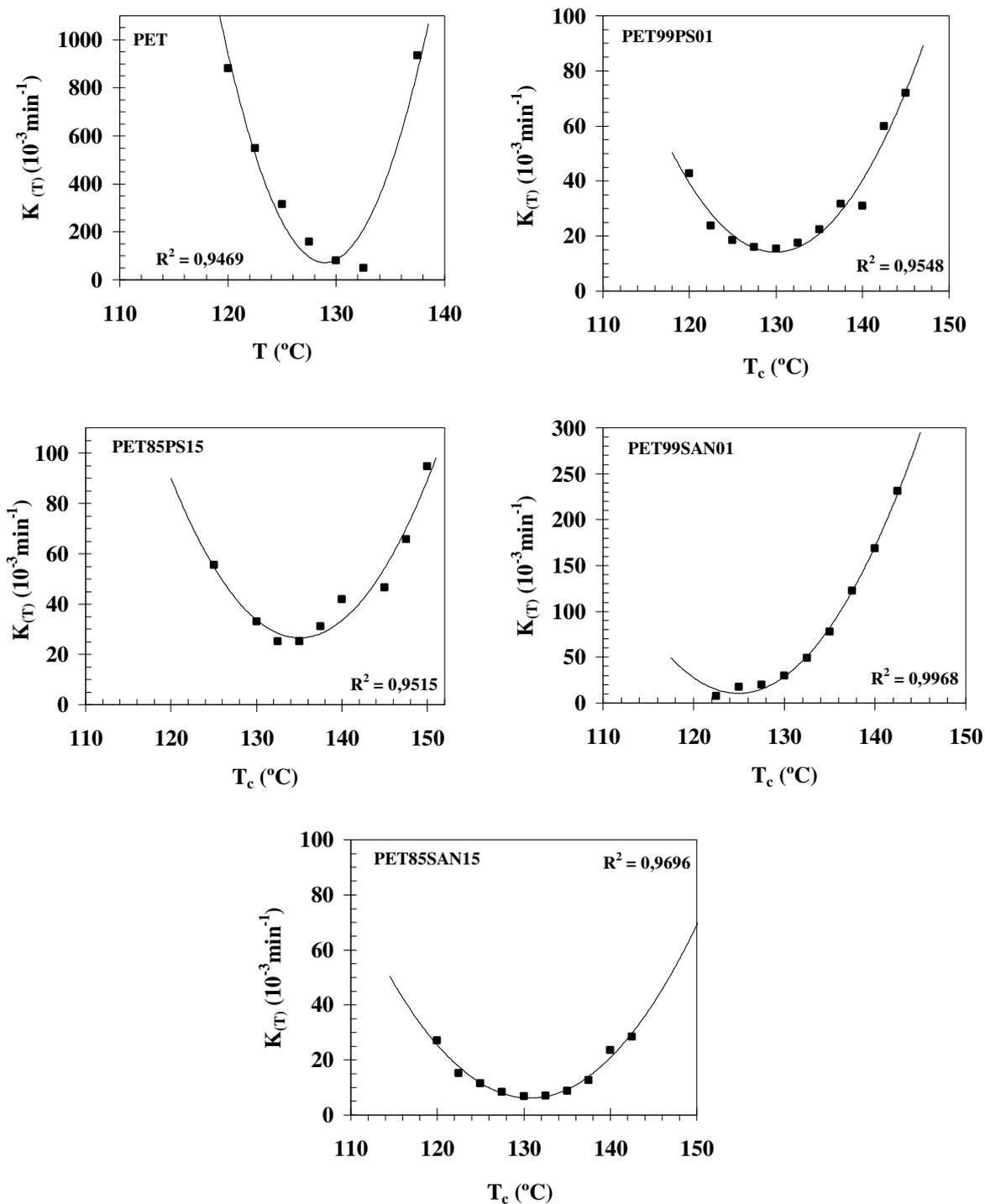


Figura 74: Efeito da temperatura de cristalização na constante de velocidade $K_{(T)}$ para o PET e para as blendas PET/PS e PET/SAN durante o processo de cristalização em condições não isotérmicas (composições indicadas).

Segundo Hieber (1995) e Sajkiewicz et al. (2001) quando comparando a cristalização de sistemas poliméricos, sob diferentes condições de cristalização, o mecanismo de cristalização pode ser desconsiderado e a constante de velocidade Z pode ser calculada de

acordo com a Equação 54. A constante Z possibilita então que os resultados obtidos para diferentes sistemas poliméricos para cristalização em condições isotérmicas e não isotérmicas sejam analisados conjuntamente:

$$Z = K_{(T)}^{1/m} \quad \text{Equação 54}$$

Os resultados obtidos para a constante Z^{24} estão mostrados graficamente na Figura 75. Observa-se um aumento em Z com a temperatura de cristalização em todas as composições analisadas, tendência similar a observada durante a cristalização isotérmica (Figura 45). Com relação a adição do PS ou de SAN ao PET, observa-se que as blendas com 1% de PS ou de SAN apresentaram uma redução expressiva na velocidade de cristalização em todo intervalo de temperatura analisado, seguindo também a mesma tendência da cristalização isotérmica.

Comportamento similar foi verificado no PEN (Lee et al., 2003); no PES (Qiu et al., 2003); no PGB4 (Botines et al., 2003); no PET e no PBT (Supaphol et al., 2003); nas blendas PBT/PTT (Supaphol et al., 2004), nas blendas PTT/PEN (Run et al., 2006); e no PBSU e nas blendas PBSU/PVPh (Qiu et al., 2006).

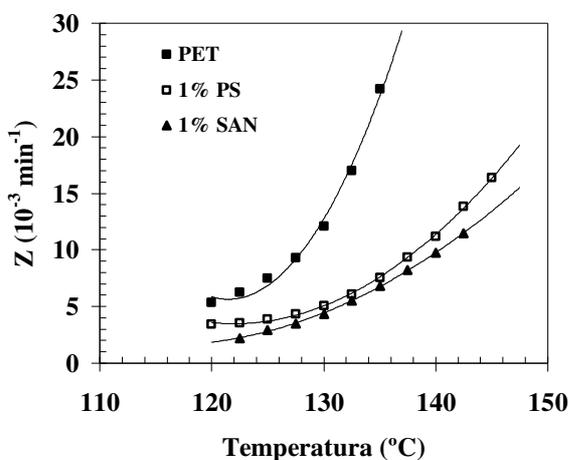


Figura 75: Efeito da temperatura de cristalização na constante de velocidade Z para o PET e para as blendas PET99PS01 e PET99SAN01 durante o processo de cristalização em condições não isotérmicas.

²⁴ O Anexo XI mostra a influência da temperatura de cristalização na constante de velocidade (Z) para a cristalização não isotérmica a frio das demais composições estudadas neste trabalho.

A Figura 76 ilustra graficamente o efeito da temperatura de cristalização no expoente de Ozawa, m . Observa-se que o expoente m apresentou uma redução com o aumento da temperatura, em todas as composições estudadas. Em baixas temperaturas a velocidade de crescimento cristalino é mais baixa favorecendo o desenvolvimento de estruturas morfológicas mais complexas.

Qiu et al. 2003 verificaram que o expoente de Ozawa apresentou pequena variação com a temperatura para a cristalização não isotérmica a frio no PES e valores entre 3.2 e 3.6 foram obtidos, o que sugere um crescimento esferulítico tridimensional nucleado termicamente. Pequenas variações em m com o aumento da temperatura de cristalização foram também observados para o PTT cristalizado não isotermicamente a partir do estado amorfo (Supaphol et al., 2004).

O expoente de Ozawa foi observado aumentar com a temperatura no PTT, no PBT e nas blendas PTT/PBT durante a cristalização não isotérmica a partir do “melt”. Nas blendas PPS/LCP (POB-PET) cristalizadas a partir do estado fundido m apresentou uma diminuição com o aumento da temperatura de cristalização. O comportamento foi explicado como resultado de uma rápida taxa de cristalização nas temperaturas mais baixas que impediu a formação de estruturas morfológicas mais complexas. Os autores sugeriram também que a diminuição de m pode estar associada com a segregação de impurezas e com uma lenta cristalização secundária (Gopakumar et al., 1997).

Run et al. (2006) estudaram o comportamento de cristalização não isotérmico a partir do estado fundido do PTT e empregaram a teoria de Ozawa na análise cinética dos dados. Foi observado um aumento da constante $K_{(T)}$ e do expoente m com o aumento da temperatura de cristalização. Comportamento similar foi observado por Liu et al. (1998) para o PEDEK m K.

A teoria de Ozawa tem sido empregada com sucesso em alguns sistemas poliméricos como é o caso do PP (Eder et al., 1983), das blendas PH/PCL (Juana et al., 1996), do PET e dos copolímeros PEIT (copolímeros de PET com unidades de isoftalato) (Zhang et al., 2000), enquanto tem sido falha em outros sistemas como é o caso do PEEK (Cebe et al., 1988), do copolímero PET-PEO (Kong et al., 2001), do PP com adição de HUA (Xu et al., 2005), das blendas PPDO/PEG (Zheng et al., 2005). A literatura apresenta diversos exemplos de sucesso e falha do emprego da teoria de Ozawa durante a análise cinética do processo de cristalização não isotérmico.

A teoria de Ozawa pode prover informações muito úteis sobre a cinética de cristalização não isotérmica de polímeros, porém é necessário um conhecimento aprimorado das conseqüências de suas limitações experimentais e teóricas.

Cuidados adicionais como os citados abaixo devem ser tomados durante a análise cinética através da teoria de Ozawa com o intuito de diminuir desvios de linearidade:

- Uso de baixas taxas de aquecimento ($\phi \leq 20^\circ \text{C} / \text{min}$);
- Temperaturas de início e término da cristalização não devem ser usadas;
- Todas as curvas de Ozawa devem ser construídas utilizando-se exatamente as mesmas taxas de aquecimento;
- Determinações com relação a morfologia devem ser realizadas com cautela, já que a morfologia varia com a taxa de aquecimento.

Muito embora o tratamento de Ozawa procure simplificar o processo de cristalização tratando-o como um fenômeno uniforme, a cristalização dinâmica envolve uma complexidade muito maior de fenômenos que dependem da magnitude dos processos de nucleação e crescimento e estes são variáveis com a temperatura de cristalização. Durante uma cristalização não isotérmica, portanto, o material polimérico apresenta efeitos variáveis com a temperatura e tempo que não necessariamente segue a mesma tendência da cristalização isotérmica.

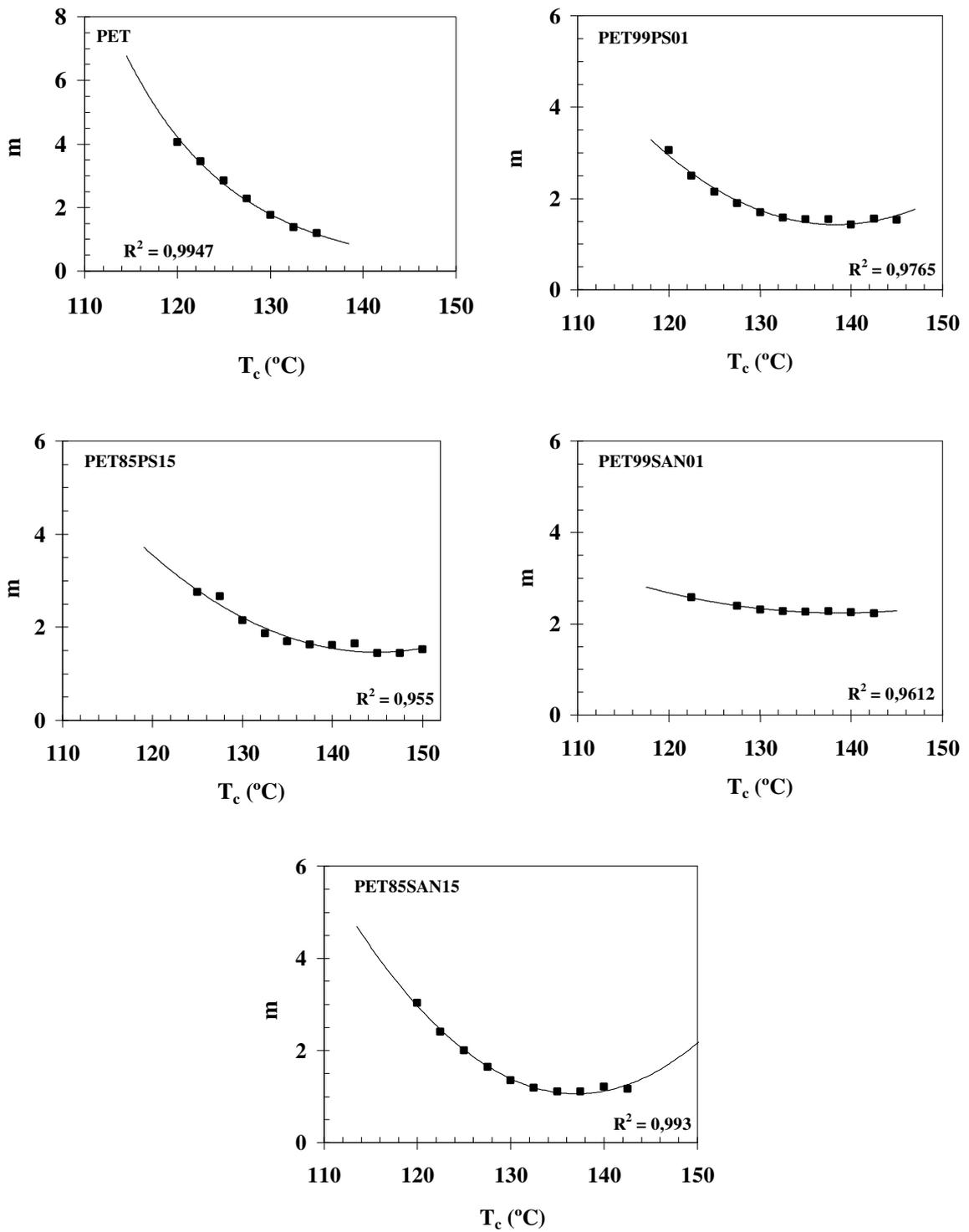


Figura 76: Efeito da temperatura de cristalização no expoente de Ozawa, m , para o PET e para as blendas PET/PS e PET/SAN durante o processo de cristalização em condições não isotérmicas (composições indicadas).

Tabela 10: Parâmetros de Ozawa para o PET e para as blendas PET/PS e PET/SAN obtidos em condições não isotérmicas.

T _c (°C)	PET		PET99PS01		PET85PS15		PET80PS20		PET99SAN01		PET85SAN15		PET80SAN20	
	m	K(10 ⁻³ min ⁻¹)	m	K(10 ⁻³ min ⁻¹)	m	K(10 ⁻³ min ⁻¹)	m	K(10 ⁻³ min ⁻¹)	m	K(10 ⁻³ min ⁻¹)	m	K(10 ⁻³ min ⁻¹)	m	K(10 ⁻³ min ⁻¹)
120	4,0653	881,1254	3,0641	42,8540	-	-	4,0820	60,2438	-	-	3,0265	26,9639	3,6343	93,2701
122,5	3,4518	549,8250	2,5013	23,8265	3,8141	268,0840	3,1816	21,8915	2,5851	7,7384	2,4014	15,2670	3,1295	75,4372
125	2,8578	314,5679	2,1498	18,4765	2,7589	55,5731	2,5756	11,5640	2,6507	17,5052	2,0025	11,4753	2,7759	69,5955
127,5	2,2752	158,3963	1,8858	15,9538	2,6708	66,8599	2,2647	10,0684	2,3914	19,6151	1,6422	8,4089	2,4933	66,4002
130	1,7571	80,0219	1,6872	15,3298	2,1552	32,9701	2,1351	12,1679	2,3055	29,8206	1,3549	6,8339	2,5084	107,9426
132,5	1,3747	49,4321	1,5815	17,4563	1,8635	25,1008	2,1238	18,6044	2,2809	48,8034	1,1864	6,9894	2,2327	84,0759
135	1,1878	44,0269	1,5404	22,4502	1,6991	25,1259	2,1878	33,3881	2,2693	77,3623	1,1151	8,7758	2,0349	91,3410
137,5	-	-	1,5462	31,6488	1,6316	31,0469	2,2682	61,7001	2,2794	122,3520	1,1066	12,6366	1,8867	95,8611
140	-	-	1,4209	30,9849	1,6126	41,9132	2,3157	104,2300	2,2536	168,6963	1,2117	23,4671	1,7700	108,2020
142,5	-	-	1,5582	59,8834	1,6509	64,3991	2,3485	168,0901	2,2310	231,4121	1,1631	28,3634	-	-
145	-	-	1,5294	71,9161	1,4465	46,6886	2,3604	251,9423	-	-	-	-	-	-
147,5	-	-	-	-	1,4477	65,6541	-	-	-	-	-	-	-	-

4.4.4. Cinética de cristalização não isotérmica – Teoria de Mo

Visando um maior entendimento do comportamento de cristalização do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN a teoria de Mo (Liu et al., 1997-A e 1997-B) foi empregada no estudo da cinética de cristalização não isotérmica a frio.

A teoria de Mo foi desenvolvida combinando conceitos presentes nas teorias de Avrami (Equação 31) e de Ozawa (Equação 37). A equação de Mo apresenta a forma descrita na Equação 41:

$$\text{Log } \varphi = \text{Log } F_{(T)} - a \text{ Log } t \quad \text{Equação 41}$$

onde: φ é a taxa de aquecimento/resfriamento da cristalização não isotérmica;

$$F_{(T)} = \left[\frac{K_{(T)}}{K} \right]^{1/m} \text{ e está relacionado com a velocidade de cristalização;}$$

$$a = \frac{n}{m} \text{ corresponde à razão entre o expoente de Avrami e o expoente de Ozawa.}$$

Os parâmetros de Mo ($F_{(T)}$ e a) podem ser estimados para um dado grau de cristalinidade (X_t) através da reta obtida a partir do gráfico de $\text{Log } \varphi$ versus $\text{Log } t$, com $-a$ sendo a inclinação e $\text{Log } F_{(T)}$ o intercepto da reta.

Considerando que durante o processo de cristalização não isotérmico a relação entre o tempo de cristalização e a temperatura de cristalização é dada por:

$$t = \frac{|T_0 - T|}{\varphi} \quad \text{Equação 39}$$

onde: T é a temperatura no tempo t ;

T_0 é a temperatura no início da cristalização ($t = 0$);

φ é a taxa de aquecimento.

Como o grau de cristalinidade está relacionado com a taxa de aquecimento (φ) e com o tempo de cristalização (ou temperatura), a relação entre a taxa de aquecimento e o tempo t pode ser construída para um dado grau de cristalinidade (X_t) como ilustrado na Figura 77.

As curvas para o desenvolvimento da cristalinidade com o tempo (X_t) em diferentes taxas de aquecimento foram obtidas a partir dos dados das exotermas de DSC ilustradas na Figura 53 e no Anexo VII, e usando a Equação 39 na conversão dos valores do eixo de temperatura horizontal da Figura 68.

A Figura 77 apresenta as curvas de X_t ,²⁵ em diferentes taxas para o PET e para as blendas PET99PS01 e PET99SAN01. Pode-se observar na Figura 77 que todas as composições apresentam curvas sigmoidais para as diferentes taxas de aquecimento, seguindo a mesma tendência da cristalização isotérmica (Figura 37). Observa-se também que quanto mais alta a taxa de aquecimento menos tempo se tem para o processo de cristalização, ou seja, menos tempo se tem para que os processos de nucleação e crescimento cristalino ocorram, o que explica uma diminuição da cristalinidade das amostras em altas taxas de aquecimento, este comportamento concorda com os dados mostrados na Figura 64 e na Figura 67. Verifica-se ainda que em baixas taxas tem-se uma maior curvatura na parte superior das curvas de X_t , como resultado de um crescimento esferulítico dificultado. Comportamento similar foi previamente observado no PETI, no PPDO, no PEG, no PET, no PBT, no PMT, nas blendas PET/Phenoxi (Xiao et al., 2002; Supaphol et al., 2003; Gao et al., 2005; Zheng et al., 2005; Run et al., 2006).

A partir dos dados da Figura 77 o parâmetro $t'_{0.5}$,²⁶ ou seja, o tempo necessário para que se atinja 50% de cristalinidade numa dada condição experimental foi determinado e os resultados obtidos estão ilustrados graficamente na Figura 78. Pode-se observar que $t'_{0.5}$ diminuiu exponencialmente com as taxas de aquecimento nas três composições ilustradas. As blendas apresentaram tempos mais elevados em todas as taxas de aquecimento, já que a presença do PS ou do SAN retardam a cristalização não isotérmica do PET da mesma forma como observado em condições isotérmicas (Figura 40).

²⁵ O Anexo X mostra as curvas para o desenvolvimento da cristalinidade com o tempo (X_t) para a cristalização não isotérmica a frio das demais composições estudadas neste trabalho.

²⁶ O Anexo XII mostra as curvas para a influência das taxas de aquecimento no parâmetro $t'_{0.5}$ das demais composições estudadas neste trabalho.

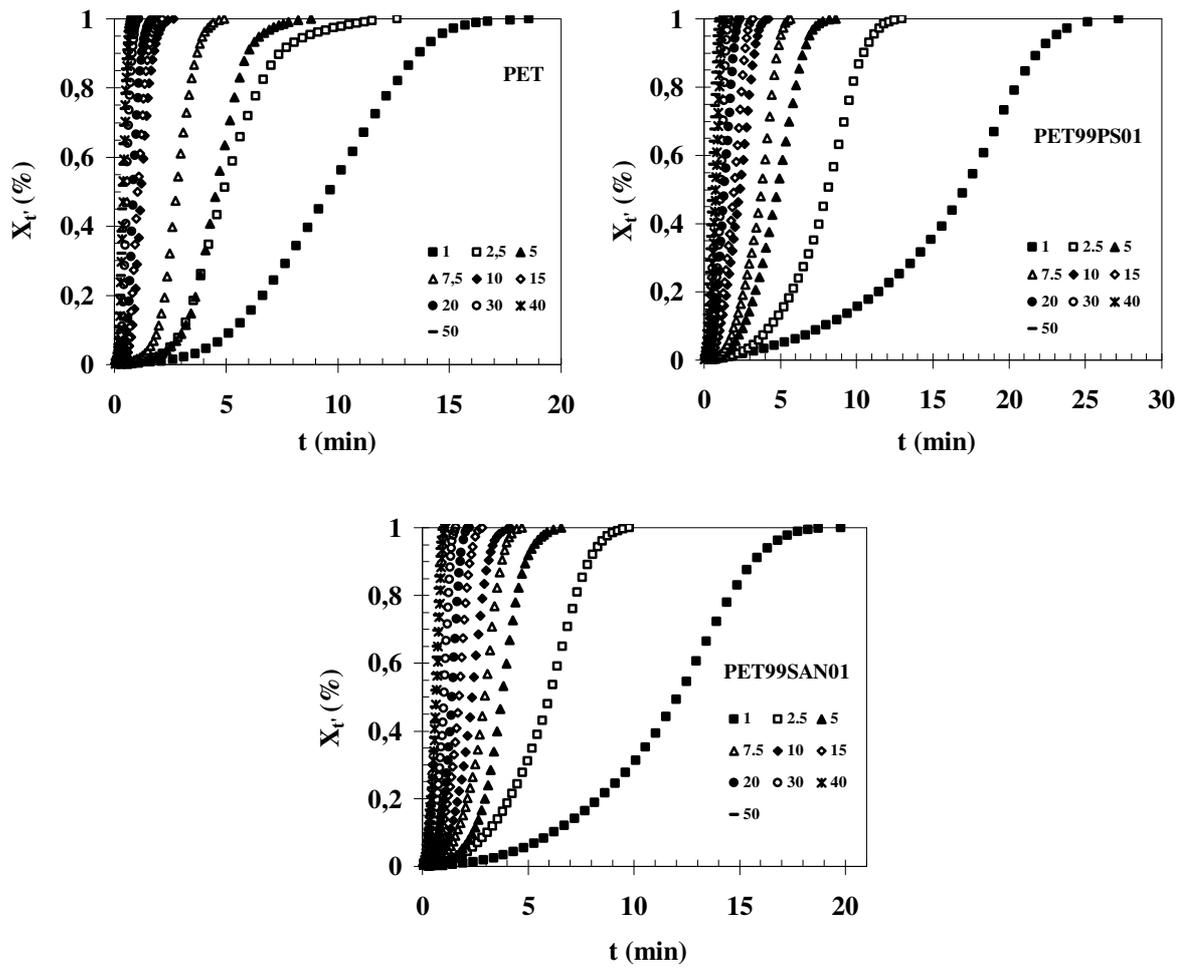


Figura 77: Desenvolvimento da cristalinidade com o tempo para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 (taxas de aquecimento indicadas).

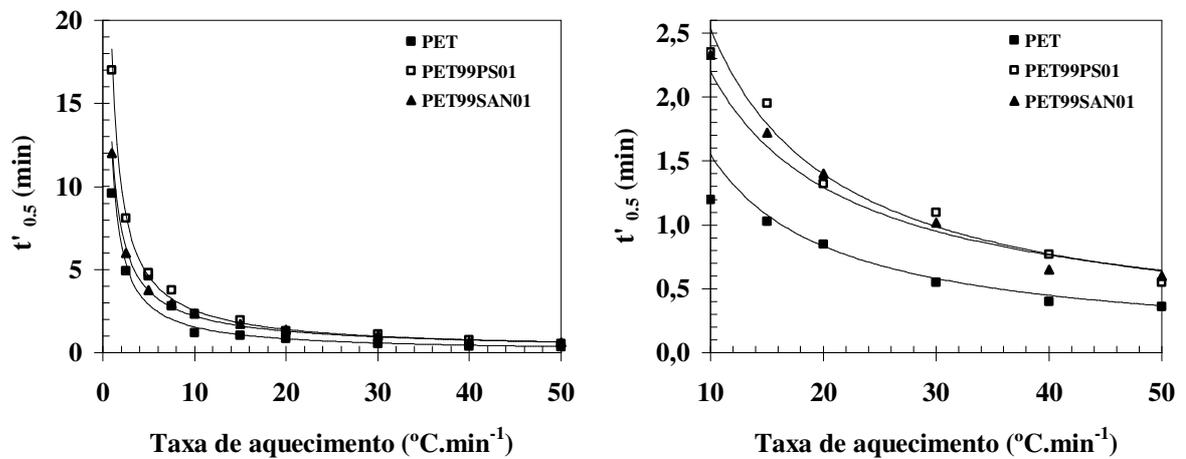


Figura 78: Efeito da taxa de aquecimento no parâmetro $t'_{0.5}$ do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01. O gráfico situado no lado direito corresponde a uma ampliação do gráfico situado no lado esquerdo.

A taxa de cristalização não isotérmica, C_T , foi calculada como sendo o inverso de $t'_{0.5}$ e a Figura 79 mostra o efeito das taxas de aquecimento na C_T ²⁷ para o PET e para as blendas PET99PS01 e PET99SAN01. Pode-se observar que nas três composições C_T aumentou linearmente com a taxa de aquecimento, entretanto o PET apresentou um comportamento de cristalização mais acelerado em relação as blendas, seguindo a mesma tendência observada para condições isotérmicas (Figura 43). Esses resultados concordam com as exotermas de DSC ilustradas na Figura 54 e com as e curvas em “S” mostradas na Figura 68.

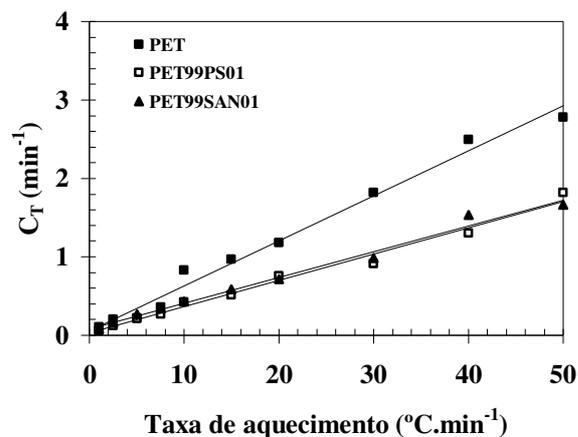


Figura 79: Efeito da taxa de aquecimento na taxa de cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.

A Figura 80 apresenta as curvas do $\text{Log} [-\text{Ln} (1-X_t)]$ ²⁸ versus $\text{Log} t$ obtidas em diferentes taxas de aquecimento durante a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01. Observa-se que todas as curvas são divididas em duas seções, isto significa dizer que a cristalização ocorre em dois estágios, cristalização primária e cristalização secundária, seguindo a mesma tendência observada através das curvas de Avrami (Figura 44) durante a cristalização isotérmica. Comportamento semelhante foi observado no PEDEK_mK (Liu et al., 1998), no Nylon 11 (Liu et al., 1998), no PEKEKK (Qiu et al., 2000), no P3ODT (Qiao et al., 2000), no PGBG4 (Botines et al., 2003), no PTT (Xue et al., 2004), nas blendas PBS/PVP (Qiu et al., 2006).

Na Figura 80 verifica-se também que quanto mais elevada é a taxa de aquecimento empregada menor é o intervalo no qual ocorre a cristalização secundária, o que concorda com

²⁷ O Anexo XIII mostra as curvas para a influência das taxas de aquecimento na taxa de cristalização não isotérmica a frio (C_T) das demais composições estudadas neste trabalho.

²⁸ O Anexo XIV mostra as curvas do $\text{Log} [-\text{Ln} (1-X_t)]$ versus $\text{Log} t$ para a cristalização não isotérmica a frio das demais composições estudadas neste trabalho.

a diminuição da curvatura das curvas para X_t' quando taxas de aquecimento mais elevadas são empregadas (Figura 77). Comportamento similar foi observado por Cebe (1988), Papageorgiou et al. (2001), Lui et al. (2003), Bhattarai et al. (2003) e Kim et al (2003), para o PEEK, PBN, Nylon 1212, PEG e PPDO, e compósitos de PEN com nano-partículas de sílica, respectivamente.

A abordagem de Mo foi utilizada na determinação dos parâmetros cinéticos apenas do primeiro estágio da cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN. Piorkowska et al. (2006) e Lorenzo et al. (2007) observaram que erros podem ser gerados quando os parâmetros cinéticos da cristalização são determinados considerando os dois estágios da cristalização.

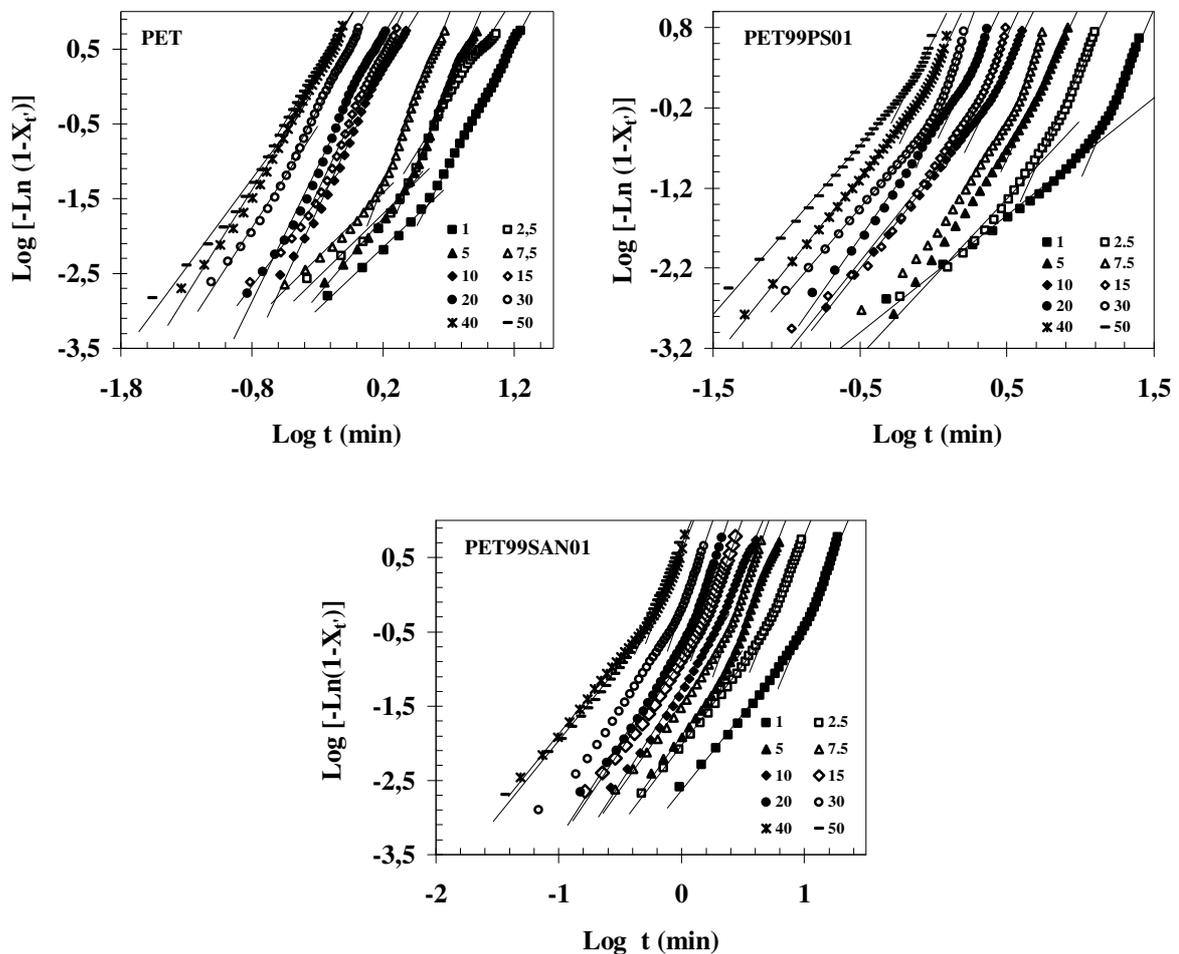


Figura 80: Curvas do $\text{Log} [-\text{Ln}(1-X_t)]$ versus $\text{Log } t$ para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 (taxas de aquecimento indicadas).

A partir das curvas ilustradas na Figura 80 os parâmetros, n' e $K'_{(T)}$, da cristalização não isotérmica foram calculados para um grau de conversão (X_t) de 10% e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 14. Nos resultados obtidos para n' e $K'_{(T)}$, as taxas de aquecimento de 1°C/min e 2.5°C/min não foram usadas, pois como ilustrado na Figura 77 essas taxas apresentam grande desvio de linearidade no início da cristalização.

O expoente n' apresentou valores próximos a 2 tanto para o PET quanto para as blendas, este valor está associado a um crescimento em forma de disco gerado por nucleação heterogênea. Os valores de n' obtidos para a cristalização não isotérmica foram similares aos obtidos para a cristalização isotérmica em todas as composições estudadas. Xiao et al. (2002) e Gao et al. (2005) empregaram as teorias de Avrami e de Ozawa no estudo da cinética de cristalização não isotérmica a partir do “melt” do PET e valores de n' entre 2 e 3 foram obtidos.

A Figura 81 apresenta a influência das taxas de aquecimento na constante de velocidade $K'_{(T)}$ ²⁹. Verifica-se um aumento de $K'_{(T)}$ em todas as composições no sentido da taxa crescente. Observa-se também que em todas as taxas empregadas a constante $K'_{(T)}$ apresentou valores inferiores para as blendas seguindo a mesma tendência da cristalização isotérmica. Liu et al. (1998), Xue et al. (2004) e Gao et al. (2005), Run et al. (2006) empregaram a teoria modificada de Avrami por Ozawa no estudo da cinética de cristalização não isotérmica a partir do “melt” no Nylon 11, no PTT, no PET e nas blendas PET/Fenóxi, no PMT, respectivamente. Em todos os casos foi observado um aumento na constante de velocidade $K'_{(T)}$ com o aumento da taxa de resfriamento, como resultado da diminuição do tempo de cristalização para taxas de resfriamento mais elevadas. Cebe et al. (1986) e Qiu et al. (2000) empregando a mesma teoria analisaram a cinética de cristalização não isotérmica do PEEK e do PEKEKK, respectivamente, a partir do estado vítreo e a partir do “melt”. Nos dois casos $K'_{(T)}$ aumentou com as taxas de aquecimento/resfriamento.

²⁹ O Anexo XV as curvas para a influência das taxas de aquecimento na constante de velocidade $K'_{(T)}$ para a cristalização não isotérmica a frio das demais composições estudadas neste trabalho.

Tabela 14: Parâmetros cinéticos para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN determinadas pelas equações Avrami-Ozawa. Parâmetros determinados para um grau de conversão (X_t) de 10%.

Taxa	PET			PET99PS01			PET85PS15			PET99SAN01			PET85SAN15		
	n'	$K'(T)$	r^2	n'	$K'(T)$	r^2	n'	$K'(T)$	r^2	n'	$K'(T)$	r^2	n'	$K'(T)$	r^2
5	2,25	6,65	0,983	2,63	8,67	0,999	2,35	15,84	0,997	2,35	12,68	0,992	2,05	38,18	0,991
7.5	2,01	19,57	0,966	2,32	18,25	0,981	2,16	24,82	0,985	2,24	33,24	0,996	2,22	39,99	0,989
10	3,26	202,00	0,991	2,26	86,18	0,999	2,06	55,16	0,996	2,44	51,10	0,993	2,20	68,67	0,995
15	2,67	233,20	0,962	2,15	91,50	0,978	2,31	173,3	0,991	2,29	115,00	0,992	2,51	266,20	0,997
20	3,10	525,30	0,987	2,40	240,70	0,993	2,08	299,5	0,992	2,43	170,60	0,993	2,17	303,70	0,990
30	2,59	1502,50	0,988	2,10	394,00	0,999	2,07	630,00	0,998	2,32	437,40	0,987	2,11	471,80	0,982
40	2,48	3299,90	0,986	2,19	999,80	0,999	1,97	1036,30	0,998	2,05	1488,00	0,998	2,10	1020,00	0,997
50	2,19	2817,70	0,980	1,97	1797,20	0,998	2,00	2285,60	0,999	1,91	924,70	0,995	1,80	791,40	0,998

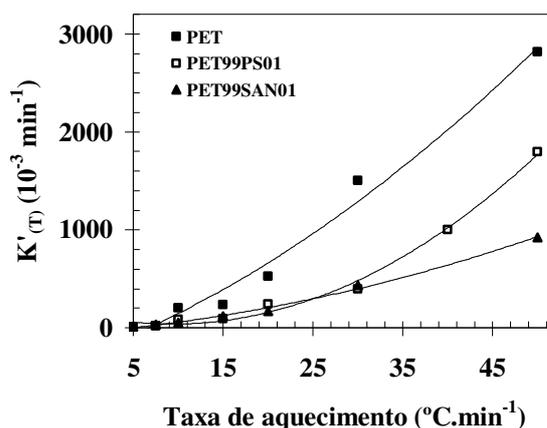


Figura 81: Efeito das taxas de aquecimento na constante de velocidade $K'(T)$ para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01.

A Figura 82 apresenta as curvas do $\text{Log } t$ (min) versus Log Taxa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)³⁰ em diferentes graus de conversão para o PET e para as blendas PET99PS01 e PET99SAN01. A partir dos dados ilustrados na Figura 82 os parâmetros de M_0 , a e $F(T)$ ³¹, foram determinados e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 15 e na Figura 83.

O parâmetro de M_0 a apresentou valores próximo a 1 para todas as composições analisadas. Foi observada um pequeno aumento de a com o aumento do grau de conversão.

³⁰ O Anexo XVI mostra as curvas do $\text{Log da taxa } (\phi)$ versus $\text{Log } t$ para a cristalização não isotérmica a frio para as demais composições estudadas neste trabalho.

³¹ O Anexo XVII mostra as curvas para a variação de $F(T)$ com o grau de conversão para as demais composições estudadas neste trabalho.

Como mencionado, o parâmetro a representa a razão entre o expoente de Avrami (n) e o expoente de Ozawa (m). Como durante o estudo cinético da cristalização não isotérmica através da teoria de Ozawa foi verificado que m apresentou uma diminuição com a temperatura de cristalização (que está relacionada com o grau de conversão) isto explica o aumento de a com o grau de conversão.

A constante de velocidade $F_{(T)}$ aumentou com o grau de conversão em todas as composições estudadas como mostrado na Figura 83. O aumento de $F_{(T)}$ com o grau de conversão indica que para uma dada unidade de tempo da cristalização uma maior velocidade de aquecimento deve ser usada para que consiga um maior grau de cristalinidade (conversão).

A constante $F_{(T)}$ também pode ser considerada como um parâmetro da taxa de cristalização não isotérmica dos sistemas poliméricos em estudo. Valores mais baixos para $F_{(T)}$ indicam que a cristalização não isotérmica procedeu de forma mais acelerada (Huang et al., 2006). Como mostrado na Figura 83 e na Tabela 15 verifica-se que as blendas PET/PS e PET/SAN apresentaram valores mais elevados para $F_{(T)}$ do que o PET para todos os X_t analisados, isto significa dizer que as blendas apresentaram uma velocidade de cristalização mais lenta do que o PET, seguindo a mesma tendência da cristalização em condições isotérmicas (ver Figura 42 e Figura 43).

A teoria de Mo vem sendo bastante utilizada por diversos grupos de pesquisa no estudo da cinética de cristalização não isotérmica de diferentes sistemas poliméricos como é o caso do PEEKK (Liu et al., 1997), do Nylon 11 (Liu et al., 1998), do PEDEKMK (Liu et al., 1998), do P3DDT e do P3ODT (Qiao et al., 2000), do PEKEKK (Qiu et al., 2000), do PET e dos copolímeros PETI (Xiao et al., 2002), do Nylon 1212 (Liu et al., 2003; Ren et al., 2004), do LDPE e das blendas BMDPE/LDPE (Gao et al., 2004), do PTT (Xue et al., 2004), das blendas PET/Fenóxi (Gao et al., 2005), do PPDO, do PEG (Zheng et al., 2005), das blendas PTT/PEN (Run et al., 2006). Em todos os exemplos citados um aumento da constante $F_{(T)}$ com o grau de conversão foi observado independentemente da cristalização não isotérmica ocorrer a partir do estado vítreo ou a partir do “melt”.

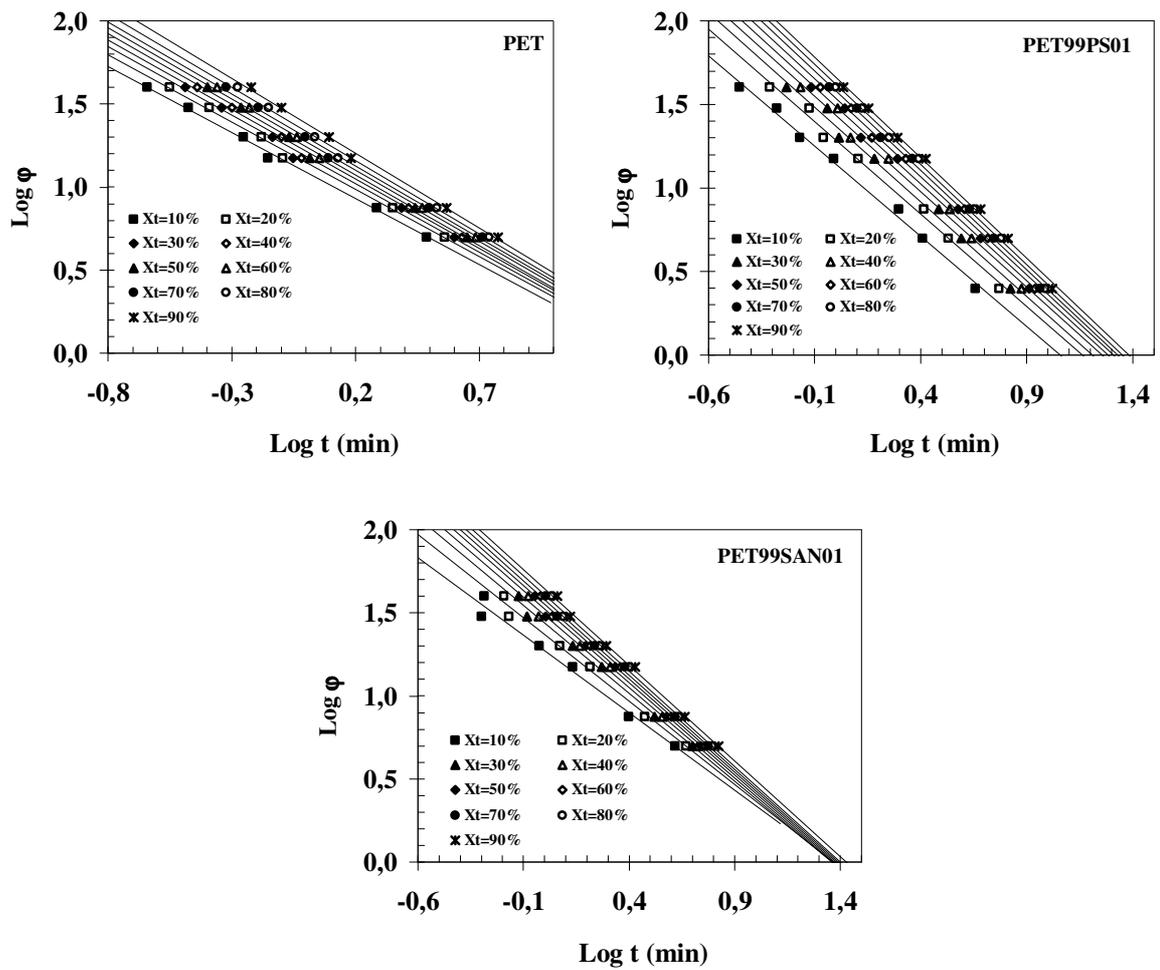


Figura 82: Curvas do Log da taxa versus Log t para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 em diferentes faixas de cristalinidade (faixas de cristalinidade indicadas).

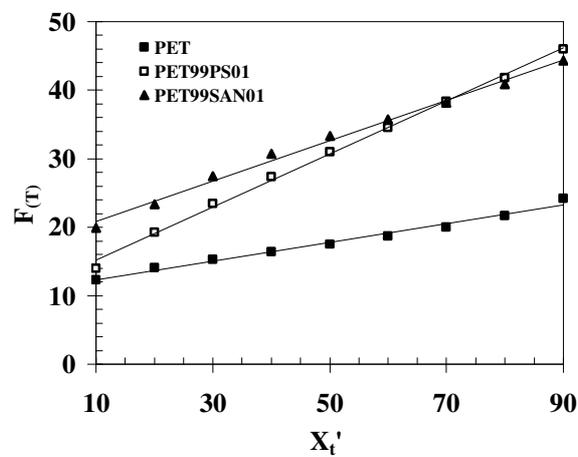


Figura 83: Variação de $F(T)$ com o grau de conversão para o PET e para as blendas PET99PS01 e PET99SAN01.

Tabela 15: Parâmetros do Mo em diferentes graus de cristalinidade para cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN.

X_T (%)	PET		PET99PS01		PET85PS15		PET99SAN01		PET85SAN15	
	a	$F_{(T)}$	a	$F_{(T)}$	a	$F_{(T)}$	a	$F_{(T)}$	a	$F_{(T)}$
10	0,7956	12,28	1,0797	13,97	1,1160	14,17	0,9342	19,93	0,9383	13,18
20	0,8096	14,06	1,1069	19,27	1,1218	19,31	1,0027	23,33	0,9682	16,42
30	0,8248	15,30	1,1333	23,48	1,1210	23,64	1,0571	27,45	0,9825	19,20
40	0,8381	16,43	1,1459	27,41	1,1236	27,59	1,0874	30,69	0,9899	21,73
50	0,8506	17,47	1,1594	30,97	1,0989	29,55	1,1089	33,34	0,9944	24,14
60	0,8570	18,71	1,1763	34,58	1,1488	35,24	1,1241	35,75	1,0184	27,08
70	0,8664	20,05	1,1934	38,36	1,6620	39,35	1,1353	38,14	1,0428	30,18
80	0,8818	21,71	1,1996	41,83	1,1830	43,71	1,1481	40,90	1,0743	33,96
90	0,9003	24,20	1,2031	46,02	1,2062	49,75	1,1511	44,29	1,1075	38,84

A teoria de Mo foi capaz de descrever com sucesso a cinética de cristalização não isotérmica do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN, ao contrário do observado com a teoria de Ozawa, onde se verificou um comportamento anômalo na constante de velocidade $K_{(T)}$ (Figura 74). Na teoria de Ozawa a análise cinética é realizada em diferentes intervalos de temperatura (Figura 72) e os parâmetros de Ozawa são determinados em diferentes estágios de cristalinidade. Em alguns casos umas amostras estão no início do processo de cristalização enquanto que outras estão no final da cristalização tendo-se assim uma grande heterogeneidade do estado físico das amostras analisadas. A grande vantagem em se utilizar a teoria de Mo é que ela possibilita a análise dos dados cinéticos em intervalos iguais de cristalinidades, como ilustrado na Figura 84.

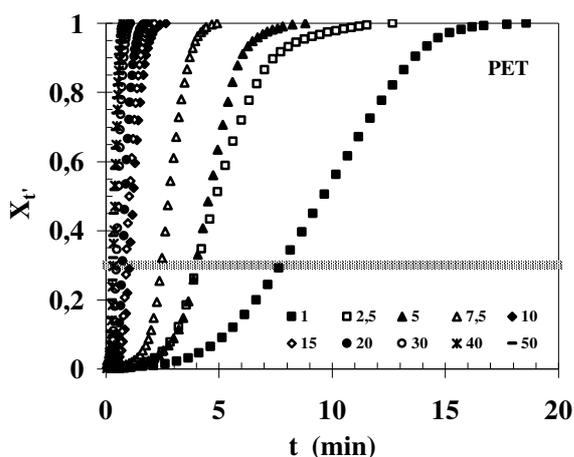


Figura 84: Curvas para o desenvolvimento da cristalinidade com o tempo para o PET obtidas em diferentes taxas de aquecimento (taxas indicadas). Reta horizontal ilustra faixa de cristalinidade para a análise cinética de acordo com a teoria de Mo.

4.4.5. Energia de ativação para a cristalização não isotérmica

A energia de ativação para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 foi determinada utilizando dois diferentes procedimentos: plotando as curvas de Arrhenius de forma similar à cristalização isotérmica (Figura 46) e utilizando-se a teoria de Kissinger (1956). A Figura 85 ilustra os gráficos para determinação da energia de ativação do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 de acordo com as curvas de Arrhenius³² e a Figura 86 de acordo com a teoria de Kissinger³³. A Tabela 16 apresenta os resultados para a energia de ativação obtida pelos dois procedimentos.

O valor obtido para a energia de ativação da cristalização primária do PET de acordo com as curvas de Arrhenius foi 117,90 kJ/mol e a energia de ativação para cristalização do PET obtidas para diferentes taxas de aquecimento de acordo com a teoria de Kissinger foi 95,90 kJ/mol. Diferentes valores de energia de ativação para o PET cristalizado não isotermicamente podem ser encontrados na literatura. Sun et al. (1984) obtiveram valores da energia de ativação para cristalização a partir do estado amorfo entre 58,5 e 246,6 kJ/mol para o PET com diferentes níveis de orientação. Varma et al. (1998) obtiveram valores entre 80,38 e 316,52 kJ/mol para energia de ativação da cristalização não isotérmica a frio do PET orientado uniaxialmente, e valores entre 51,08 e 316,52 kJ/mol para o PET orientado biaxialmente. Itagaki et al. (1999) obtiveram uma energia de ativação de 120 kJ/mol para cristalização a partir do estado vítreo. Zhang et al. (2003) obtiveram uma energia de ativação de 96,6 kJ/mol para o PET orientado e 109,68 kJ/mol para o PET isotrópico cristalizado a partir do estado vítreo.

A energia de ativação das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 calculadas de acordo com as curvas de Arrhenius apresentaram valores de 87,10 kJ/mol e 82,00 kJ/mol; respectivamente, e a energia de ativação das blendas calculadas de acordo com a teoria de Kissinger apresentaram valores de 73,13 kJ/mol e 66,34 kJ/mol, respectivamente.

A energia de ativação (ΔE) corresponde à energia necessária para o transporte dos segmentos moleculares até a superfície de cristalização, desta forma quanto maior for a dificuldade de cristalização destes segmentos maior deverá ser o valor da energia de ativação para o processo de cristalização. Como mostrado anteriormente a adição do PS e do SAN diminuem a cristalizabilidade do PET, ou seja, aumentam a dificuldade de cristalização do

³² O Anexo XVIII mostra curvas de Arrhenius para a determinação da energia de ativação (ΔE) da cristalização não isotérmica a frio das demais composições estudadas neste trabalho.

³³ O Anexo XIX mostra as curvas para a determinação de ΔE segundo a abordagem de Kissinger para a cristalização não isotérmica a frio das demais composições estudadas neste trabalho.

PET e assim valores mais altos são esperados para a energia de ativação da cristalização nas blendas PET/PS e PET/SAN. Entretanto como sumarizado na Tabela 16 as blendas apresentaram valores mais baixos para ΔE em relação ao PET.

A energia de ativação da cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas com PS ou com SAN determinada plotando-se as curvas de Arrhenius foram obtidas a partir dos valores calculados para a constante de velocidade $K_{(T)}$ (Figura 74). Segundo Connor et al. (2001-A e 2001-B) a constante de velocidade só deve ser utilizada para sistemas que não apresentam variações no expoente m (expoente de Ozawa), ou seja, não apresentam variações no mecanismo de cristalização. Como previamente verificado tanto o PET como as blendas apresentaram uma diminuição no expoente de Ozawa, m , com o aumento da temperatura de cristalização (Figura 76). Isto pode ter contribuído para o comportamento observado na determinação da energia de ativação da cristalização não isotérmica.

Durante a determinação da constante $K_{(T)}$ de acordo com a teoria de Ozawa, diferentes taxas de aquecimento são utilizadas na construção dos gráficos (Figura 73), e dependendo das taxas consideradas os sistemas poliméricos analisados apresentam diferentes graus de conversão (Figura 72) o que também interfere na constante $K_{(T)}$ e assim interferem nos valores obtidos para a energia de ativação da cristalização não isotérmica a frio.

A energia de ativação da cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas com PS ou com SAN determinada pela teoria de Kissinger também apresentou valores inferiores para as blendas. Este comportamento pode estar relacionado com o fato que as blendas apresentando temperaturas de cristalização (T_c) mais elevadas, apresentam também valores menores para a relação $1/T_c$, o que pode contribuir para valores mais baixos para energia de ativação quando determinada pela teoria de Kissinger, através do gráfico de $\ln(\phi/T_c^2)$ versus $1/T_c$. Outra hipótese que pode estar contribuindo para os valores inferiores da energia de ativação observados nas blendas PET/PS e PET/SAN é que a variação da temperatura (T) para se atingir um determinado grau de conversão (X_t) sob diferentes taxas de aquecimento pode não apresentar uma variação monotônica com a taxa de aquecimento, o que pode também produzir resultados anômalos. Verifica-se então que a determinação da energia de ativação da cristalização de sistemas poliméricos sob condições não isotérmicas deve ser realizada com muita cautela, sendo necessário um conhecimento aprimorado das limitações experimentais e teóricas de cada uma das teorias empregadas durante a obtenção deste parâmetro.

Li et al. (1999) estudaram o comportamento de cristalização isotérmico do PET e dos copolímeros PET-co-PEI. Eles observaram que nas duas condições de cristalização a adição de

PEI dificultou a cristalização do PET e taxas de cristalização mais baixas foram obtidas para os copolímeros como também cristais menos perfeitos foram gerados nas amostras com PEI. A teoria de Kissinger foi utilizada para determinar a energia de ativação da cristalização não isotérmica em diferentes taxas de resfriamento do PET e dos copolímeros PET-co-PEI. Eles obtiveram um valor de 90,6 kJ/mol para o PET e para os copolímeros com 10 e 15% de PEI valores de 40,2 e de 49,6 kJ/mol, respectivamente foram obtidos para ΔE , entretanto nenhuma explicação foi dada para a obtenção de valores para a energia de ativação nos copolímeros.

Vyazovkin et al. (2006) utilizaram o método isoconversional para determinação da energia de ativação da cristalização a frio e da cristalização a partir do “melt” do PET. Eles verificaram que os valores da energia de ativação para a cristalização a frio do PET diminuiriam com o aumento do grau de conversão (aumento da temperatura), ou seja, quanto maior o valor de X_t (maior T) menor foi o valor determinado para ΔE . Para a cristalização a partir do “melt”, os valores obtidos para ΔE aumentaram com o grau de conversão (diminuição da temperatura). Comportamento similar foi observado por Supaphol et al. (2004) e por Run et al. (2006) na determinação da energia de ativação do PTT e das blendas PTT/PEN, respectivamente.

Huang et al. (2006) utilizaram o método de Friedman (1964) para determinar a energia de ativação da cristalização do PVAc durante a cristalização a partir do “melt”. O método mostrou-se falho, já que desvio de linearidade foi verificado nas curvas de $\ln(dX_t/dt)$ versus $1/T$ nos diferentes graus de conversão investigados. Os autores explicaram que o comportamento observado pode estar relacionado com o fato que a variação da temperatura (T) para se atingir um determinado grau de conversão (X_t) sob diferentes taxas de resfriamento pode não apresentar uma variação monotônica com a taxa de resfriamento.

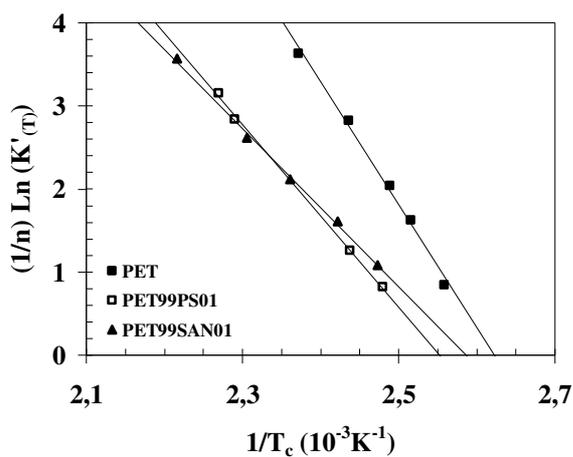


Figura 85: Curvas para determinação da energia de ativação da cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01, segundo abordagem de Arrhenius.

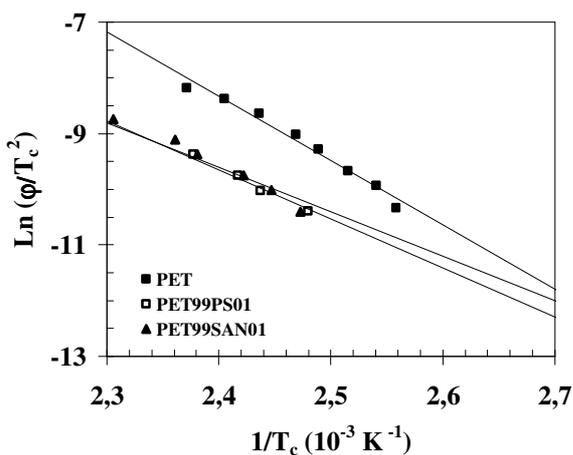


Figura 86: Curvas para determinação da energia de ativação da cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01, segundo abordagem de Kissinger.

Tabela 16: Energia de ativação para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01, calculada de acordo com as abordagens de Arrhenius e Kissinger, respectivamente.

PET		PET99PS01				PET99SAN01					
ΔE^1	$r_{\Delta E^1}^2$	ΔE^2	$r_{\Delta E^2}^2$	ΔE^1	$r_{\Delta E^1}^2$	ΔE^2	$r_{\Delta E^2}^2$	ΔE^1	$r_{\Delta E^1}^2$	ΔE^2	$r_{\Delta E^2}^2$
117,90	0,984	95,90	0,9782	87,10	0,9988	73,13	0,9937	82,00	0,9684	66,34	0,9658

ΔE^1 : Energia de ativação determinada de acordo com o modelo de Arrhenius.

ΔE^2 : Energia de ativação determinada de acordo com o modelo de Kissinger.

4.5. Estudo dos picos duplos

Esta seção apresenta uma discussão sobre o desenvolvimento de múltiplos picos na região de fusão como também na região de cristalização, visualizados durante análises de DSC. Inicialmente aborda as hipóteses encontradas na literatura para a origem de múltiplos picos endotérmicos e então para a origem de múltiplos picos exotérmicos. Esta seção mostra e discute o desenvolvimento de picos duplos observados nas curvas de DSC durante cristalização dinâmica das blendas PET/PS e PET/SAN, com algumas hipóteses sugeridas para o esclarecimento de sua origem. O Anexo XX apresenta uma maior descrição a respeito de múltiplas endotermas e múltiplas exotermas.

4.5.1. Formação de múltiplos picos na região de fusão

A ocorrência de múltiplas endotermas na região de fusão tem sido observada em homopolímeros, copolímeros, como também em blendas poliméricas. Polímeros semicristalinos como PP (Rabello et al., 1997; Bogoeva-Gaceva et al., 1998), s PP (Supaphol et al., 2001), PET (Wakelyn et al., 1966; Roberts, 1969; Fakirov et al., 1977; Groeninckx et al., 1980; Wang et al., 1999; Tan et al., 2000; Lu et al., 2001; Kong et al., 2003; Minakov et al., 2004), s PS (Woo et al., 1999; Wu et al., 2004), i PS (Liu, et al., 2000; Liu et al., 2001; Liu, 2003; Wu et al., 2004), Nylon1212 (Liu et al., 2003), PK99 (Blundell et al., 1992), PTT (Apiwanthanakorn et al., 2004; Srimoanon et al., 2004), Poli (isopreno) (Lovering et al., 1969), PEEK (Blundell et al., 1983; Blundell, 1987; Basset et al., 1988; Hsiao et al., 1993), PEN (Kampert et al., 2001; Lee et al., 2003), PBN (Papageorgiou et al., 1999; Papageorgiou et al., 2001); copolímeros como PET^tBI (Kint et al., 2002), PET-_{co}-CT (Avila-Orta et al., 2003), PEBN (Papageorgiou et al., 1999), compósitos como PET/MMS (Run et al., 2005) e blendas poliméricas como é caso de PET/PEI (Chen et al., 1996), PET/PEN (Shi et al., 2001), s PS/ a PS (Chiu et al., 2002), PET/PS (Ju et al., 2000), PET/LCP (Liang et al., 1997), PEO/PES (Dreezen et al., 1999), PET/PC (Molinuevo et al., 1998), PCL/Phenoxi/SAN (Vanneste et al., 1997), PCL/CPE (Defieuw et al., 1989-A), PCL/SMA (Defieuw et al., 1989-B), P(HBHV)/PVAc (Hwang et al., 1998), BMDPE/LDPE (Gao et al., 2004), PS/PA6 (Tol et al.,

2005), PPE/PS/PA6 (Tol et al., 2005), PPE/PA6 (Tol et al., 2005), PP/borracha termoplástica (Ghijssels et al., 1982) têm apresentado diferentes comportamentos térmicos na região de fusão.

O aparecimento de diferentes picos na região de fusão em polímeros semicristalinos previamente cristalizados tem sido explicado como um resultado das seguintes hipóteses:

1. Presença de duas (ou mais) modificações cristalinas (polimorfismo) (Lovering et al., 1969; Roberts, 1969; Dreezen et al., 1999; Woo et al., 1999; Chiu et al., 2002; Chin et al., 2004);
2. Presença de populações de lamelas cristalinas com estabilidades diferentes (Hsiao et al., 1993; Papageorgiou et al., 1999; Wang et al., 1999; Tan et al., 2000; Liu et al., 2000; Liu et al., 2001; Lu et al., 2001; Kint et al., 2002; Avila-Orta et al., 2003; Lee et al., 2003; Liu, 2003; Apiwanthanakorn et al., 2004; Srimoan et al., 2004).
3. Processo simultâneo de fusão, recristalização e re-fusão de lamelas formadas inicialmente nas condições de cristalização (Fakirov et al., 1977; Groeninckx et al., 1980; Blundell et al., 1983; Blundell, 1987; Chen et al., 1996; Hwang et al., 1998; Molinuevo et al., 1998; Dreezen et al., 1999; Papageorgiou et al., 1999; Wang et al., 1999; Liu et al., 2001; Lu et al., 2001; Shi et al., 2001; Chiu et al., 2002; Avila-Orta et al., 2003; Lee et al., 2003; Liu, 2003; Apiwanthanakorn et al., 2004; Minakov et al., 2004; Srimoan et al., 2004).

Entre as hipóteses citadas acima os processos simultâneos de fusão-recristalização-re-fusão e a presença de diferentes populações de lamelas são os mais citados como causa dos diferentes picos de fusão em polímeros semicristalinos.

4.5.2. Formação de múltiplos picos na região de cristalização

A ocorrência de múltiplas exotermas na região de cristalização é verificada com uma frequência menor em relação a múltiplas endotermas na região de fusão. Polímeros semicristalinos como PET (Pingping et al., 1997; Pingping et al., 1999; Pingping et al., 2000, Zhang et al., 2004), PES (Qiu et al., 2003), copolímeros como PEBN (Papageorgiou et al., 2001) e blendas poliméricas como PET/LCP (Vectra A900) (Liang et al., 1997), PP/PC (Li et al., 2002), PA6/Poliiolefinas (Psarski et al., 2000), PP/EPDM (Pukanszky et al., 1989), PE/POM (Klemmer et al., 1984), PVDF/PA6 (Frensch et al., 1989), PHB/PEO (Avella et al., 1993), PP/borracha termoplástica (Ghijssels et al., 1982), PP/EPDM (Pukanszky et al., 1989);

PVDF/PBT (Frensch et al., 1989), Nylon6/PP e Nylon6/PE (Psarki et al., 2000), LDPE/PS (Baitoul et al., 1981), POM/(PS/PPE) (Everaert et al., 2000), LLDPE/ α PP (Morales et al., 1995), PS/ α PP (Santana et al., 1994), BMDPE/LDPE (Gao et al., 2004), PS/PA6, (PPE/PS)/PA6 e PPE/PA6 (Tol et al., 2005) têm apresentado diferentes comportamentos térmicos na região de cristalização.

A origem dessas exotermas em polímeros semicristalinos tem sido explicada como resultado das seguintes hipóteses:

1. Existência de dois tipos de regiões amorfas: região amorfa interlamelar com alguma ordem e uma região completamente amorfa entre os esferulitos (Pingping et al., 1997; Pingping et al., 1999; Pingping et al., 2000);
2. Diferentes processos de cristalização: cristalização primária e cristalização secundária (Papageorgiou et al., 2001);
3. Diferentes modos de nucleação: nucleação homogênea e nucleação heterogênea (Chun et al., 1999; Li et al., 2002);
4. Diferentes geometrias cristalinas (Zhang et al., 2003; Zhang et al., 2004);
5. Co-cristalização e cristalização fracionada em sistemas que apresentam separação de fases (Gao et al., 2004).

4.5.3. Formação de picos duplos na região de cristalização a frio das blendas PET/PS e PET/SAN

A Figura 87 mostra uma curva de DSC da blenda PET99PS01 submetida ao seguinte tratamento térmico: aquecimento da temperatura ambiente até 270°C numa taxa de 10°C/min, mantida a 270°C por 5 minutos e então resfriada até 100°C sem controle na taxa de resfriamento³⁴. A Figura 88 mostra uma curva de DSC da blenda PET99SAN01 submetida a tratamento térmico idêntico ao da blenda PET99PS01 mostrada na Figura 87. Nestas curvas de DSC inicialmente observa-se a T_g do PET (~ 70°C), em seguida um pico duplo (110-150°C) correspondente a cristalização a frio do PET, no intervalo entre 215-265°C um pico endotérmico correspondente a fusão da fase cristalina PET. Seguindo o ensaio observa-se um pico exotérmico referente a cristalização a partir do estado fundido do PET. Nestas curvas de DSC um comportamento muito interessante originário da cristalização do PET é verificado,

³⁴ Por limitação no equipamento utilizado.

enquanto que a cristalização a partir do estado vítreo é visualizada nas curvas de DSC através da formação de picos duplos; na cristalização a partir do estado fundido apenas um pico exotérmico é observado.

Como mencionado de acordo com os dados encontrados na literatura, a ocorrência de múltiplas exotermas na região de cristalização podem ser originadas por diferentes mecanismos: diferentes regiões amorfas, diferentes processos de cristalização, diferentes modos de nucleação, diferentes geometrias cristalinas e cristalização fracionada.

No presente trabalho, baseando-se nos resultados previamente mostrados para a cristalização isotérmica como também para a cristalização dinâmica das blendas PET/PS e PET/SAN, sabe-se que:

- A adição do PS ou do SAN ao PET retarda todo o processo de cristalização a frio do PET (Figura 36 e Figura 54), pois representam imperfeições moleculares que perturbam a capacidade de ordenação cristalina do PET, ou seja, diminuem a cristalizabilidade do PET;
- Por meio do estudo da cinética de cristalização verifica-se que as curvas de Avrami (Figura 44) e de Mo (Figura 80) das blendas PET/PS e PET/SAN apresentam desvios de linearidade devido a uma cristalização em dois estágios, ou seja, cristalização primária e cristalização secundária;
- Através dos conceitos de termodinâmica das soluções é sabido que cada polímero apresenta algum nível de solubilidade em um outro, porém, na maioria dos casos a magnitude deste valor é muito baixa. Desta forma, algumas moléculas amorfas de PS ou de SAN podem estar solúveis na fase amorfa do PET.
 - Como o limite de solubilidade das misturas poliméricas PET/PS e PET/SAN deve ser baixo, isto explica a pouca influência de maiores concentrações de PS ou de SAN na cristalização do PET, ou seja, após ser atingido o limite de solubilidade as demais moléculas presentes segregam para regiões fora da zona de cristalização e deixam de interferir na cristalizabilidade do PET.

Assim, é sugerido que a formação de duplos picos na região de cristalização a frio das blendas PET/PS e PET/SAN esteja relacionada com os seguintes mecanismos: diferentes modos de cristalização (cristalização primária e secundária) e solubilidade parcial de moléculas amorfas de PS ou de SAN na fase PET.

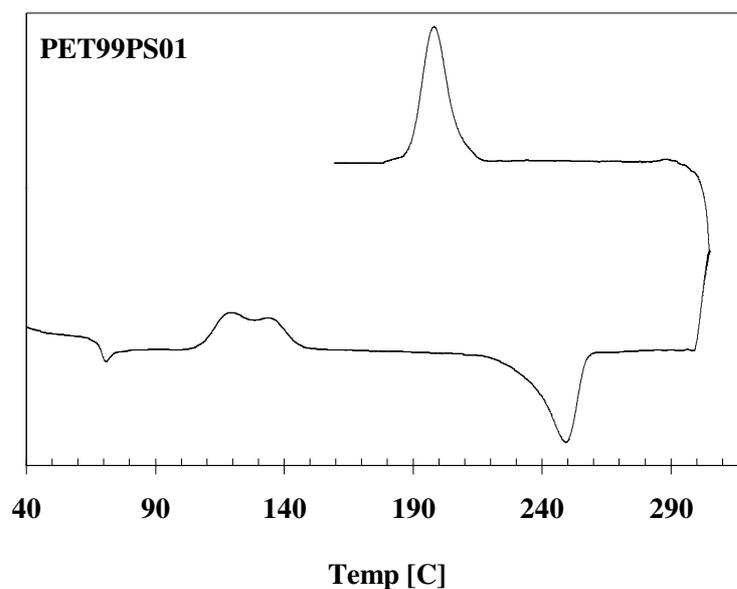


Figura 87: Curva de DSC da blenda PET99PS01 submetida ao processo de cristalização não isotérmica a frio e cristalização a partir do melt.

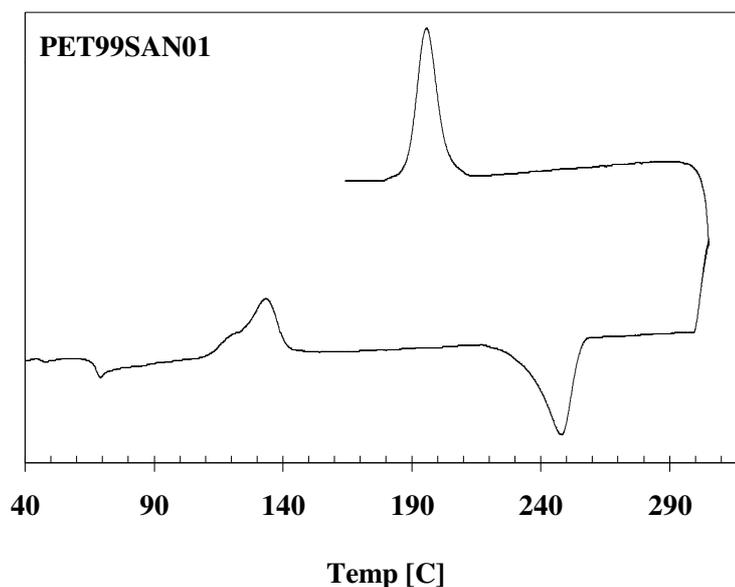


Figura 88: Curva de DSC da blenda PET99SAN01 submetida ao processo de cristalização não isotérmica a frio e cristalização a partir do melt.

Um esquema para o que provavelmente ocorra durante o tratamento térmico das curvas de DSC mostradas na Figura 87 e na Figura 88 está ilustrado na Figura 89. Inicialmente (A) tem-se a blenda no estado amorfo com as cadeias macromoleculares de PET misturadas com as de PS (ou SAN). Com o início do aquecimento (B) as cadeias poliméricas começam a ganhar mobilidade, as cadeias de PET iniciam o processo de ordenação cristalina na presença

de moléculas amorfas de PS ou de SAN, nesta etapa dois processos competem: crescimento cristalino (PET) e difusão do diluente (PS ou SAN); algumas moléculas de PS ou de SAN ficam “presas” dentro dos esferulitos (C) enquanto que as demais segregam para fora da zona de cristalização (entre os esferulitos).

Dando continuidade ao tratamento térmico, as blendas são mantidas a 270°C por 5 min, nesta temperatura as amostras fundem (PET) ou amolecem (PS e SAN), o que possibilita que as fases PET e PS (ou SAN) coalesçam, ou seja, a fase PET coalesce em um determinado local e a fase PS (ou SAN) coalesce em outro (D). Com o início da etapa de resfriamento as cadeias de PET começam novamente o processo de ordenação cristalina. Acredita-se que nesta etapa algumas moléculas amorfas de PS ou de SAN segreguem dentro das regiões cristalinas e retardem também a cristalização a partir do “melt”, porém apenas um pico exotérmico é observado já que as fases encontram-se separadas.

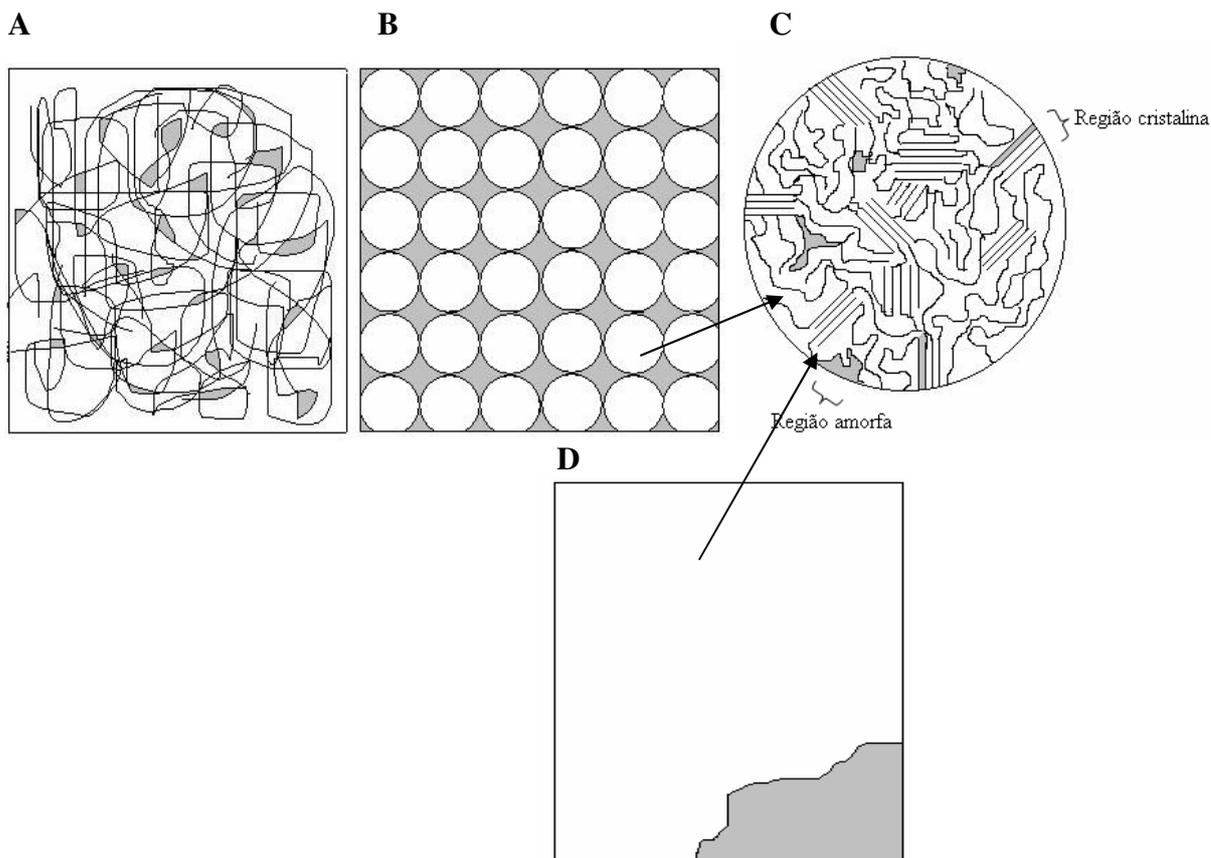


Figura 89: Esquema ilustrando prováveis processos ocorridos nas blendas PET/PS e PET/SAN durante tratamento térmico das curvas de DSC mostradas na Figura 87 e na Figura 88. A: blenda amorfa com as cadeias dos polímeros PET e PS (ou SAN) misturadas. B: Fase cristalina PET com segregação da fase amorfa PS (ou SAN). C³⁵: Esferulito de PET com segregação de moléculas amorfas de PS (ou de SAN). D: Coalescência das fases PET e PS (ou SAN) em diferentes locais.

³⁵ As moléculas amorfas de PS ou de SAN dentro das zonas de cristalização podem segregar entre as fibrilas como também entre as lamelas.

4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN foi examinada por MEV, as amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com ouro para evitar acúmulo de carga estática. As análises de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura de algumas blendas estão mostradas nas Figuras 90-93. Nota-se claramente a formação de uma estrutura bifásica composta pela matriz de PET e por partículas esféricas de PS (blendas PET/PS) e de SAN (blenda PET85SAN15).

Nota-se também nas micrografias da blenda PET85PS15 (Figura 91) que os polímeros PET e PS apresentam baixa adesão interfacial, já que partículas de PS foram sacadas da matriz PET. Por outro lado nas micrografias da blenda com SAN (Figura 93) pode-se observar que os polímeros PET e SAN apresentam uma adesão superficial superior à observada entre os polímeros PET e PS. Na MEV da blenda PET85SAN15 (Figura 93) observa-se que algumas partículas de SAN aparecem rompidas ao “meio” apresentando aderência com a matriz PET, sugerindo a existência de maior interação entre o par polimérico PET/SAN. Como o SAN é um polímero polar ele é capaz de formar dipolos eletrônicos com os grupos químicos do PET e esses dipolos podem promover um aumento na interação entre o PET e o SAN, o que dificulta os mecanismos de fratura da blenda PET/SAN.

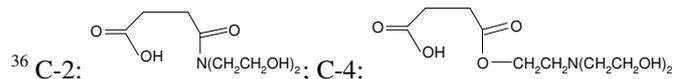
Foi calculado o diâmetro médio (\bar{d}_m) dos domínios das fases dispersas PS e SAN. Na blenda com 1% de PS os domínios apresentam diâmetros $\approx 0.8 \mu\text{m}$, na blenda com 15% PS tem-se domínios com $\approx 2.4 \mu\text{m}$ e na blenda com 15% de SAN os domínios apresentam diâmetro de $\approx 1.2 \mu\text{m}$. Segundo Favis et al. (1990) as blendas com interface móvel (blendas imiscíveis) apresentam grande facilidade de coalescência com o tamanho dos domínios da fase dispersa exibindo maior dependência com a composição (em relação as blendas miscíveis). Como as blendas PET/PS são imiscíveis e estes polímeros apresentam baixa adesão interfacial a coalescência ocorre com maior facilidade quando comparado com a blenda PET/SAN, já que nesta última embora os polímeros sejam também imiscíveis eles apresentam uma maior interação o que dificulta o movimento das moléculas de SAN na matriz de PET. Por causa disto a blenda com 15% de PS apresenta diâmetro dos domínios superior à blenda com 15% de SAN.

Pang et al. (2000) analisaram a influência de diferentes compatibilizantes na morfologia de blendas PP/PET (25/75). Na blenda sem adição de nenhum aditivo o PET foi observado como uma fase dispersa com seus domínios apresentando formas e tamanhos

irregulares. Após a adição dos compatibilizantes C-2 e C-4 (derivados do anidrido maleico)³⁶ reações químicas foram formadas entre o PP e o PET o que dificultou a ocorrência de coalescência contribuindo para uma maior uniformidade na forma dos domínios. Foi também verificada uma redução no tamanho dos domínios como resultado da diminuição da tensão interfacial. Eles inferiram também que o compatibilizante C-4 contribuiu com um aumento da polaridade do sistema em análise e proporcionou a formação de domínios menores. A formação de domínios esféricos de PP também foi observada por Verfaillie et al. (1999) e por Li et al. (2005) nas blendas PET/PP com baixa concentração de PP.

Yoon et al. (2000) empregaram MEV para examinar a superfície de fratura das blendas PET/PS e PET/PS-co-MA (poliestireno copolimerizado com anidrido maleico, 7% de MA). Nos dois sistemas foi verificada uma estrutura bifásica com o PS sendo a fase dispersa apresentando domínios esféricos. No sistema PET/PS-co-MA foi observada uma diminuição no tamanho dos domínios do PS como resultado da reação do grupo éster do PET com o anidrido maleico, porém o comportamento mecânico das blendas PET/PS-co-MA não apresentou variação em relação ao das blendas PET/PS.

Mc Kay (1991) estudou o comportamento térmico das blendas PET/PS (70/30) onde duas T_g 's foram vistas nas curvas de DSC, e analisou a morfologia das blendas através de MEV onde uma estrutura bifásica foi observada. Nas MEVs analisadas o PS foi observado na forma de domínios esféricos com diâmetros entre 3-30 μm na matriz de PET. Foi também avaliado o efeito da adição de PS-PCL (copolímero de poliestireno e poli (caprolactona)) nas blendas. Após a adição de 2% wt do copolímero as partículas de PS passaram a apresentar diâmetros entre 1-10 μm . A morfologia das blendas PET/PS foi também analisada por Maa et al. (1993), Jang et al. (2000), Ju et al. (2000), Lee et al. (2000) e Li et al. (2001) que observaram uma estrutura bifásica nas microscopias examinadas. Estes autores pesquisaram também o efeito de alguns aditivos na morfologia das blendas PET/PS e concluíram que o PIM (copolímero de anidrido maleico e isobutileno com fenol parcialmente substituído) (Ju et al., 2000) e que o SG (copolímero de estireno metacrilato de glicidila) (Maa et al., 1993) podem agir como efetivos agentes compatibilizantes nas blendas PET/PS já que foram capazes promover uma redução dos domínios de PS como também uma diminuição da tensão interfacial do sistema em estudo.



Blendas de PET/LCP (Rodrun LC-500) foram estudadas por Yoshikai et al. (1996). Através das curvas de DSC foi verificado que o LCP facilita a cristalização do PET deslocando os picos de cristalização para temperaturas mais baixas. Através de análises de MEV foi observada a formação de domínios esféricos de LCP na matriz de PET. Yoshikai et al. (1996) inferiram que o LCP atua como um agente nucleante para o PET e que aumentando a quantidade de LCP alcança-se um aumento no desempenho mecânico das blendas PET/LCP.

Pan et al. (1998) examinaram a influência da massa molar do PET nas blendas PET/LCP (Vectra A900), verificando a formação de fibrilas de LCP na matriz de PET. As fibrilas apresentaram tamanhos menores nas blendas com maior massa molar. Eles concluíram que, de uma forma geral, quanto menor a razão de viscosidade entre o LCP e o PET maior é a facilidade de se formar fibrilas mais finas.

A formação de fibrilas do LCP Vectra A900 também foi verificada por Liang et al. (1997) nas blendas com PET. Estes autores também estudaram o comportamento térmico das blendas onde foi verificado que o LCP pode agir como agente nucleante promovendo a cristalização do PET a partir do estado vítreo, mas inibe a cristalização do PET a partir do “melt” devido à existência de uma mesofase superesfriada de LCP.

Através de análises de MEV Lo et al. (1997) verificaram que o epóxi (TGDDM) agiu como efetivo compatibilizador das blendas PET/PPE promovendo uma redução no tamanho dos domínios de PPE e uma melhora nas propriedades mecânicas da blenda.

Blendas de PET/SAN e PET/ABS foram analisadas por Cook et al. (1996-A e 1996-B), Hale et al. (1999-A e 1999-B) e Oyama et al. (2004). Nestes exemplos uma estrutura bifásica foi observada através de ensaios de microscopia eletrônica. Foi também avaliado a influência de agentes compatibilizantes na morfologia das blendas. Hale et al. (1999-A e 1999-B) inferiram que o GMA (metacrilato de glicidila), e o MGE (etil acrilato) podem ser considerados como efetivos agentes compatibilizantes já que proporcionaram um aumento na resistência ao impacto em baixas temperaturas, como também foram capazes de estabilizar a dispersão e a morfologia das blendas.

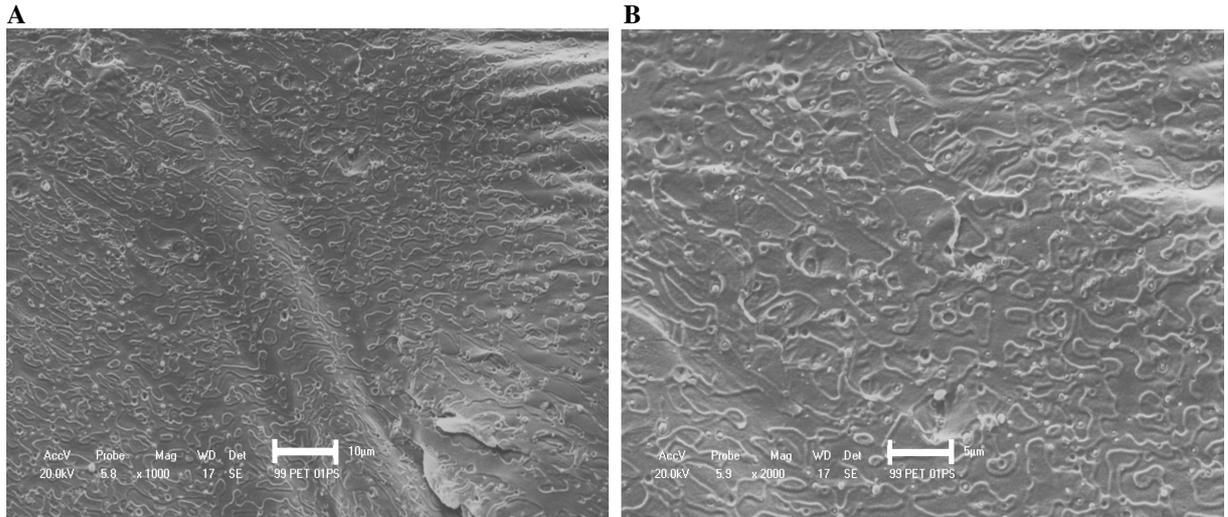


Figura 90: MEV da blenda PET99PS01 (amorfa) (Barra de escala: A = 10µm, B = 5µm).

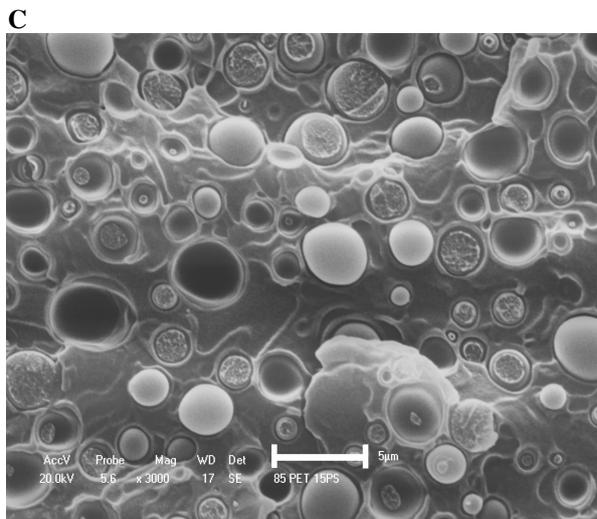
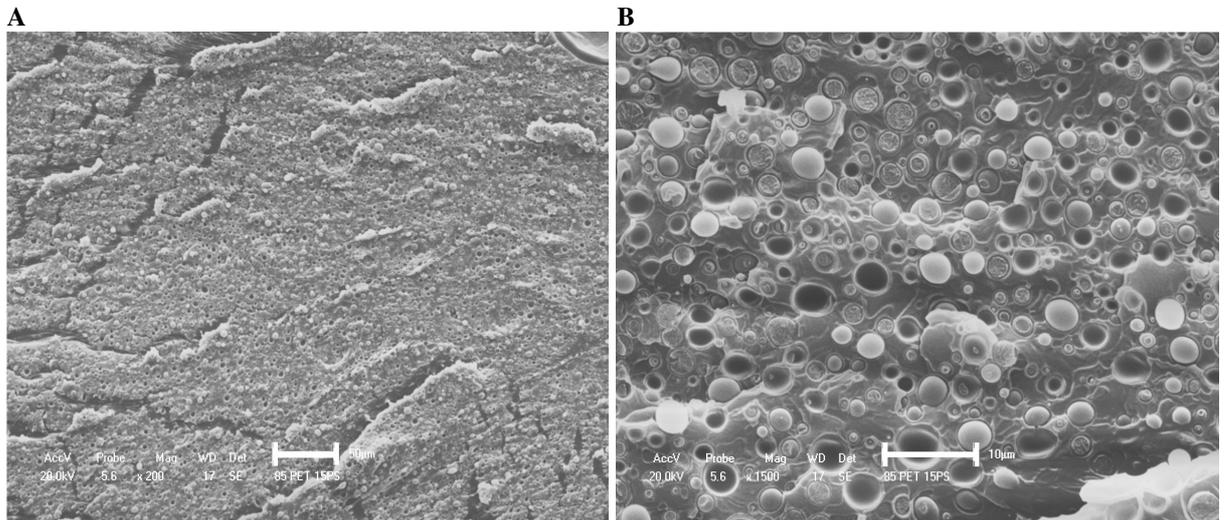


Figura 91: MEV da blenda PET85PS15 (amorfa) (Barra de escala: A = 5µm, B = escala 10µm, C = 5µm).

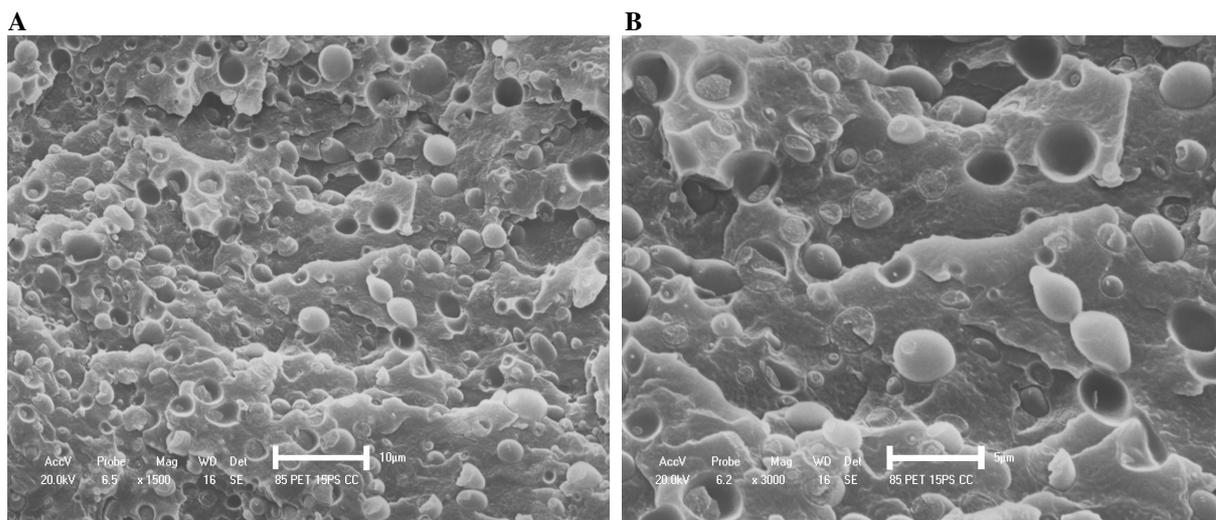


Figura 92: MEV da blenda PET85PS15 cristalizada a frio (Barra de escala: A = 10µm, B = 5µm).

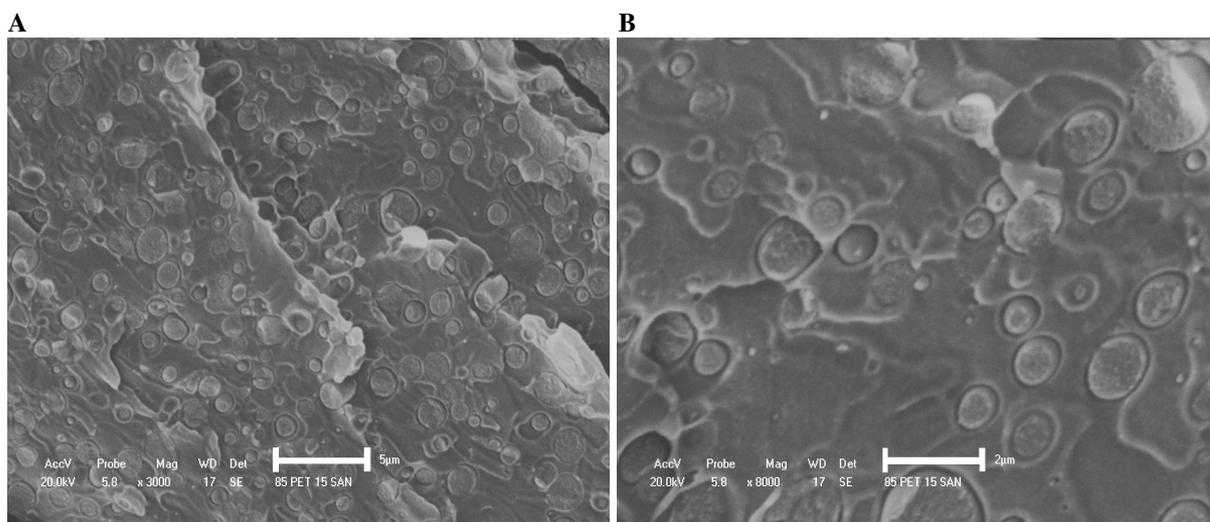


Figura 93: MEV da blenda PET85SAN15 (amorfa) (Barra de escala: A = 5µm, B: 2µm).

4.7. Microscopia ótica (MO)

Análises de microscopia ótica foram realizadas no PET e nas blendas como o objetivo de avaliar mudanças morfológicas no PET após adição dos polímeros PS ou SAN. Para o ensaio de microscopia ótica as amostras foram inicialmente fundidas ($\approx 270^{\circ}\text{C}$) e então bruscamente resfriadas em água/gelo, desta forma, amostras amorfas foram obtidas. As fotos foram tiradas durante aquecimento em diferentes temperaturas. As MOs do PET amorfo (A) e cristalizado (B) estão mostradas na Figura 94; a Figura 95 apresenta as MOs da blenda PET99PS01 amorfa (A), cristalizada à 140°C (B) e após término da cristalização (C); as MOs

da blenda PET85PS15 cristalizada à 140°C (A) e após término da cristalização (B) estão mostradas na Figura 96; e as MOs da blenda PET99SAN01 estão mostradas na Figura 97.

Na MO do PET amorfo (Figura 94 (A)) nenhum sinal (entidade) de cristalinidade é observado, porém após o término da cristalização verifica-se claramente uma mudança na textura do polímero (Figura 94 (B)), onde os domínios cristalinos do PET podem ser observados. Na MO da blenda PET99PS01 (Figura 95) inicialmente tem-se a amostra amorfa (A), após aquecimento à 140°C (B) nota-se a formação dos domínios cristalinos do PET e após o término da cristalização (C) observa-se um aumento no tamanho das estruturas cristalinas. Comportamento similar ao da blenda com 1% de PS foi verificado nas blendas com 15% de PS (Figura 96) e 1% de SAN (Figura 97), onde inicialmente observa-se a formação dos domínios cristalinos do PET e após o término da cristalização tem-se um aumento no tamanho das entidades cristalinas.

Com relação ao efeito da adição de PS ou SAN na estrutura morfológica do PET, verifica-se que o PET puro apresenta um maior número de domínios cristalinos, e que nas blendas os domínios cristalinos do PET são maiores do que no PET puro. Como previamente mostrado, a taxa de nucleação do PET (Figura 55) apresentou uma expressiva redução nas blendas PET/PS e PET/SAN, desta forma, seria normal se esperar uma diminuição no número de núcleos de PET formados nas blendas.

O tamanho das entidades cristalinas depende das taxas de nucleação e crescimento cristalino e estas estão relacionadas com a massa molar e com a regularidade química das moléculas (Schooten et al., 1961). A presença dos polímeros amorfos PS e SAN possivelmente contribuem com a diminuição da regularidade das moléculas de PET e assim podem diminuir sua cristalizabilidade, o que concorda com a ligeira diminuição do grau de cristalinidade (Figura 64) das blendas. Embora tanto o grau de cristalinidade como a taxa de nucleação tenham diminuído nas blendas, a diminuição da taxa de nucleação foi muito mais pronunciada, e isto favoreceu a obtenção de estruturas cristalinas maiores nas blendas como mostrado na Figura 95, na Figura 96 e na Figura 97.

Gümther et al. (1983) analisaram o efeito da massa molar e da adição de diferentes catalisadores (acetato de cálcio e acetato de manganês) na cinética de cristalização e na estrutura morfológica do PET. Eles verificaram que o $t_{0,5}$ aumentou com a massa molar independente do sistema de catalisador usado, o fato foi atribuído a um aumento na viscosidade o que diminuiu a mobilidade das cadeias poliméricas diminuindo assim a taxa de cristalização do PET. Com relação aos catalisadores, foi observado que o acetato de cálcio apresentou $t_{0,5}$ inferiores e nas MOs esferulitos menores foram gerados. Os autores inferiram

que o acetato de cálcio atua como agente nucleante do PET, ou seja, acelera a nucleação promovendo a formação de uma maior quantidade de núcleos em menor intervalo de tempo e, assim, acelera a velocidade de cristalização do PET. Comportamento contrário foi verificado com o acetato de manganês que apresentou $t_{0,5}$ maiores com a formação esferulitos grandes, ou seja, uma menor quantidade de núcleos de tamanhos maiores foram formados, caracterizando uma ação anti-nucleante do manganês.

Rabello (1996) analisou o efeito da fotodegradação na morfologia do PP. Através de análises de MO foi verificada uma diminuição na taxa de nucleação nas amostras expostas até 12 semanas o que causou um aumento no tamanho dos esferulitos. Uma drástica redução na taxa de crescimento cristalino foi também verificada, a qual foi responsável por uma diminuição no tamanho dos esferulitos altamente degradados. Ele verificou também que uma “pobre” definição da estrutura esferulítica nas amostras altamente degradadas pode ser resultado do aumento de defeitos nas moléculas que promoveram mudanças nos mecanismos de crescimento.

Myung et al. (2001) analisaram o efeito da taxa de cisalhamento na estrutura morfológica do PET. Eles verificaram que altas velocidades de deformação contribuem para um aumento da taxa de nucleação. Nas análises de MO eles observaram para baixas taxas de cisalhamento (baixos valores de N) a formação de uma pequena quantidade de esferulitos de grandes tamanhos.

O efeito da adição de MMS na cristalização e na morfologia do PET foi estudado por Run et al. (2005). Eles verificaram um aumento no grau de cristalinidade nas amostras com MMS, porém, o $t_{0,5}$ e a ΔE da cristalização diminuiram com a adição de MMS. Eles inferiram então que o MMS se comporta como agente nucleante do PET. Através de análises de microscopia ótica foi verificado que as amostras com MMS os esferulitos são menos perfeitos e apresentam tamanhos entre 10-15 vezes menores do que no PET.

Denchev et al. (1998) pesquisaram o efeito da adição do agente de transesterificação $(\text{TiOBu})_4$ (tetra-butil titanato) na morfologia de blendas imiscíveis PET/PC sob diferentes condições de mistura. Eles verificaram que quando a mistura ocorre com agitação intensa a MO da blenda não apresenta sinal de cristalinidade, entretanto quando o processo de mistura é realizado sem agitação é possível observar a fase cristalina do PET dispersa na fase amorfa de PC. Eles concluíram que no último caso as reações de transesterificação ocorrem apenas na interface não ocorrendo a formação de copolímeros ao acaso (copolímeros amorfos).

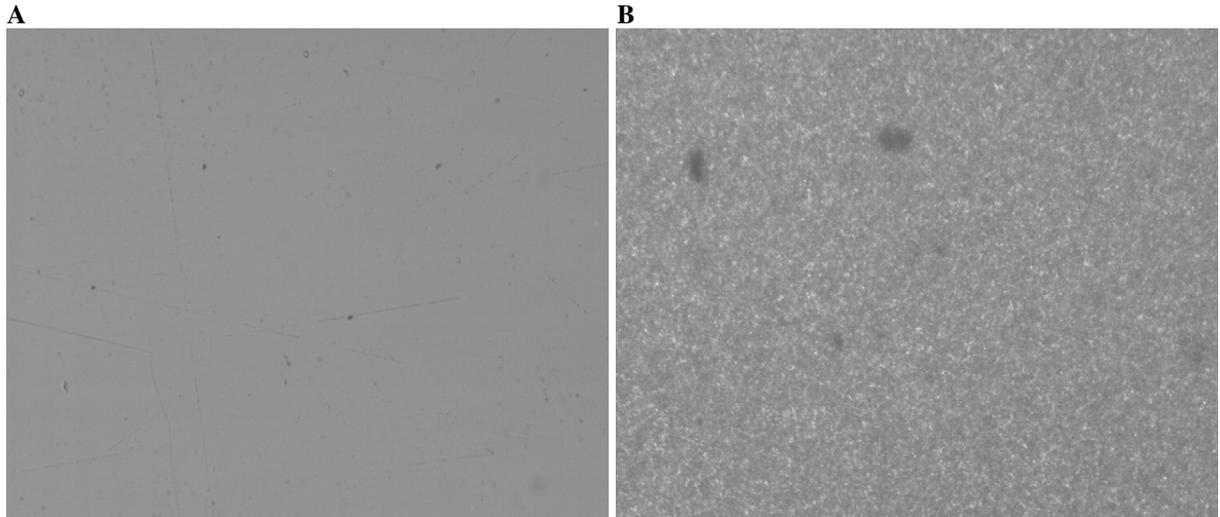


Figura 94: (A) MO do PET amorfo. (B) MO do PET cristalizado a 150°C (aumento de 200x).

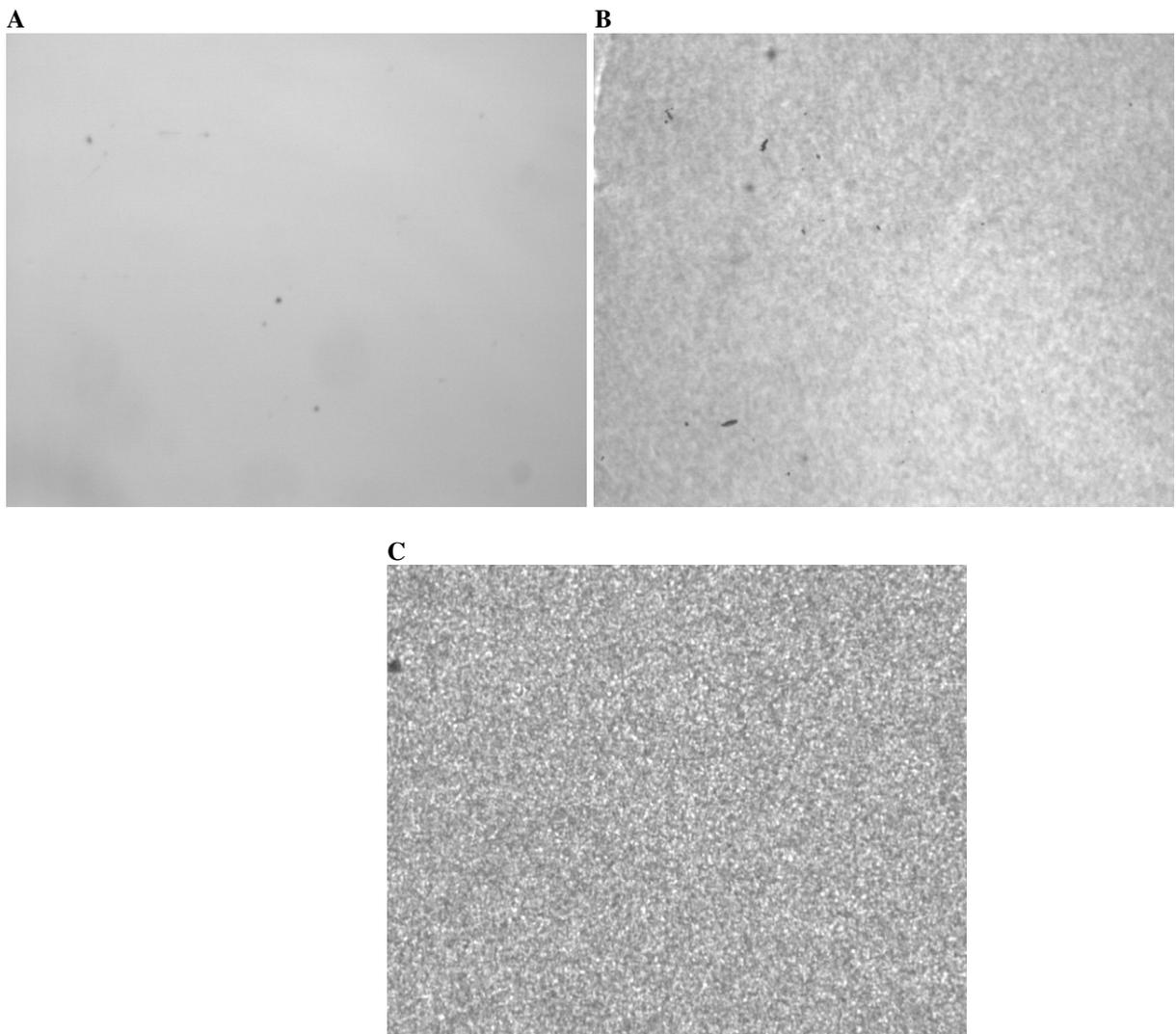


Figura 95: (A) MO da blenda PET99PS01 amorfa (aumento de 50x). (B) MO da blenda PET99PS01 cristalizada a 140°C (aumento de 50x). (C) MO da blenda PET99PS01 após término da cristalização (aumento de 100x).

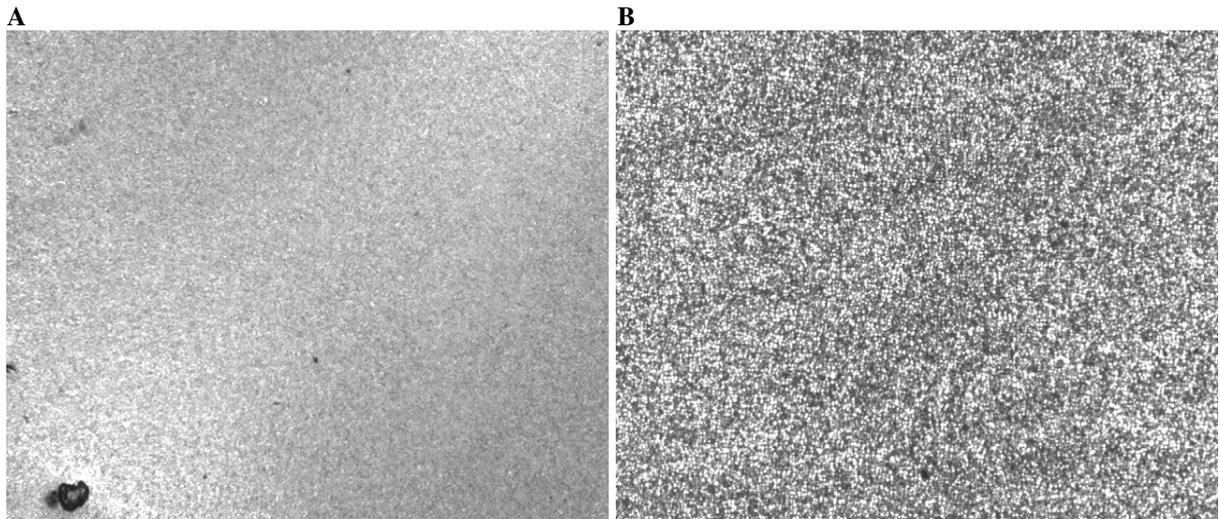


Figura 96: (A) MO da blenda PET85PS15 cristalizada a 140°C (aumento de 50x). (B) MO da blenda PET85PS15 após término da cristalização (aumento de 100x).

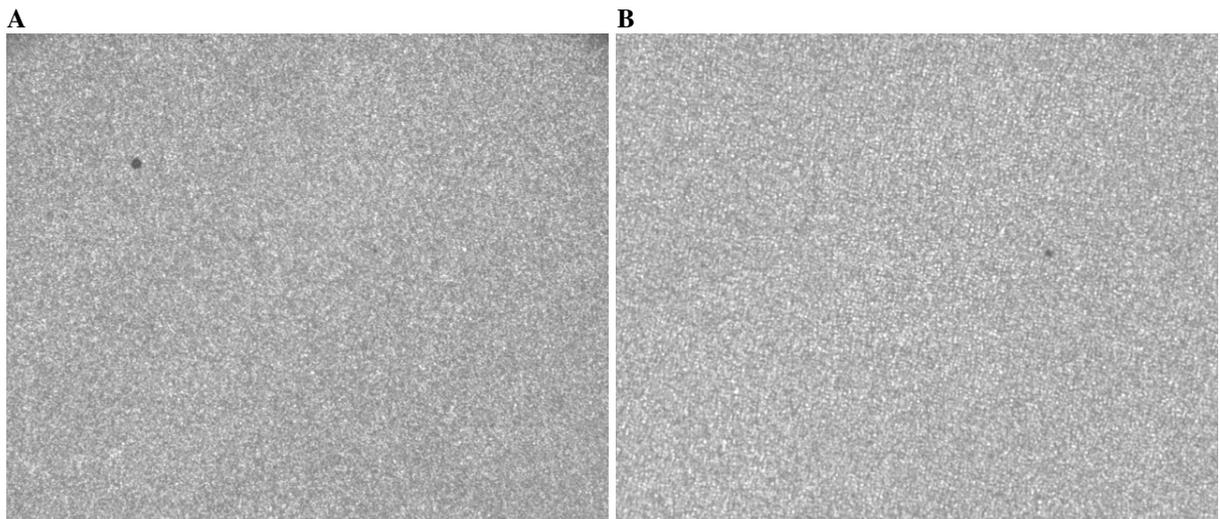


Figura 97: (A) MO da blenda PET99SAN01 após cristalização total (aumento de 50x). (B) MO da blenda PET99SAN01 após cristalização total (aumento de 100x).

4.8. Propriedades mecânicas

Estudo do comportamento mecânico foi realizado no PET e nas blendas com 1% de PS ou 1% de SAN. Os polímeros foram inicialmente misturados em uma extrusora dupla rosca e os corpos de prova foram confeccionados através da moldagem por injeção. Os corpos de prova foram injetados em molde gelado o que permitiu a obtenção de corpos de prova amorfos. Alguns corpos de prova foram posteriormente selecionados e submetidos à cristalização a frio, desta forma foi analisado o comportamento mecânico das amostras amorfas e cristalinas.

A fim de comprovar ausência de cristalinidade nos corpos de prova tidos como amorfos, para cada composição analisada 2 corpos de prova foram selecionados e submetidos ao ensaio de difração de Raios-X. A Figura 98 mostra os difratogramas de Raios-X dos corpos de prova do PET e da blenda com 1% de PS. Pode-se observar na Figura 98 que as duas composições apresentaram apenas uma banda larga, característica de polímeros amorfos, comportamento similar foi observado com os corpos de prova da blenda com 1% de SAN.

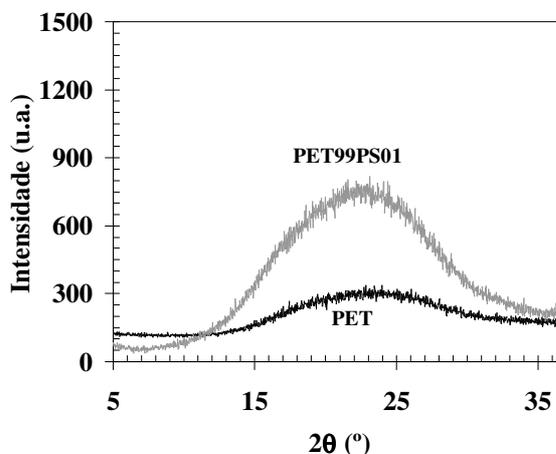


Figura 98: Difratogramas de raios-X do PET e da blenda PET99PS01.

As propriedades mecânicas do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01³⁷ amorfas estão mostradas na Figura 99 e as propriedades mecânicas do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01 cristalizadas a frio estão mostradas na Figura 100. A resistência à tração e o módulo elástico apresentaram valores mais elevados nas amostras cristalizadas, pois a fase cristalina possui maior empacotamento em relação à fase amorfa, o que dificulta os mecanismos de deformação molecular na região de comportamento elástico. Nos resultados

³⁷ O Anexo XXI mostra as propriedades mecânicas de PS e do SAN utilizados neste trabalho.

obtidos para deformação na ruptura as amostras não cristalinas apresentaram valores mais elevados desta propriedade como consequência também do menor empacotamento molecular.

Embora os polímeros PET/PS e PET/SAN, formem misturas bifásicas como mostrado através de análises de DMA (Figura 51 e Figura 52) e de MEV (Figura 90 e Figura 92), propriedades como módulo elástico, resistência à tração e deformação na ruptura do PET tanto no estado amorfo como no estado cristalino não foram afetadas com a introdução de 1% de PS ou de 1% de SAN. As blendas PET99PS01 e PET99SAN01 apresentaram valores para as propriedades citadas similares ao PET puro. Tem-se então que a adição de 1% de PS ou de 1% de SAN proporcionou uma significativa diminuição da taxa de cristalização do PET sem afetar o seu comportamento mecânico nas blendas. Estes resultados são de grande importância prática uma vez que tanto o PS como o SAN retardaram a cristalização a frio do PET sem interferir no seu desempenho mecânico.

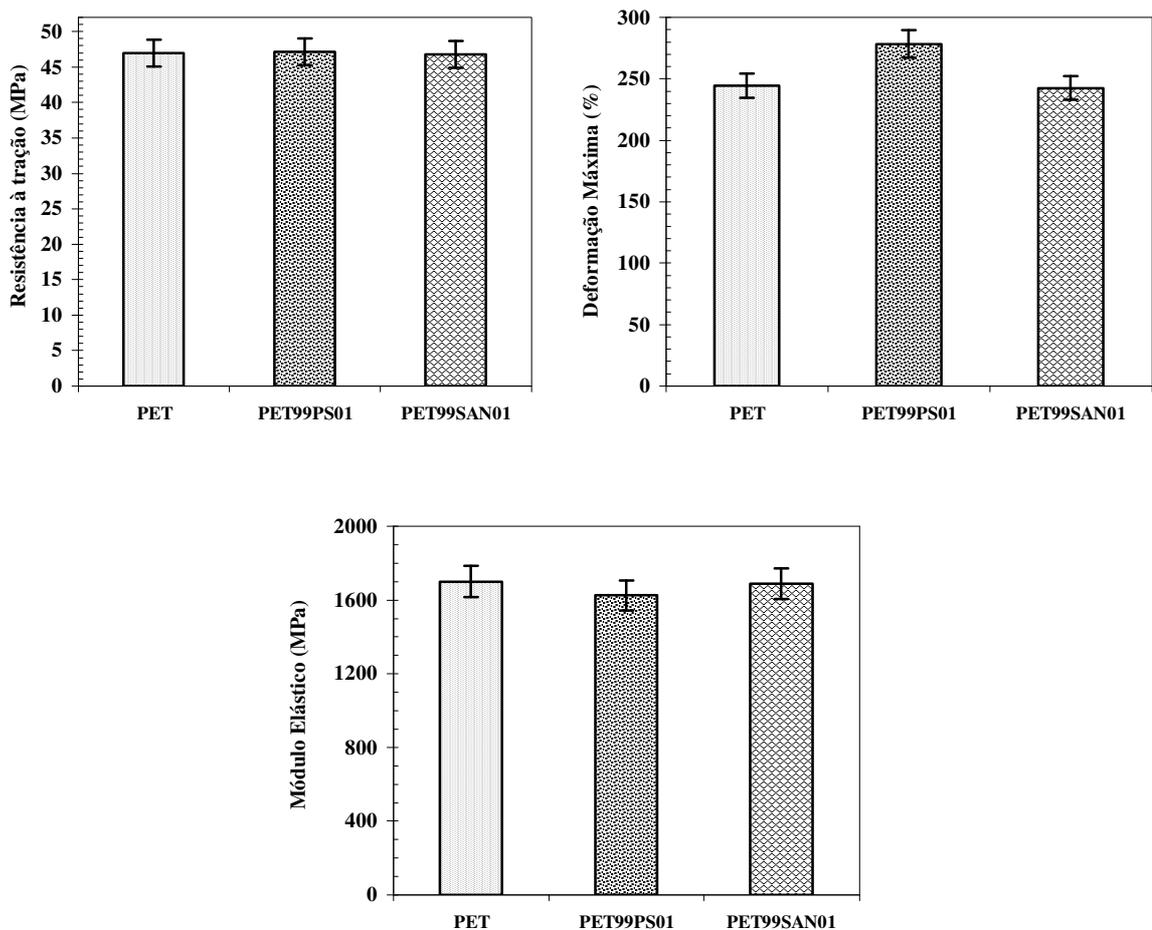


Figura 99: Propriedades mecânicas do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01, amostras como injetadas (estado amorfo). (A) Resistência à tração (MPa). (B) Deformação máxima (%). (C) Módulo elástico (MPa).

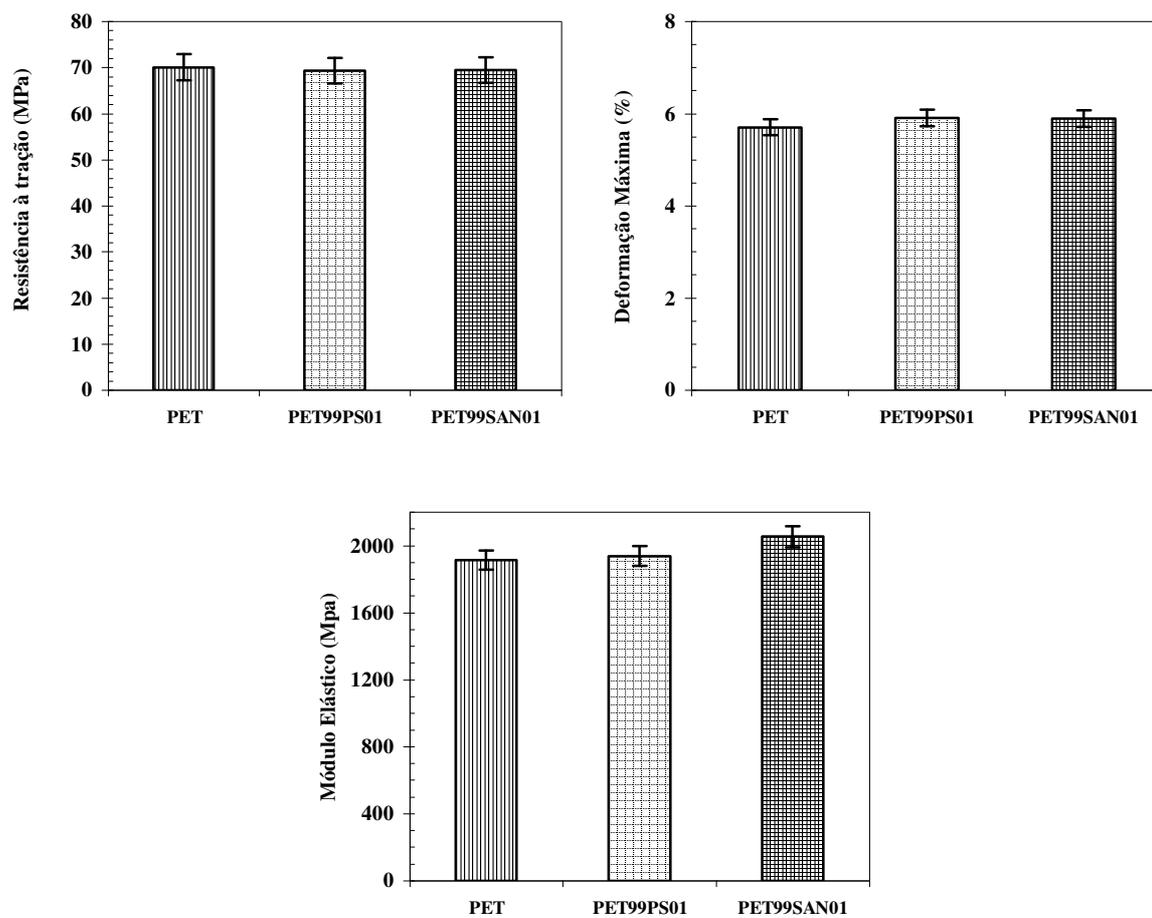


Figura 100: Propriedades mecânicas do PET e das blendas PET99PS01 e PET99SAN01, amostradas cristalizadas a frio. (A) Resistência à tração (MPa). (B) Deformação máxima (%). (C) Módulo elástico (MPa).

Capítulo 5: Conclusões

Neste trabalho a cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN em condições isotérmicas e não isotérmicas foi analisada por calorimetria exploratória diferencial. As teorias de Avrami, de Mo e de Ozawa foram empregadas no tratamento cinético dos dados, e as principais conclusões estão resumidas a seguir:

As blendas PET/PS e PET/SAN formam misturas predominantemente bifásicas como observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por análise dinâmico-mecânica (DMA). A depressão da temperatura de fusão de equilíbrio do PET com a presença de PS ou de SAN, por outro lado, indicou a ocorrência de uma limitada solubilidade entre os polímeros PET/PS e PET/SAN.

A presença de PS ou de SAN em baixas concentrações (1%) retardou significativamente a cristalização do PET, em magnitude similar quando maiores concentrações foram usadas. As isotermas das blendas foram observadas apenas em temperaturas mais elevadas. O intervalo de tempo no qual a cristalização isotérmica das blendas ocorreu foi maior quando comparado com o do PET puro, indicando que nas blendas o PET cristalizou de forma mais lenta.

A taxa de cristalização a frio do PET apresentou uma forte dependência com a temperatura e com a adição dos polímeros amorfos PS e SAN. A cristalização foi mais rápida em temperaturas elevadas e dificultada quando o PS ou o SAN foram adicionados. Para todas as temperaturas analisadas as blendas apresentaram uma velocidade de cristalização a frio bem mais lenta em relação ao PET puro.

A constante de velocidade K aumentou com a temperatura para todas as composições estudadas, porém nas blendas com PS ou com SAN esse parâmetro apresentou uma redução de $\approx 90\%$ para as mesmas condições experimentais. O expoente de Avrami, n , apresentou valores próximos a 2 para o PET e para as blendas PET/PS e PET/SAN, valor associado a um crescimento em forma de disco gerado por nucleação heterogênea. Algumas curvas de

Avrami apresentaram desvio de linearidade no final da cristalização, indicando que nesses casos a cristalização ocorre em dois estágios.

A energia de ativação da cristalização isotérmica do PET e das blendas foi determinada plotando as das curvas Arrhenius. As blendas apresentaram valores mais altos, como resultado de um processo de cristalização mais dificultado.

O PS e o SAN representam impurezas que diminuem a cristalizabilidade do PET e desta forma dificultam a cristalização deste polímero. Uma solubilidade limitada entre o PET e o PS como também entre o PET e o SAN interfere no comportamento de cristalização do PET. A existência de baixo limite de solubilidade explica a pouca influência de maiores concentrações de PS ou de SAN na cinética de cristalização. Após ser atingido o limite de solubilidade as moléculas amorfas segregam para fora da zona de cristalização e deixam de interferir na cristalização do PET.

Durante a cristalização não isotérmica, um aumento nas taxas de aquecimento favoreceu o deslocamento das exotermas de cristalização para temperaturas mais elevadas. Com relação a adição de PS ou de SAN ao PET, foi observado que para todas as taxas de aquecimento empregadas as exotermas de cristalização das blendas foram deslocadas para temperaturas mais elevadas, o que vai ao encontro dos objetivos deste trabalho. Deslocar a temperatura de cristalização do PET para valores mais altos reflete na redução do refugo industrial nas fábricas de produtos de PET.

A taxa de nucleação foi calculada através da tangente da parte linear do início da exoterma de cristalização. A taxa de nucleação do PET foi expressivamente diminuída com a adição de PS ou de SAN que se comportaram como agentes anti-nucleantes do PET. É sugerido que a presença do PS ou do SAN promova um aumento da energia livre necessária para a formação do núcleo crítico e assim núcleos maiores têm que ser formados para que a barreira crítica seja sobreposta. Através das análises de microscopia ótica foi observado um aumento no tamanho dos núcleos de PET nas blendas.

A faixa de temperatura, $T_g - T_{ci}$, na qual as pré-formas de PET devem ser aquecidas para a etapa de estiramento-sopro, aumentou com as taxas de aquecimento e valores maiores foram atingidos nas blendas proporcionando assim, um intervalo mais seguro para o aquecimento das pré-formas de PET. A adição de PS ou de SAN podem então ser consideradas como rotas simples e eficazes para o processo de obtenção de produtos de PET sem ocorrência de cristalização prematura.

A teoria de Ozawa empregada no estudo da cinética de cristalização não isotérmica apresentou boa linearidade para algumas taxas de aquecimento utilizadas. A constante $K_{(T)}$ diminuiu com a temperatura no início da cristalização a frio, uma tendência oposta à observada para condições isotérmicas. O expoente de Ozawa, m , diminuiu com a temperatura para todas as composições estudadas. Sugere-se então que a teoria de Ozawa pode ser utilizada no estudo da cinética de cristalização não isotérmica do PET, contudo cuidados adicionais devem ser tomados para que desvios de linearidade sejam minimizados.

As curvas de M_0 das composições estudadas apresentaram duas seções, indicando que a cristalização dinâmica ocorre em dois estágios, ou seja, cristalização primária e cristalização secundária, a constante de velocidade $K'_{(T)}$ aumentou com as taxas de aquecimento tanto para o PET como para as blendas PET/PS e PET/SAN, porém as blendas apresentaram valores inferiores, mostrando a mesma tendência durante o estudo da cristalização isotérmica através da teoria de Avrami.

Nas curvas de DSC para cristalização dinâmica das blendas PET/PS e PET/SAN picos duplos foram observados na região de cristalização a frio e dois mecanismos foram propostos para sua origem: diferentes modos de cristalização (cristalização primária e secundária) e solubilidade parcial de moléculas amorfas de PS ou de SAN na fase PET.

As propriedades mecânicas do PET não sofreram alterações nas blendas com 1% de PS ou com 1% de SAN, isso ocorreu tanto para as blendas amorfas quanto para as cristalinas. Em vista dos resultados obtidos de cinética de cristalização, essa observação assume uma grande importância prática uma vez que o PS e o SAN retardam a cristalização a frio do PET sem interferir no seu desempenho mecânico, atingindo assim o objetivo principal deste trabalho.

Referências

- Abu-Isa, I.A.; Jaynes, C.B.; O'Gara, J.F. – *High-impact-strength poly (ethylene terephthalate) (PET) from virgin and recycled resins*. J. Appl. Polym. Sci. **59**, 1957-1971, 1996.
- Addonizio, M.L.; Martuscelli, E.; Silvestre, C. – *Study of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene oxide)/poly (methyl methacrylate) blends*. Polymer **28**, 183-188, 1987.
- Aharoni, S.M. – *Nucleation of PET crystallization by metal hydroxides*. J. Appl. Polym. Sci. **29**, 853-865, 1984.
- Al Ghatta, H.; Cobror, S.; Severini, T. – *New technology for solid-state polymerization of polymers: Polyethylene terephthalate-solid-state polyaddition*. Polym. Adv. Tech. **8**, 161-168, 1997.
- Alfonso, G.C. – *Crystallization in polymer blends*. Integration of Fundamental Polymer Science and Technology, -5; Limburg; The Netherlands, 143-160, 1991
- Amelino, L.; Martuscelli, E.; Sellitti, C.; Silvestre, C. – *Isotactic polystyrene/poly (vinyl methyl ether) blends: miscibility, crystallization and phase structure*. Polymer **31**, 1051-1057, 1990.
- An, Y.; Dong, L.; Li, L.; Mo, Z.; Feng, Z. – *Isothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(β -hydroxybutyrate)/poly(vinyl acetate) blends*. Eur. Polym. J. **35**, 365-369, 1999.
- An, Y.; Dong, L.; Xing, P.; Zhuang, Y.; Mo, Z.; Feng, Z. – *Crystallization kinetics and morphology of Poly(β -hydroxybutyrate) and poly(vinyl acetate) blends*. Eur. Polym. J. **33**, 1449-1452, 1997.
- Apiwanthanakorn, N.; Supaphol, P.; Nithitanakul, M. – *Non-isothermal melt-crystallization kinetics of poly (trimethylene terephthalate)*. Polymer Testing **23**, 817-826, 2004.
- Araújo, E.M. – *Tenacificação da Poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos*. São Carlos, Universidade federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de tecnologia, 2001. Tese de Doutorado.
- Asano, T.; Baltá-Calleja, F.J.; Floresb, A.; Tanigakia, M.; Minaa, M.F.; Sawataric, C.; Itagakic, H.; Takahashid, H.; Hattad, I. *Crystallization of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) as revealed by X-ray diffraction and microhardness*. Polymer **40**, 6475-6484, 1999.
- Avella, M.; Martuscelli, E.; Greco, P. – *Crystallization behaviour of poly (ethylene oxide) from poly (3-hydroxybutyrate)/poly (ethylene oxide) blends: phase structuring, morphology and thermal behaviour*. Polymer **32**, 1647-1653, 1991.
- Avella, M.; Martuscelli, E.; Orsello, G.; Raimo, M.; Pascucci, B. – *Poly (3-hydroxybutyrate)/poly (methyleneoxide) blends: thermal, crystallization and mechanical behaviour*. Polymer **38**, 6135-6143, 1997.
- Avella, M.; Martuscelli, E.; Raimo, M. – *The fractionated crystallization phenomenon in poly (3-hydroxybutyrate)/poly (ethylene oxide) blends*. Polymer **34**, 3234 - 3240, 1993.
- Avila-Orta, C.A.A.; Rodríguez, F.J.M.; Wang, Z.G.; Rodríguez, D.N.; Hsiao, B.S.; Yeh, F. – *On the nature of multiple melting in poly (ethylene terephthalate) (PET) and its copolymers with cyclohexylene dimethylene terephthalate (PET/CT)*. Polymer **44**, 1527-1535, 2003.
- Avrami, M. – *Kinetics of Phase Change. I. General Theory*. J. Chem. Phys. **7**, 1103-1112, 1939.
- Avrami, M. – *Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei*. J. Chem. Phys. **8**, 212-224, 1940.
- Avrami, M. – *Kinetics of phase change. III. Granulation, phase change, and microstructure*. J. Chem. Phys. **9**, 177-184, 1941.
- Avramova, N. – *Amorphous poly (ethylene terephthalate)/poly (butylene terephthalate) blends: miscibility and properties*. Polymer **36**, 801-808, 1995.

- Baer, E.; Collier, J. R.; Carter, D. R. – *Kinetics of spherulitic crystallization*. Polym. Eng. Sci. **5**, 22-28, 1965.
- Baïtoul, M.; Saint-Guirons, H.; Xans, P.; Monge, Ph. – *Etude par analyse thermique différentielle de mélanges diphasiques de polyéthylène basse densité et de polystyrène atactique*. Eur. Polym. J. **17**, 1281-1287, 1981.
- Ballara, A.; Verdu, J. – *Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate*. Polym. Degrad. Stab. **26**, 361-374, 1989.
- Baltá-Calleja, F.J.; Gutiérrez, M.C.G; Rueda, D.R.; Piccarolo, S. – *Structure development in poly (ethylene terephthalate) quenched from the melt at high cooling rates: X-ray scattering and microhardness study*. Polymer **41**, 4143-4148, 2000.
- Barron, D.; Birkinshaw, C. – *Mechanism of secondary crystallization in irradiated and aged ultra high molecular weight polyethylene*. Polymer **46**, 9523-9528, 2005.
- Bartolotta, A; Di Marco, G.; Farsaci, F.; Lanza, M.; Pieruccini, M. – *DSC and DMTA study of annealed cold-drawn PET: a three phase model interpretation*. Polymer **44**, 5771-5777, 2003.
- Basset, D.C. – *Principles of Polymer Morphology*. Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
- Basset, D.C.; Olley, R.H.; Al Raheil, I.A.M. – *On crystallization phenomena in PEEK*. Polymer **29**, 1745-1754, 1988.
- Bastida, S.; Marieta, C.; Eguiazábal, J.I.; Nazábal, J. – *Effects of reprocessing on the nature and properties of SAN*. Eur. Polym. J. **31**, 643-646, 1995.
- Beck, H.N.; Ledbetter, H.D. – *DTA study of heterogeneous nucleation of crystallization in polypropylene*. J. Appl. Polym. Sci. **9**, 2131-2142, 1965.
- Bedia, E.L.; Murakami, S.; Kitade, T.; Kohjiya, S. – *Structural development and mechanical properties of polyethylene naphthalate/polyethylene terephthalate blends during uniaxial drawing*. Polymer **42**, 7299-7305, 2001.
- Belena, J.; Pujal, M.; Colomer, P.; Montserrat, S. – *Cold crystallization effect on α and ρ amorphous poly (ethylene terephthalate) relaxations by thermally simulated discharge currents*. Polymer **29**, 1738-1744, 1988.
- Berghmans, H.; Overbergh, N. – *Crystallization and melting of the system isotactic polystyrene + poly (2,6-dimethyl phenylene oxide)*. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **15**, 1757-1767, 1977.
- Bhattacharai, N.; Kim, H.Y.; Cha, D.II; Lee, D.R.; Yoo, D.II. – *Nonisothermal crystallization and melting behaviour of the copolymer derived from p-dioxanone and poly (ethylene glycol)*. Eur. Polym. J. **39**, 1365-1375, 2003.
- Bian, J.; Ye, S.R.; Feng, L.X. – *Heterogeneous Nucleation on the Crystallization poly (ethylene terephthalate)*. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn. **41**, 2135-2144, 2003.
- Bicakci, S.; Cakmak, M. – *Phase behaviour of ternary blends of poly (ethylene naphthalate), poly (ether imide) and poly (ether ether ketone)*. Polymer **39**, 4001-4010, 1998.
- Bikiaris, D.N.; Karayannidis, G.P. – *Chain extension of polyesters PET and PBT with two new diimidodiepoxides*. J. Appl. Polym. Sci. **34**, 1337-1342, 1996. **A**.
- Bikiaris, D.N.; Karayannidis, G.P. – *Dynamic thermomechanical and tensile properties of chain-extended poly (ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci. **70**, 797-803, 1998.
- Bikiaris, D.N.; Karayannidis, G.P. – *Thermomechanical analysis of chain-extended PET and PBT*. J. Appl. Polym. Sci. **60**, 55-61, 1996. **B**.
- Billmeyer Jr, F. W. – *Textbook of polymer science*. Wiley Interscience Publication, New York, 1984.
- Blundell, D.J. – *On the interpretation of multiple melting peaks in poly (ether ether ketone)*. Polymer **28**, 2248-

2251, 1987.

Blundell, D.J.; Liggit, J.J.; Flory, A. – *The crystal lamellar morphology of an aromatic polyketone with unusual crystallization and melting behaviour*. Polymer **33**, 2475-2482, 1992.

Blundell, D.J.; Osborn, B.N. – *The morphology of poly (aryl-ether-ether-ketone)*. Polymer **24**, 953-958, 1983.

Bogoeva-Gaceva, G.; Janevski, A.; Grozdanov, A. – *Crystallization and melting behaviour of iPP studied by DSC*. J. Appl. Polym. Sci. **67**, 395-404, 1998.

Bosley, D.E. – *X-ray determination of crystallinity in poly (ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci. **8**, 1521-1529, 1964.

Botines, E.; Franco, L.; Rodríguez-Galán, A.; Puiggali, J. – *Crystallization kinetics of PGBG4: A sequential poly (ester amide) derived from glycine, 1,4-butanediol, and adipic acid*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **41**, 903-912, 2003.

Bove, L.; D'Aniello, C.; Gorrasi, G.; Guadagno, L.; Vittoria, V. – *Transport properties of poly (ethylene terephthalate) crystallized from the glassy state*. Polym. Adv. Tech. **7**, 858-862, 1994.

Bove, L.; D'Aniello, C.; Gorrasi, G.; Guadagno, L.; Vittoria, V. – *Influence of ageing on the cold crystallization of glassy poly(ethylene terephthalate)*. Poly. Bull. **38**, 579-585, 1997.

Bove, L.; D'Aniello, C.; Gorrasi, G.; Guadagno, L.; Vittoria, V. – *Transport properties of poly(ethylene terephthalate) crystallized from the glassy state*. Polym. Adv. Tech. **7**, 858-862, 1994.

Bragato, G.; Gianotti, G. – *High speed spinning of poly (ethylene terephthalate) – II. Orientation induced mechanism of cold crystallization in pre-oriented yarns*. Eur. Polym. J. **19**, 803-809, 1983.

Bruggeman, A.; Tinnemans, A.H. – *Reactive blending of poly (ethylene terephthalate) with a liquid crystalline copolyester and polyhydroxyether*. J. Appl. Polym. Sci. **71**, 1107-1123, 1999.

Calvert, P.D.; Ryan, T.G. – *Reversible secondary crystallization during cooling of polypropylene*. Polymer **25**, 921-926, 1984.

Caminiti, R.; D'Ilario, L.; Martinelli, A.; Piozzi, A. – *Poly (p-phenylene sulfide) Isothermal Cold Crystallization Investigated by Usual and Unusual Methods*. Macromol. Chem. Phys. **202**, 2902-2914, 2001.

Campbell, D.; Qayyum, M.M. – *Melt crystallization of polypropylene: Effect of contact with fiber substrates*. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn. **18**, 83-93, 1980.

Cañadas, J.C.; Diego, J.A.; Sellarès, J.; Mudarra, M.; Belana, J. – *Cold crystallization effects in free charge relaxation in PET and PEN*. Polymer **41**, 8393-8400, 2000.

Cebe, P. – *Non-isothermal crystallization of poly (ether ether ketone) - Aromatic polymer composite*. Polym. Comp. **9**, 271-279, 1988.

Cebe, P.; Hong, S. – *Crystallization behaviour of poly (ether-ether-ketone)*. Polymer **27**, 1183-1192, 1986.

Chang-Chien, G.; Denn, M.M. – *Isothermal crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate) in blends with a liquid crystalline polyester (Vectra A)*. Polym. Adv. Tech. **7**, 168-172, 1996.

Charoensirisomboon, P.; Saito, H.; Inoue, T.; Weber, M.; Koch, E. – *Crystallization in polyamide 6/polysulfone blends: effect of polysulfone particle size*. Macromolecules **31**, 4963-4969, 1998.

Chaudhry, B.I. – *Estudo do comportamento microreológico em blendas poliméricas constituídas do policarbonato e copolímero ABS*. São Carlos, Universidade federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de tecnologia, 1995. Dissertação de Mestrado.

Chen, H.L.; Hwang, J.C.; Chen, C.C. – *Multiple melting and crystal annealing of poly (ethylene terephthalate) in*

- its blends with poly (ether imide). *Polymer* **37**, 5461-5467, 1996.
- Chen, H.L.; Hwang, J.C.; Chen, C.C. – *Phase behaviour of amorphous and semicrystalline blends of poly (butylene terephthalate) and poly (ether imide)*. *Polymer* **38**, 2747-2752, 1997.
- Chen, H.L.; Hwang, J.C.; Wang, R.C. – *A new binary system exhibiting simultaneous crystallization and spinodal decomposition: poly (ethylene-2,6-naphthalenedicarboxylate)/poly(ether imide) blend*. *Polymer* **39**, 6067-6072, 1998. **A**
- Chen, H.L.; Hwang, J.C.; Yang, J.M.; Wang, R.C. – *Simultaneous liquid-liquid demixing and crystallization and its effect on the spherulite growth in poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends*. *Polymer* **39**, 6983-6989, 1998. **B**
- Chen, H.L.; Wang, S.F. – *Crystallization induced microstructure of polymer blends consisting of two crystalline constituents*. *Polymer* **41**, 5157-5164, 2000.
- Chen, J.L.; Chang, F.C. – *Temperature-dependent phase behavior in poly (-caprolactone)–epoxy blends*. *Polymer* **42**, 2193-2199, 2001.
- Chen, W.; Lofgren, E.A.; Jabarin, S.A. – *Microstructure of amorphous and crystalline poly (ethylene terephthalate)*. *J. Appl. Polym. Sci.* **70**, 1965-1976, 1998.
- Cheng, S.; Shanks, R. – *The crystallization kinetics of filled poly (ethylene terephthalate)*. *J. Appl. Polym. Sci.* **47**, 2149-2160, 1993.
- Chin H.C.; Chiou, K.C.; Chang, F.C. – *Reactive compatibilization of the poly (ethylene terephthalate) /liquid crystalline polymer blends by solid epoxy resin as a coupling agent*. *J. Appl. Polym. Sci.* **60**, 2503-2516, 1996.
- Chiu, F.C.; Peng, C.C. – *The atactic polystyrene molecular weight effect on the thermal properties and crystal structure of syndiotactic polystyrene/atactic polystyrene blends*. *Polymer* **43**, 4879-4886, 2002.
- Chiu, H. J. – *Miscibility and crystallization behavior of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/poly (vinyl acetate) blends*. *J. Appl. Polym. Sci.* **100**, 980 -988, 2006.
- Cho, D. – *Isothermal crystallization behaviors and kinetics of an end-crystallizable diblock copolymer*. *Eur. Polym. J.* **31**, 1075-1081, 1995.
- Chuah, K.P.; Gan, S.N.; Chee, K.K. – *Determination of the Avrami exponent by differential scanning calorimetry for non-isothermal crystallization of polymers*. *Polymer* **40**, 253-259, 1998.
- Chun, Y.S.; Jung, H.C.; Han, M.S.; Kim, K.W.N. – *Crystallization behavior and rheological properties of polycarbonata and polypropylene blends*. *Polym. Eng. Sci.* **39**, 2304-2312, 1999.
- Cimmino, S.; Di Pace, E.; Martuscelli, E.; Silvestre, C. – *Syndiotactic polystyrene-based blends: Crystallization and phase structure*. *Polymer* **34**, 2799-2803, 1993. **A**
- Cimmino, S.; Guarrata, P.; Martuscelli, E.; Silvestre, C. – *Morphology, phase structure and thermal behaviour of films of isotactic polypropylene/hydrogenated oligocyclopentadiene blends: 1. Extruded isotropic films*. *Polymer* **32**, 3299-3304, 1991.
- Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Silvestre, C.; Cecere, A.; Fontelos, M. – *Influence of copolymer composition on phase structure and crystallization of poly (ethylene oxide)/poly (ethylene-co-vinyl acetate) blends*. *Polymer* **34**, 1207-1211, 1993. **B**
- Cobbs, W.H.; Burton, R.L. – *Crystallization of polyethylene terephthalate*. *J. Polym. Sci.* **10**, 275-290, 1953.
- Collier, J.R.; Baer, E. – *Crystallization from the glassy state*. *J. Appl. Polym. Sci.* **10**, 1409-1419, 1966.
- Connor, D.M.; Allen, S.D.; Collard, D.M.; Liotta, C.L.; Schiraldi, D.A. – *Effect of comonomers on the rate of crystallization of PET: U-turn comonomers*. *J. Appl. Polym. Sci.* **81**, 1675-1682, 2001. **A**

- Connor, D.M.; Allen, S.D.; Collard, D.M.; Liotta, C.L.; Schiraldi, D.A. – *Effect of linear comonomers on the rate of crystallization of copolyesters*. J. Appl. Polym. Sci. **80**, 2696-2704, 2001. **B**
- Cook, W.D.; Moad, G.; Fox, B.; Deipen, G.V.; Zhang, T.; Cser, F.; McCarthy, L. – *Morphology-property relationships in ABS/PET blends. II. Influence of processing conditions of processing on structure and properties*. J. Appl. Polym. Sci. **62**, 1709-1714, 1996. **A**
- Cook, W.D.; Zhang, T.; Moad, G.; Deipen, G.V.; Cser, F.; Fox, B.; O'Shea, M. – *Morphology-Property relationships in ABS/PET blends. I. Compositional effects*. J. Appl. Polym. Sci. **62**, 1699-1708, 1996. **B**
- Cook, W.D.; Zhang, T.; Moad, G.; Deipen, G.V.; Cser, F.; Fox, B.; O'Shea, M. – *Morphology-Property relationships in ABS/PET blends. I. Compositional effects*. J. Appl. Polym. Sci. **62**, 1699-1708, 1996.
- Couchman, P.R. – *Compositional variation of glass- transitions temperatures. 2. Application of the thermodynamic theory to compatible polymer blends*. Macromolecules, **11**, 1156-1161, 1978.
- D'Alkaine, C.V.; Otaguro, H. – *The effect of stepe isothermal crystallization on the polymer crystalline morphology: The case of isotactic polystyrene*. Polímeros: Ciências e tecnologia **11**, 234-239, 2001.
- Dangseeyun, N.; Sriraoon, P.; Supaphol, P.; Nithitanakul, M. – *Isothermal melt-crystallization and melting behavior for three linear aromatic polyesters*. Thermochemica Acta **409**, 63-77, 2004.
- Das, G.; Banerjee, A.N.; Mitra, B.C.; – *A DSC study of poly (styrene-co-acrylonitrile) and poly (vinyl chloride-co-vinyl acetate) blends produced using different blending techniques*. Eur. Polym. J. **32**, 179-184, 1996.
- De Cupere, V.M.; Rouxhet, P.G. – *Surface crystallization of poly (ethylene terephthalate) studied by atomic force microscopy*. Polymer **43**, 5571-5576, 2002.
- Defieuw, G.; Groeninckx, G.; Reynaers, H. – *Miscibility and morphology of binary polymer blends of polycaprolactone with solution-chlorinated polyethylenes*. Polymer **30**, 595-603, 1989. **A**
- Defieuw, G.; Groeninckx, G.; Reynaers, H. – *Miscibility, crystallization and melting behaviour, and morphology of binary blends of polycaprolactone with styrene-co-maleic anhydride copolymers*. Polymer **30**, 2158-2163, 1989. **B**
- Del Río, C.; Acosta, J.L. – *Determination of the interaction parameter of partially or totally compatible systems through glass transition temperature measurements*. Eur. Polym. J. **32**, 913-917, 1996.
- Denchev, Z.; Duchesne, A.; Stamm, M.; Fakirov, S. – *Sequence length determination in poly (ethylene terephthalate) - bisphenol-A polycarbonate random copolymers by application of selective degradation*. J. Appl. Polym. Sci. **68**, 429-440, 1998.
- Desai, P.; Abhiraman, A.S. – *Crystallization in oriented poly (ethylene terephthalate) fibers. I. Fundamental aspects*. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn. **23**, 653-674, 1985.
- Di Lorenzo, M.L. – *Spherulite growth rates in binary polymer blends*. Prog. Polym. Sci. **28**, 663-689, 2003.
- Di Lorenzo, M.L.; Silvestre, C. – *Non-isothermal crystallization of polymers*. Prog. Polym. Sci. **24**, 917-950, 1999.
- Díaz, M.F.; Barbosa, S.E.; Capiati, N.J. – *Reactive compatibilization of PE/PS blends. Effect of copolymer chain length on interfacial adhesion and mechanical behavior*. Polymer **48**, 1058-1065, 2007.
- Diego, J.A.; Cañadas, J.C.; Mudarra, M.; Belana, J. *Glass transition studies in physically aged partially crystalline poly (ethylene terephthalate) by TSC*. Polymer **40**, 5355-5363, 1999.
- Douillard, A.; Dumazet, Ph.; Chabert, B.; Guillet, J. – *A comparative model for anisothermal and isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate)*. Polymer **34**, 1702-1708, 1993.
- Dreezen, G.; Fang, Z.; Groeninckx, G. – *Miscible binary blends of poly (ethylene oxide) and poly (ether sulfone)*.

Part 1: Crystallization kinetics, morphology and thermal behavior. Polymer **40**, 5907-5917, 1999. **A**

Dreezen, G.; Koch, M.H.J.; Reynaers, H.; Groeninckx, G. – *Miscible binary blends of poly(ethylene oxide) and an amorphous aromatic polyamide (Aramide 34I): crystallization, melting behavior and semi-crystalline morphology.* Polymer **40**, 6451-6463, 1999. **B**

Du, X.H.; Zhao, C.S.; Wang, Y.Z.; Zhou, Q.; Deng, Y.; Qu, M.H.; Yang, B. – *Thermal oxidative degradation behaviours of flame-retardant thermotropic liquid crystal copolyester/PET blends.* Polymer **48**, 172-177, 2006.

Duh, B. – *Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly (ethylene terephthalate).* Polymer **43**, 3147-3157, 2002.

Duvall, D.E. – *Environmental degradation of pet and its potential effect on long-term mechanical properties of oriented pet products.* Polym. Plast. Technol. Eng. **34**, 227-242, 1995.

Ebeling, T.; Hiltner, A.; Baer, E. – *Effect of acrylonitrile content on the delamination toughness of PC/SAN microlayers.* Polymer **40**, 1985-1992, 1999.

Eder, M.; Wlochowicz, A. – *Kinetics of non-isothermal crystallization of polyethylene and polypropylene.* Polymer **24**, 1593-1595, 1983.

Elmendorp, J.J.; Van der Vegt, A.K. – *A study of polymer blending microrheology: Part IV: The influence of coalescence on blend morphology origination.* Polym. Eng. Sci. **26**, 1332-1338, 1986.

Evans, U.R. – *Laws of expanding circles and spheres in relation to the lateral growth of surface films and grain size of metals.* Trans. Faraday Soc. **41**, 365-374, 1945.

Everaert, V.; Groeninckx, G.; Aerts, L. – *Fractionated crystallization in immiscible POM/(PS/PPE) blends. Part 1: Effect of blend phase morphology and physical state of the amorphous matrix phase.* Polymer **41**, 1409-1428, 2000.

Fakirov, S.; Fischer, E.W.; Hoffmann, R.; Schmidt, G.F. – *Structure and properties of poly (ethylene terephthalate) crystallized by annealing in the highly oriented state: 2. Melting behaviour and the mosaic block structure of the crystalline layers.* Polymer **18**, 1121-1128, 1977.

Fakirov, S.; Seganov, I.; Kurowa, E. – *Effect of chain composition of poly (ethylene terephthalate) structure and properties.* Die Makromolekulare Chemie. **182**, 185-197, 1981.

Fann, D.M.; Huang, S.K.; Lee, J.Y. – *DSC studies on the crystallization characteristics of poly (ethylene terephthalate) for blow applications.* Polym. Eng. Sci. **38**, 265-272, 1998.

Fann, D.M.; Huang, S.K.; Lee, J.Y. – *Kinetics and thermal crystallinity of recycled PET. I. Dynamic cooling crystallization studies on blends recycled with engineering PET.* J. Appl. Polym. Sci. **61**, 1375-1385, 1996.

Fann, D.M.; Huang, S.K.; Lee, J.Y. – *Kinetics and thermal crystallinity of recycled PET. II. Topographic study on thermal crystallinity of the injection-molded recycled PET.* J. Appl. Polym. Sci. **61**, 261-271, 1996.

Fatou, J.G.; Marco, C. – *The influence of molecular weight on the regime crystallization of linear polyethylene.* Polymer **31**, 1685-1693, 1990.

Favis, B.D. – *The effects of processing parameters on the morphology of an immiscible blend.* J. Appl. Polym. Sci. **39**, 285-300, 1990.

Favis, B.D.; Willis, J.M. – *Phase size / composition dependence in immiscible blends: Experimental and theoretical considerations.* J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **28**, 2259-2269, 1990.

Fechine, G.J.M. – *Fotodegradação e fotoestabilização do poli (tereftalato de etileno).* Recife, Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, 2001. Tese de Doutorado.

Fischer, E.W.; Fakirov, S. – *Structure and properties of polyethyleneterephthalate crystallized by annealing in*

the oriented state. Part I Morphological structure as revealed by small-angle X-ray scattering. J. Mater. Sci. **11**, 1041-1065, 1976.

Flory, P.J.; McIntyre, A.D. – *Mechanism of crystallization in polymers.* J. Polym. Sci. **18**, 592-594, 1955.

Folkes, M.J.; Hope, P.S. – *Polymer blends and alloys.* Chapman and Hall, New York, 1995.

Fox, T.G. – Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. Bull. Am. Phys. Soc. **1**, 123, 1956.

Frank, W.P.; Zachmann, H.G. – *Einfluß des diäthylenglykolgehalts auf die kristallisation und das schmelzen von polyäthylenterephthalat.* Progr. Colloid. Polym. Sci. **62**, 88-92, 1977.

Frensch, H.; Jungnickel, B.J. – *Some novel crystallization kinetic peculiarities in finely dispersing polymer blends.* Colloid Polym. Sci., Part C **267**, 16-27, 1989.

Friedman, H.L. – *Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic.* J. Polym. Sci. **6**, 183-195, 1964.

Gahleitner, M.; Jääskeläinen, P.; Ratajski, E.; Paulik, C.; Reussner, J.; Wolfschwenger, J.; Neißl, W. – *Propylene-ethylene random copolymers: Comonomer effects on crystallinity and application properties.* J. Appl. Polym. Sci. **95**, 1073-1081, 2005.

Gao, G.; Zhang, L.; Sun, H.; Chen, G.; Zhang, M.; Ma, R.; Liu, F. – *Crystalline and thermal behavior of poly(ethylene terephthalate)/polyphenoxy blends.* J. Appl. Polym. Sci. **97**, 878-885, 2005.

Gao, J.; Yu, M.; Li, Z. – *Noisothermal crystallization kinetics and melting behavior of bimodal medium density polyethylene/low density polyethylene blends.* Eur. Polym. J. **44**, 1533-1539, 2004.

Garcia, D. – *Heterogeneous nucleation of poly(ethylene terephthalate).* J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn. **22**, 2063-2072, 1984.

Gestoso, P.; Brisson, J. – *Investigation of the effect of chain rigidity on orientation of polymer blends: the case of poly(vinyl phenol)/poly(ethylene terephthalate) blends.* Polymer **44**, 7765-7776, 2003.

Ghijssels, A.; Groesbeek, N.; Yip, C.W. – *Multiple crystallization behavior of polypropylene/thermoplastic rubber blends and its use in assessing blend morphology.* Polymer **23**, 1913-1916, 1982.

Gilmer, J.W.; Neu, R.P.; Liu, Y.J.; Jen, A.K.Y. – *The use of sodium salts as nucleation agents for polyethylene terephthalate with minimal molecular weight reduction.* Polym. Eng. Sci. **35**, 1407-1412, 1995.

Goodwin, A.A.; Simon, G.P. – *Glass transition behaviour of poly(ether ether ketone)/poly(ether imide) blends.* Polymer **37**, 991-995, 1996.

Gopakumar, T.G.; Ghadage, R.S.; Ponrathnam, S.; Rajan, C.R.; Fradet, A. – *Poly(phenylene sulfide)/liquid crystalline polymer blends: I. Non-isothermal crystallization kinetics.* Polymer **38**, 2209-2214, 1997.

Gordon, M.; Taylor, J.S. – *Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers.* J. Appl. Chem. **2**, 493-500, 1952.

Göschel, U. – *Thermally stimulated structural changes in highly oriented glassy poly(ethylene terephthalate).* Polymer **37**, 4049-4059, 1996.

Grassie, N.; Bain, D.R. – *Thermal degradation of copolymers of styrene and acrylonitrile. II. Reaction products.* J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem. **8**, 2665-2677, 1970.

Grassie, N.; Hay, J.N. – *Thermal coloration and insolubilization in polyacrylonitrile.* J. Polym. Sci. **56**, 189-202, 1962.

Greco, P.; Martuscelli, E. – *Crystallization and thermal behaviour of poly(D(-)-3-hydroxybutyrate)-based blends.*

Polymer **30**, 1475-1483, 1989.

Grenier, D.; Prud'homme, R.E. – *Avrami Analysis: Three Experimental Limiting Factors*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed. **18**, 1655-1657, 1980.

Groeninckx, G.; Berghmans, H.; Overbergh, N.; Smets, G. – *Crystallization of Poly (ethylene terephthalate) induced by inorganic compounds. I. Crystallization behaviour from glassy state in a low-temperature region*. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. **12**, 303-316, 1974.

Groeninckx, G.; Reynaers, H.; Berghmans, H.; Smets, G. – *Morphology and melting behavior of semicrystalline poly (ethylene terephthalate). I. Isothermally crystallized PET*. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **18**, 1311-1324, 1980.

Guan, B.X.; Phillips, P.J. – *Does isothermal crystallization ever occur?* Polymer **46**, 8763-8773, 2005.

Guenther, G.K.; Baird, D.G. – *Rheology of a textured fluid consisting of poly (ethylene terephthalate) and nylon 6,6*. J. Appl. Polym. Sci. **59**, 845-859, 1996.

Gümther, B.; Zachmann, H.G. – *Influence of molar mass and catalysts on the kinetics of crystallization and on the orientation of poly (ethylene terephthalate)*. Polymer **24**, 1008-1041, 1983.

Guo, X.; Gu, L.; Feng, X. – *The glass transition, crystallization, and melting characteristics of a class of polyester ionomers*. J. Appl. Polym. Sci. **86**, 3660-3666, 2002.

Gupta, A.K.; Gupta, V.B. – *The effect of addition of high-density polyethylene on the crystallization and mechanical properties of polypropylene and glass-fiber-reinforced polypropylene*. J. Appl. Polym. Sci. **27**, 4669-4686, 1982.

Hage Jr, E. – *Compósitos e blendas poliméricas: curso de blendas poliméricas*. São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 1989. Apostila.

Hage, E.; Ferreira, I.A.S.; Manrich, S.; Pessan, L.A. – *Crystallization Behavior of PBT/ABS Polymer Blends*. J. Appl. Polym. Sci. **71**, 423-430, 1999.

Hale, W.; Keskkula, H.; Paul, D.R. – *Compatibilization of PBT/ABS blends by methyl methacrylate-glycidyl methacrylate-ethyl acrylate terpolymers*. Polymer **40**, 365-377, 1999. **A**

Hale, W.R.; Pessan, L.A.; Keskkula, H.; Paul, D.R. – *Effect of compatibilization and ABS type on properties of PBT/ABS blends*. Polymer **40**, 4237-4250, 1999. **B**

Hale, W.; Lee, J.H.; Keskkula, H.; Paul, D.R. – *Effect of PBT melt viscosity on the morphology and mechanical properties of compatibilized and uncompatibilized blends with ABS*. Polymer **40**, 3621-3629, 1999.

Han, C.D.; Chuang, H.K. – *Criteria for rheological compatibility of polymer blends*. J. Appl. Polym. Sci. **30**, 4431-4454, 1985.

Haralabakopoulos, A.A.; Tsiourvas, D.; Paleos, C.M. – *Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides*. J. Appl. Polym. Sci. **71**, 2121-2127, 1999.

Hargis, M.J.; Grady, B.P. – *Effect of sample size on isothermal crystallization measurements performed in a differential scanning calorimeter: A method to determine Avrami parameters without sample thickness effects*. Thermochimica Acta **443**, 147-158, 2006.

Harnisch, K.; Muschik, H. – *Determination of the Avrami Exponent of Partially Crystallized Polymers by DSC-(DTA-) Analyses*. Colloid Polym. Sci. **261**, 908-913, 1983.

Hay, J.N.; Przekop, Z.J. – *Extensions of the Avrami equation to various polymer crystallization models*. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **17**, 951-959, 1979.

Hergenrother, W.L. – *Influence of copolymeric poly (diethylene glycol) terephthalate on the thermal stability of*

- poly (ethylene terephthalate)*. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **12**, 875-883, 1974.
- Hieber, C.A. – *Correlations for the quiescent crystallization kinetics of isotactic polypropylene and poly (ethylene terephthalate)*. Polymer **36**, 1455-1467, 1995.
- Hoffman, J.D.; Lauritzen, J.J. – *Crystallization of bulk polymers with chain folding: Theory of growth of lamellar spherulites*. J. Research Natl. Bur. Standards, **65-A (4)**, 297-336, 1961.
- Hoffman, J.D.; Weeks, J.J. – *Melting process and the equilibrium melting temperature of polychlorotrifluoroethylene*. J. Research Natl. Bur. Standards, **66-A**, 13-28, 1962.
- Hoffman, J.D.; Weeks, J.J. – *Rate of spherulite crystallization with chain folds in polychlorotrifluoroethylene*. J. Chem. Phys. **37**, 1723-1741, 1962.
- Hong, P.D.; Chung, W.T.; Hsu, C.F. – *Crystallization kinetics and morphology of poly (trimethylene terephthalate)*. Polymer **43**, 3335-3343, 2002.
- Hsiao, B.S.; Chang, I.Y.; Sauer, B. – *Isothermal crystallization kinetics of poly (ether ketone ketone) and its carbon-fibre-reinforced composites*. Polymer **32**, 2799-2805, 1991.
- Hsiao, B.S.; Gardner, K.H.; Wu, D.Q.; Chu, B. – *Time-resolved X-ray study of poly (aryl ether ether ketone) crystallization and melting behaviour: 1. Crystallization*. Polymer **34**, 3986-3995, 1993.
- Hu, G.H. – *Reactive extrusion at the crossroads: curso de extrusão reativa*. São Carlos: Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, 2000. Apostila.
- Hu, Y.S.; Hiltner, A.; Baer, E. – *Improving oxygen barrier properties of poly (ethylene terephthalate) by incorporating isophthalate. II. Effect of crystallization*. J. Appl. Polym. Sci **98**, 1629-1642, 2005. **A**
- Hu, Y.S.; Liu, R.Y.F.; Rogunova, M.; Schiraldi, D.A.; Nazarenko, S.; Hiltner, A.; Baer, E. – *Oxygen-barrier properties of cold-crystallized and melt-crystallized poly (ethylene terephthalate-co-4,4-bibenzoate)*. J. Appl. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **40**, 2489-2503, 2002.
- Hu, Y.S.; Pratiapati, V.; Mehta, S.; Schiraldi, D.A.; Hiltner, A.; Baer, E. – *Improving gas barrier of PET by blending with aromatic polyamides*. Polymer **46**, 2685-2698, 2005. **B**
- Huang, H.; Gu, L.; Ozaki, Y. – *Non-isothermal crystallization and thermal transitions of a biodegradable, partially hydrolyzed poly (vinyl alcohol)*. Polymer **47**, 3935-3945, 2006.
- Huang, Y.; Liu, Y.; Zhao, C. – *Morphology and properties of PET/PA-6/E-44 blends*. J. Appl. Polym. Sci **69**, 1505-1515, 1998.
- Hwang, J.C.; Chen, C.C.; Chen, H.L.; Yang, W.C.O. – *Analysis of two-stage crystallization kinetics for poly (ethylene terephthalate)/poly (ether imide) blends*. Polymer **38**, 4097-4101, 1997.
- Hwang, S.H.; Jung, J.C.; Lee, S.W. – *Crystallinity and thermal characterization of P (HB-HV)/PVAc blend*. Eur. Polym. J. **34**, 949-953, 1998.
- Ignatov, V.N.; Pilati, F.; Berti, C.; Tartari, V.; Carraro, C.; Nadali, G.; Fiorini, M.; Toselli, M. – *PET synthesis in presence of lanthanide catalysts*. J. Appl. Polym. Sci. **58**, 771-777, 1995.
- Imai, M.; Mori, K.; Mizukami, T.; Kaji, K.; Kanaya, T. – *Structural formation of poly (ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization: 1. Ordered structure appearing before crystal nucleation*. Polymer **33**, 4451-4456, 1992.
- Imai, S.; Shimono, S.; Fukushima, Y.; Umezaki, K.; Okada, M.; Takahashi, H.; Matsuda, H. – *Activation energy for crystallization of low molecular weight poly (ethylene oxide) and low molecular weight poly (ethylene oxide)/poly (methyl methacrylate) blends determined by DSC and polarized optical microscopy*. Thermochimica Acta, **267**, 259-268, 1995.

- Incarnato, L.; Motta, O.; Acierno, D. – *Thermal behaviour of the PET/Rodrun 3000 system*. Polymer **39**, 5085-5091, 1998.
- Itagaki, H.; Kato, S. – *Dynamic process of recrystallization of poly (ethylene terephthalate) solids revealed by fluorescence spectroscopy*. Polymer **40**, 3501-3504, 1999.
- Jabarin, S.A. – *Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. III. Effect of moisture on the crystallization behavior of PET from the glassy state*. J. Appl. Polym. Sci. **34**, 103-108, 1987. **A**
- Jabarin, S.A. – *Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. I. Isothermal crystallization from the melt*. J. Appl. Polym. Sci. **34**, 85-96, 1987. **B**
- Jabarin, S.A. – *Crystallization kinetics of polyethylene terephthalate. II. Dynamic crystallization of PET*. J. Appl. Polym. Sci. **34**, 97-102, 1987. **C**
- Jang, J.; Sim, K. – *Spectroscopic studies of the crystallization behaviour in poly (ether imide)/poly (ethylene terephthalate) blends*. Polymer **38**, 4043-4048, 1997.
- Jang, L. W.; Lee, K.H.; Lee, D.C.; Yoon, J.S.; Chin, I.; Choi, H.J. – *Alternating Copolymers as Compatibilizer for Blends of poly (ethylene terephthalate) and polystyrene*. J. Appl. Polym. Sci. **78**, 1998-2007, 2000.
- Jeziorny, A. – *Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by d.s.c.* Polymer **19**, 1142-1144, 1978.
- Jog, J.P.; Shingankuli, V.L.; Nadkarni, V.M. – *Crystallization of poly (phenylene sulfide) in blends with high density polyethylene and poly (ethylene terephthalate)*. Polymer **34**, 1966-1969, 1993.
- Jonas, A.; Legras, R. – *Thermal stability and crystallization of poly (aryl ether ether ketone)*. Polymer **32**, 2691-2706, 1991.
- Ju, M.Y.; Chang, F.C. – *Compatibilization of PET/PS blends through SMA and PMPI dual compatibilizers*. Polymer **41**, 1719-1730, 2000.
- Juana, R.; Jauregui, A.; Calahorra, E.; Cortázar, M. – *Non-isothermal crystallization of poly (hydroxy ether of bisphenol-A)/poly (ϵ -caprolactone), PH/PCL blends*. Polymer **37**, 3339-3345, 1996.
- Jun, H.W.; Chae, S.H.; Park, S.S.; Myung, H.S.; Im, S.S. – *Relationship between sequence distribution and transesterification of PEN/PET random/block copolyesters*. Polymer **40**, 1473-1480, 1999.
- Kalfoglou, N.K.; Skafidas, D.S.; Kallitsis, J.K. – *Blends of poly (ethylene terephthalate) with unmodified and maleic anhydride grafted acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer*. Polymer **37**, 3387-3395, 1996.
- Kampert, W.; Sauer, B.B. – *Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in poly (ethylene-2,6-naphthalene dicarboxylate) (PEN) and blends with poly (ethylene terephthalate) (PET)*. Polymer **42**, 8703-8714, 2001.
- Kang, H.; Lin, Q.; Armentrout, R.S.; Long, T.E. – *Synthesis and characterization of telechelic poly (ethylene terephthalate) sodiosulfonate ionomers*. Macromolecules **35**, 8738-8744, 2002.
- Karayannidis, G.P.; Sideridou, I.D.; Zamboulis, D.X.; Bikiaris, D.N.; Sakalis, A.J. – *Thermal behavior and tensile properties of poly (ethylene terephthalate-co-ethylene isophthalate)*. J. Appl. Polym. Sci. **78**, 200-207, 2000.
- Keith, H.D.; Padden Jr, F.J. – *Spherulitic crystallization from the melt. I. Fractionation and impurity segregation and their influence on crystalline morphology*. J. Appl. Phys. **35**, 1270-1285, 1964. **A**
- Keith, H.D.; Padden Jr, F.J. – *A discussion of spherulitic crystallization and spherulitic morphology in high polymers*. Polymer **27**, 1463-1471, 1986.
- Keith, H.D.; Padden Jr, F.J. – *Spherulitic crystallization from the melt. II. Influence of fractionation and impurity*

segregation on the kinetics of crystallization. J. Appl. Phys. **35**, 1286-1296, 1964. **B**

Keith, H.D.; Padden Jr, F.J. – *Spherulitic morphology in polyethylene and isotactic polystyrene: Influence of diffusion of segregated species.* J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **25**, 2371-2392, 1987.

Keith, H.D.; Padden, F.J. – *Banding in polyethylene and other spherulites.* Macromolecules **29**, 7776-7786, 1996.

Keith, H.D.; Padden, F.J. – *The optical behaviour of spherulites in crystalline polymers. Part I. Calculation of theoretical extinction patterns in spherulites with twisting crystalline orientation.* J. Polym. Sci. **39**, 101-122, 1959.

Keller, A. – *The spherulitic structure of crystalline polymers. Part. I. Investigations with the polarizing microscope.* J. Polym. Sci. **17**, 291-308, 1955.

Keller, A.; Cheng, S.Z.D. – *The role of metastability in polymer phase transitions.* Polymer, **39**, 4461-4487, 1998.

Kenny, J.M.; Maffezzoli, A.; Nicolais, L. – *A new kinetic model for polymer crystallization derived by calorimetric analysis.* Thermochimica Acta **227**, 83-95, 1993.

Kenwright, A.M.; Peace, S.K.; Richards, R.W.; Bunn, A.; MacDonald, W.A. – *End group modification in poly (ethylene terephthalate).* Polymer **40**, 2035-2040, 1999.

Kiflie, Z.; Piccarolo, S.; Brucato, V.; Baltá-Calleja, F.J. – *Role of thermal history on quiescent cold crystallization of PET.* Polymer **43**, 4487-4493, 2002.

Kim, J.K.; Lee, H. – *The effect of PS-GMA as an in situ compatibilizer on the morphology and rheological properties of immiscible PBT/PS blends.* Polymer **37**, 305-311, 1996.

Kim, S.H.; Ahn, S.H.; Hirai, T. – *Crystallization kinetics and nucleation activity of silica nanoparticle-filled poly (ethylene 2, 6-naphthalate).* Polymer **44**, 5625-5634, 2003.

Kim, S.H.; Park, S.W.; Gil, E.S. – *Crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate) with thermotropic liquid crystalline polymer blends.* J. Appl. Polym. Sci. **67**, 1383-1392, 1998.

Kim, W.N.; Burns, C.M. – *Phase behavior of blends of PC with partially miscible polymers.* J. Appl. Polym. Sci. **41**, 1575-1593, 1990.

Kim, Y.; Yoo, J.E.; Kim, C.K. – *Miscibility of copolycarbonate blends with poly (styrene-co-acrylonitrile) copolymer and their interaction energies.* Polymer **44**, 5439-5447, 2003.

Kint, D.P.R.; Ilarduya, A.M.; Sansalvadó, A.; Ferrer, J.; Muñoz-Guerra, S. – *Microstructure and crystallization of melt-mixed poly (ethylene terephthalate)/poly (ethylene isophthalate) blends.* J. Appl. Polym. Sci. **90**, 3076-3086, 2003.

Kint, D.P.R.; Rudé, E.; Llorens, J.; Muñoz-Guerra, S. – *Crystallization and properties of poly (ethylene terephthalate) copolymers contain 5-tert-butyl isophthalic units.* Polymer **43**, 7529-7537, 2002.

Kissinger, H.E. – *Variation of the peak temperature with heating rate in differential thermal analysis.* J. Res. Natl. Bur. Stds. **57**, 217-221, 1956.

Klemmer, N.; Jungnickel, B.J. – *Über eine kristallisationskinetische anomalie in mischungen aus polyethylenen und polyoxymethylen.* Colloid Polym. Sci. **262**, 381-386, 1984.

Kong, X.; Yang, X.; Li, G.; Zhao, X.; Zhou, E.; Ma, D. – *Nonisothermal crystallization kinetics: poly (ethylene terephthalate)-poly (ethylene oxide) segmented copolymer and poly (ethylene oxide) homopolymer.* Eur. Polym. J. **37**, 1855-1862, 2001.

Kong, Y.; Hay, J.N. – *Miscibility and crystallization behaviour of poly (ethylene terephthalate)/polycarbonate blends.* Polymer **43**, 1805-1811, 2002.

- Kong, Y.; Hay, J.N. – *Multiple melting behaviour of poly (ethylene terephthalate)*. Polymer **44**, 623-633, 2003.
- Kong, Y.; Hay, J.N. – *The measurement of the crystallinity of polymers by DSC*. Polymer **43**, 3873-3878, 2002.
- Koutsky, J.A.; Walton, A.G.; Baer, E. – *Nucleation of Polymer Droplets*. J. Appl. Phys. **38**, 1832-1839, 1967.
- Kress, J.; Bari, B.; Klari, I. – *Miscibility of poly (vinyl chloride) with ter-poly (a-methylstyrene-acrylonitrile-methyl methacrylate)*. Thermochimica Acta **231**, 215-223, 1994.
- Krutphun, P.; Supaphol, P. – *Thermal and crystallization characteristics of poly (trimethylene terephthalate)/poly (ethylene naphthalate) blends*. Eur. Polym. J. **41**, 1561-1568, 2005.
- Kubo, H.; Sato, H.; Okamoto, M.; Kotaka, T. – *Elongational flow opto-rheometry for polymeric liquids: 4. Rayleigh scattering studies on elongational flow-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate) in the supercooled state*. Polymer **39**, 501-503, 1998.
- Kwei, K.; Frisch, H.L. – *Interaction parameter in polymer mixtures*. Macromolecules **11**, 1267-1271, 1978.
- Lauritzen, J.J.; Hoffman, J.D. – J. Res. Natl. Bur. Std. **64-A**, 73, 1960.
- Lazcano, S.; Fatou, J.G.; Marco, C.; Bello, A. – *Crystallization regimes in poly (dimethylthietane) fractions*. Polymer **29**, 2076-2080, 1988.
- Lee, C.H. – *Non-linear spherulite growth and phase change at the spherulite growth front in isotactic polypropylene/partially hydrogenated oligo (styrene-co-indene) blend*. Polymer **39**, 5197-5201, 1998.
- Lee, J.K.; Choi, W.S.; Kwon, H.K.; Lee, K.H. – *Liquid-liquid phase separation and crystallization behavior of poly (ethylene terephthalate)/poly (ether imide) blend*. Polymer **43**, 2827-2833, 2002.
- Lee, J.S.; Park, K.Y.; Yoo, D.J.; Suh, K.D. – *In Situ compatibilization of PET/PS blends through carbamate-functionalized reactive copolymers*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **38**, 1396-1404, 2000.
- Lee, W.D.; Yoo, E.S.; Im, S.S. – *Crystallization behavior and morphology of poly (ethylene 2,6-naphthalate)*. Polymer **44**, 6617-6625, 2003.
- Lee, Y.; Char, K. – *Enhancement of interfacial adhesion between amorphous polyamide and polystyrene by in-situ copolymer formation at the interface*. Macromolecules **27**, 2603-2609, 1994.
- Li, B.; Yu, J.; Lee, S.; Ree, M. – *Crystallizations of poly (ethylene terephthalate co ethylene isophthalate)*. Polymer **40**, 5371-5375, 1999.
- Li, B.; Yu, J.; Lee, S.; Ree, M. – *Poly (ethylene terephthalate co ethylene isophthalate)-relationship between physical properties and chemical structures*. Eur. Polym. J. **35**, 1607-1610, 1999.
- Li, C.; Tian, G.; Zhang, Yong; Zhang, Yinxi – *Crystallization behavior of polypropylene/polycarbonate blends*. Poly. Test. **21**, 919-926, 2002.
- Li, D.; Han, B.; Liu, Z.; Zhao, D. – *Phase behavior of supercritical CO₂/Styrene/Poly (ethylene terephthalate) (PET) system and preparation of polystyrene/PET composites*. Polymer **42**, 2331-2337, 2001.
- Li, W.; Kong, X.; Zhou, E.; Ma, D. – *Isothermal crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)-poly (ethylene oxide) segmented copolymer with two crystallizing blocks*. Polymer **46**, 11655-11663, 2005.
- Li, Z.M.; Li, L.; Shen, K.Z.; Yang, M.B.; Huang, R. – *In situ poly (ethylene terephthalate) microfibers- and shear-induced non-isothermal crystallization of isotactic polypropylene by on-line small angle X-ray scattering*. Polymer **46**, 5358-5367, 2005.
- Liang, B.; Pan, L.; He, X. – *Structure and properties of blend fibers from poly (ethylene terephthalate) and liquid crystalline polymer*. J. Appl. Polym. Sci. **66**, 217-224, 1997.

- Lim, J.Y.; Kim, S.Y. – *Properties of high-speed spun high molecular weight poly (ethylene terephthalate) filaments*. J. Appl. Polym. Sci. **71**, 1283-1291, 1999.
- Limanovich, A.D.; Platé, N.A.; Kudryavtsev, Y.V. – *Reactions in polymer blends: interchain effects and theoretical problems*. Prog. Polym. Sci. **27**, 915-970, 2002.
- Lin, C.C. – *The rate of crystallization of poly (ethylene terephthalate) by differential scanning calorimetry*. J. Appl. Polym. Sci. **49**, 1395-1403, 1992.
- Lin, S.B.; Koenig, J. – *A kinetic analysis of the gauche-trans isomerization in semicrystalline poly (ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci. **21**, 2365-2378, 1983.
- Liu, M.; Zhao, Q.; Wang, Y.; Zhang, C.; Mo, Z.; Cao, S. – *Melting behaviors, isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of nylon 1212*. Polymer **44**, 2537-2545, 2003.
- Liu, R.Y.F.; Hu, Y.S.; Hibbs, M.R.; Collard, D.M.; Schiraldi, D.A.; Hiltner, A.; Baer, E. – *Improving oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) by incorporating isophthalate. I. Effect of orientation*. J. Appl. Polym. Sci. **98**, 1615-1628, 2005.
- Liu, R.Y.F.; Hu, Y.S.; Schiraldi, D.A.; Hiltner, A.; Baer, E. – *Crystallinity and oxygen transport properties of PET bottle walls*. J. Appl. Polym. Sci. **94**, 671-677, 2004.
- Liu, S.; Yu, Y.; Cui, Y.; Zhang, H.; Mo, Z. – *Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Nylon-11*. J. Appl. Polym. Sci. **70**, 2371-2380, 1998.
- Liu, T. – *Melting behaviour of isotactic polystyrene revealed by differential scanning calorimetry and transmission electron microscopy*. Eur. Polym. J. **39**, 1311-1317, 2003.
- Liu, T.; Mo, Z.; Wang, S.; Zhang, H. – *Nonisothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly (Aryl Ether Ether Ketone Ketone)*. Polym. Eng. Sci. **37**, 568-575, 1997. **A**
- Liu, T.; Petermann, J. – *Multiple melting behavior in isothermally cold-crystallized isotactic polystyrene*. Polymer **42**, 6453-6461, 2001.
- Liu, T.; Yan, S.; Bonnet, M.; Lieberwirth, I.; Rogausch, K.D.; Petermann, J. – *DSC and TEM investigations on multiple melting phenomena in isotactic polystyrene*. J. Mater. Sci. **35**, 5047-5055, 2000.
- Liu, T.; Mo, Z.; Wang, S.; Zhang, H. – *Isothermal melt and cold crystallization kinetics of poly (aryl ether ether ketone ketone) (PEEKK)*. Eur. Polym. J. **33**, 1405-1414, 1997. **B**
- Liu, T.; Mo, Z.; Zhang, H. – *Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly (aryl ether ketone): PEDEKMK*. J. Appl. Polym. Sci. **67**, 815-821, 1998.
- Liu, Z.; Maréchal, P.; Jérôme, R. – *Melting and crystallization of poly (vinylidene fluoride) blended with polyamide 6*. Polymer **38**, 5149-5153, 1997.
- Lo, C.T.; Seifert, S.; Thiyagarajan, P.; Narasimhan, B. – *Phase behavior of semicrystalline polymer blends*. Polymer **45**, 3671-3679, 2004.
- Lo, D.W.; Chiang, C.R.; Chang, F.C. – *Reactive compatibilization of PET and PPE blends by epoxy couplers*. J. Appl. Polym. Sci. **97**, 739-753, 1997.
- Lodefier, Ph.; Jonas, A.M.; Legras, R. – *Chemical heterogeneity of poly (ethylene terephthalate) as revealed by temperature rising elution fractionation and its influence on polymer thermal behavior: A comparison with poly (ethylene terephthalate-co-isophthalate)*. Macromolecules **32**, 7135 -7139, 1999.
- Loontjens, T.; Pauwels, K.; Derks, F.; Neilen, M.; Sham, C.K.; Serné, M. – *The action of chain extenders in Nylon-6, PET, and model compounds*. J. Appl. Polym. Sci. **65**, 1813-1819, 1997.
- Lorenzetti, C.; Finelli, L.; Lotti, N.; Vannini, M.; Gazzano, M.; Berti, C.; Munari, A. – *Synthesis and*

characterization of poly (propylene terephthalate/2,6-naphthalate) random copolyesters. *Polymer* **46**, 4041-4051, 2005.

Lorenzo, A.T.; Arnal, M.L.; Albuérne, J.; Müller, A.J. – *DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data: Guidelines to avoid common problems*. *Polym. Test.* **26**, 222-231, 2007.

Lovering, E.G.; Wooden, D.C. – *Transitions in 1,4-Polyisoprene*. *J. Polym. Sci. Part A-2* **7**, 1639-1649, 1969.

Lovinger, A.J.; Davis, D.D.; Padden Jr, F.J. – *Kinetics analysis of the crystallization of poly (p-phenylene sulphide)*. *Polymer* **26**, 1595-1604, 1985.

Lu, X.F.; Hay, J.N. – *Isothermal Crystallization Kinetics and Melting Behaviour of Poly (ethylene Terephthalate)*. *Polymer* **42**, 9423-9432, 2001.

Lu, X; Hay, J.N. – *The effect of physical aging on the rates of cold crystallization of poly (ethylene terephthalate)*. *Polymer* **41**, 7427-7436, 2000.

Lu, X; Windle, A.H. – *Crystallization of random copolymers of poly (ethylene terephthalate) and poly (ethylene naphthalene-2,6-dicarboxalate)*. *Polymer* **36**, 451-459, 1995.

Maa, C.T.; Chang, F.C. – *In situ compatibilization of PET/PS blends through reactive copolymers*. *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 913-924, 1993.

Machado, L.D.B.; Matos, J.R. – *Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial*. Técnicas de caracterização de polímeros, Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2004.

Magagnini, P.; Tonti, M.S.; Masseti, M.; Paci, M.; Minkova, L.I.; Miteva, T.T. – *Phase behavior of blends of poly (ethylene terephthalate) with liquid-crystalline polymers*. *Polym. Eng. Sci.* **39**, 1572-1586, 1998.

Mahendrasingam, A.; Martin, C.; Fuller, W.; Blundell, D.J.; Oldman, R.J.; MacKerron, D.H.; Harvie, J.L.; Riekel, C. *Polymer* **41**, 1217-1221, 2000.

Makarewicz, P.J.; Wilkes, G.L. – *Morphology studies of the liquid-induced crystallization of poly (ethylene terephthalate): Effects of polymer blending, nucleating agents, and molecular weight*. *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 1619-1638, 1979.

Mancini, S.D.; Zanin, M. – *Influência de meios reacionais na hidrólise do PET*. *Polímeros: Ciências e tecnologia* **12**, 34-40, 2002.

Mancini, S.D.; Zanin, M. – *Recyclability of the PET from virgin resin*. *Materials Research* **2**, 33-38, 1999.

Mandelkern, L. – *Crystallization of polymers*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1964.

Mandelkern, L.; Quinn Jr, F.A.; Flory, P.J. – *Crystallization kinetics in high polymers. I. Bulk polymers*. *J. Appl. Phys.* **25**, 830-839, 1954.

Marentette, J.M.; Brown, G.R. – *The crystallization of poly (ethylene oxide) in blends with neat and plasticized poly (vinyl chloride)*. *Polymer* **39**, 1415-1427, 1998.

Marinelli, A.L.; Bretas, R.E.S. – *Cinética de cristalização isotérmica de poliésteres de engenharia*. *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros/ IX International Macromolecular Colloquium*, Gramado, 365-368, 2004.

Martinelli, A.; D'Ilario, L.; Caminiti, R. – *Poly (p-phenylene sulfide) nonisothermal cold-crystallization*. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **43**, 2725-2736, 2005.

Martuscelli, E.; Pracella, M.; Crispino, L. – *Crystallization behaviour of fractions of isotactic polypropylene with different degrees of stereoregularity*. *Polymer* **24**, 693-699, 1983.

Martuscelli, E.; Pracella, M.; Crispino, L. – *Crystallization behaviour of fractions of isotactic polypropylene with different degrees of stereoregularity*. *Polymer* **24**, 693-699, 1983-A.

- Martuscelli, E.; Silvestre, C.; Abate, G. – *Morphology, crystallization and melting behaviour of films of isotactic polypropylene blended with ethylene-propylene copolymers and polyisobutylene*. *Polymer* **23**, 229-237, 1982.
- Martuscelli, E.; Silvestre, C.; Bianchi, L. – *Properties of thin films of isotactic polypropylene blended with polyisobutylene and ethylene-propylene-diene terpolymer rubbers*. *Polymer* **24**, 1458-1468, 1983-B.
- Massebeuf, S.; Fonteix, C.; Hoppe, S.; Pla, F. – *Development of new concepts for the control of polymerization process: Multiobjective optimization and decision engineering. I. Application to emulsion homopolymerization of styrene*. *J. Appl. Polym. Sci.* **87**, 2383-2396, 2003.
- McKay, I.D. – *Polystyrene / Polyethylene Terephthalate / Polystyrene-block-Polycaprolactone Blends: Emulsification and Mechanical Performance*. *J. Appl. Polym. Sci.* **43**, 1593-1603, 1991.
- Mehta, A.; Gaur, U.; Wunderlich, B. – *Equilibrium melting parameters of poly (ethylene terephthalate)*. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.* **16**, 289-296, 1978.
- Minakov, A.A.; Mordvintsev, D.A.; Schick, C. – *Melting and reorganization of poly (ethylene terephthalate) on fast heating (1000 K/s)*. *Polymer* **45**, 3755-3763, 2004.
- Minkova, L.I.; Magagnini, P.L. – *Non-isothermal crystallization kinetics of poly (phenylene sulfide)/Vectra-B blends*. *Polymer* **36**, 2059-2063, 1995.
- Mitra, D.; Misra, A. – *Study on the effect of dibenzylidene sorbitol as a nucleating agent on the crystallization and morphology of poly (ethylene terephthalate)*. *J. Appl. Polym. Sci.* **36**, 387-402, 1988.
- Miyagi, A.; Wunderlich, B. – *Superheating and reorganization on melting of poly (ethylene terephthalate)*. *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Phys.* **10**, 1401-1405, 1972.
- Molinuevo, C.H.; Mendez, G.A.; Müller, A.I. – *Nucleation and crystallization of PET droplets dispersed in an amorphous PC matrix*. *J. Appl. Polym. Sci.* **70**, 1725-1735, 1998.
- Morales, A.R. – *Diagrama de fases, cinética de cristalização e morfologia de blendas ternárias de poli (eter-eter-cetona), poli (eter-imida) e cristal líquido polimérico*. São Carlos, Universidade federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de tecnologia, 1994. Tese de Doutorado.
- Morales, E.V.; Vega, L.J.; Villar, C.E.; Antiquera, M.J.; Fadrugas, R.C. – *Some comments about the erros in the Avrami plots*. *Scripta Materialia* **52**, 217-219, 2005.
- Morgan, L.B. – *Crystallization phenomena in polymers. II. The course of the crystallization*. *Phil. Trans. Roy. Soc.* **A247**, 13, 1954.
- Morgan, R.L.; Hill, M.J.; Barham, P.J. – *Morphology, melting behaviour and co-crystallization in polyethylene blends: the effect of cooling rate on two homogeneously mixed blends*. *Polymer* **40**, 337-348, 1999.
- Mubarak, Y.; Harkin-Jones, E.M.A.; Martin, P.J.; Ahmad, M. – *Modeling of non-isothermal crystallization kinetics of isotactic polypropylene*. *Polymer* **42**, 3171-3182, 2001.
- Muniz, E.C. – *Miscibilidade e Separação de Fases de Blendas Poliméricas*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 1993. Tese de Doutorado.
- Myung, H.S.; Yoon, W.J.; Yoo, E.S.; Kim, B.C.; Im, S.S. – *Effect of Shearing on Crystallization Behavior of Poly(ethylene terephthalate)*. *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 2640-2646, 2001.
- Nadkarni, V.M.; Shingankuli, V.L.; Jog, J.P. – *Effect of blending on the crystallization behavior of PET*. *J. Appl. Polym. Sci.* **46**, 339-351, 1992.
- Nakamura, K.; Katayama, K.; Amano, T. – *Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. II. Consideration of the isokinetic condition*. *J. Appl. Polym. Sci.* **17**, 1031-1041, 1973.
- Nakamura, K.; Watanabe, T.; Katayama, K.; Amano, T. – *Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers. I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions*. *J. Appl. Polym. Sci.* **16**, 1077-1091, 1972.

- Nishi, T.; Wang, T.T.; Kwei, T.K. – *Thermally Induced Phase Separation Behavior of Compatible Polymer Mixtures*. *Macromolecules* **8**, 227-234, 1975.
- Nogales, A.; Ezquerra, T.A.; Denchev, Z.; Calleja, F. J.B. – *Induction time for cold crystallization in semi-rigid polymers: PEN and PEEK*. *Polymer* **42**, 5711-5715, 2001.
- Norton, D.R.; Keller, A. – *The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene*. *Polymer* **26**, 704-716, 1985.
- Okada, T.; Saito, H.; Inoue, T. – *Kinetic studies of crystallization in mixtures of isotactic polystyrene and atactic polystyrene*. *Polymer* **35**, 5699-5705, 1994.
- Okamoto, M.; Kotaka, T. – *Phase separation and homogenization in poly (ethylene naphthalene-2,6-dicarboxalate)/poly(ethylene terephthalate) blends*. *Polymer* **38**, 1357-1361, 1997.
- Olabisi, O.; Robeson, L.M.; Shaw, M.T. – *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979.
- Orta, C.A.A.; Rodríguez, F.J.M.; Wang, Z.G.; Rodríguez, D.N.; Hsiao, B.S.; Yeh, F. – *On the nature of multiple melting in poly(ethylene terephthalate) (PET) and its copolymers with cyclohexylene dimethylene terephthalate (PET/CT)*. *Polymer* **44**, 1527-1535, 2003.
- Ou, C.F.; Lin, C.C. – *Blends of poly (ethylene terephthalate) with co [poly (ethylene terephthalate-p-oxybenzoate)].III. Crystallization behaviour observed by polarized light microscopy*. *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 1447-1454, 1996. **A**
- Ou, C.F.; Lin, C.C. – *Blends of polyethylene terephthalate with co [poly (ethylene terephthalate-p-oxybenzoate)] I. Crystallization kinetics by DSC study*. *J. Appl. Polym. Sci.* **54**, 1223-1231, 1994.
- Ou, C.F.; Lin, C.C. – *Co [poly (ethylene terephthalate-p-oxybenzoate)] and its blends with poly (ethylene terephthalate): Transesterification reaction and fractured surface morphology*. *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 1379-1387, 1996. **B**
- Oyama, H.T.; Kitagawa, T.; Ougizawa, T.; Inoue, T.; Weber, M. – *Novel application of reactive blending: tailoring morphology of PBT/SAN blends*. *Polymer* **45**, 1033-1043, 2004.
- Oyanguren, P.A.; Frontini, P.M.; Williams, R.J.J.; Vigier, G.; Pascault, J.P. – *Reaction-induced phase separation in poly (butylene terephthalate)-epoxy systems: 2. Morphologies generated and resulting properties*. *Polymer* **37**, 3087-3092 1996.
- Oyanguren, P.A.; Galante, M.J.; Andromaque, K.; Frontini, P.M.; Williams, R.J.J. – *Development of bicontinuous morphologies in polysulfone-epoxy blends*. *Polymer* **40**, 5249-5255, 1999.
- Ozawa, T. – *Kinetics of non-isothermal crystallization*. *Polymer* **12**, 150-158, 1971.
- Padden, F.J.; Keith, H.D. – *Spherulitic crystallization in polypropylene*. *J. Appl. Phys.* **30**, 1479-1484, 1959.
- Palys, I.H.; Phillips, P.J. – *Microkinetics of crystallization in poly (ethylene terephthalate)*. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.* **18**, 829-852, 1980.
- Pan, L.; Liang, B. – *A comparative study of in-situ composite fibers reinforced with different rigid liquid crystalline polymers*. *J. Appl. Polym. Sci.* **70**, 1035-1045, 1998.
- Pang, Y.X.; Jia, D.M.; Hu, H.J.; Hourston, D.J.; Song, M. – *Effects of a compatibilizing agent on the morphology, interface and mechanical behaviour of polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends*. *Polymer* **41**, 357-365, 2000.
- Papadopoulou, C.P.; Kalfoglou, N.K. – *Compatibility behaviour of blends of poly (ethylene terephthalate) with an amorphous copolyester*. *Polymer* **38**, 631-637, 1997.
- Papageorgiou, G.Z.; Karayannidis, G.P. – *Crystallization and melting behavior of poly (butylene naphthalene-*

- 2,6-dicarboxylate). *Polymer* **42**, 2637-2645, 2001.
- Papageorgiou, G.Z.; Karayannidis, G.P. – *Multiple melting behaviour of poly (ethylene-co-butylene naphthalate-2,6-dicarboxylate)s*. *Polymer* **40**, 5325-5332, 1999.
- Papageorgiou, G.Z.; Karayannidis, G.P. – *Observations during crystallization of poly (ethylene-co-butylene naphthalene-2,6-dicarboxylate)s*. *Polymer* **42**, 8197-8205, 2001.
- Papke, N.; Karger-Kocsis, J. – *Thermoplastic elastomers based on compatibilized poly (ethylene terephthalate) blends: effect of rubber type and dynamic cure*. *Polymer* **42**, 1109-1120, 2001.
- Patkar, M.; Jabarin, S.A. – *Effect of diethylene glycol (DEG) on the crystallization behavior of poly (ethylene terephthalate) (PET)*. *J. Appl. Polym. Sci.* **47**, 1749-1763, 1993.
- Paul, D.R.; Barlow, J.W. – *Polymer blends (or alloys)*. *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem.* **c 18 (1)**, 109-168, 1980.
- Paul, D.R.; Newman, S. – *Polymer blends*. Academic Press, New York, 1978. **Vol.1**
- Pereira, R.B.; Rocco, A.M. – *Nanostructure and crystallization kinetics of poly (ethylene oxide)/poly (4-vinylphenol-co-2-hydroxyethyl methacrylate) blends*. *Polymer* **46**, 12493-12502, 2005.
- Pérez-Cardenas, F.C.; Del Castillo, L.F.; Vera-Graziano, R. – *Modified Avrami expression for polymer crystallization kinetics*. *J. Appl. Polym. Sci.* **43**, 779-782, 1991.
- Phillips, P.J.; Vatansever, N. – *Regime transitions in fractions of cis-polyisoprene*. *Macromolecules* **20**, 2138-2146, 1987.
- Pilati, F.; Toselli, M.; Messori, M.; Manzoni, C.; Turturro, A.; Gattiglia, E.G. – *On specific factors affecting the crystallization of PET: the role of carboxyl terminal groups and residual catalysis on the crystallization rate*. *Polymer* **38**, 4469-4476, 1997.
- Pingping, Z.; Dezhu, M. – *Double cold crystallization peaks of poly (ethylene terephthalate) - 1. Samples isothermally crystallized at low temperature*. *Eur. Polym. J.* **33**, 1817-1818, 1999.
- Pingping, Z.; Dezhu, M. – *Study on the double cold crystallization peaks of poly (ethylene terephthalate) (PET): 2. Samples isothermally crystallized at high temperature*. *Eur. Polym. J.* **35**, 739-742, 1999.
- Pingping, Z.; Dezhu, M. – *Study on the double cold crystallization peaks of poly (ethylene terephthalate) - 3. The influence of the addition of calcium carbonate (CaCO₃)*. *Eur. Polym. J.* **36**, 2471-2475, 2000.
- Piorkowska, E.; Galeski, A.; Haudin, J.M. – *Critical assessment of overall crystallization kinetics theories and predictions*. *Prog. Polym. Sci.* **31**, 549-575, 2006.
- Pó, R.; Occhiello, E.; Giannotta, G.; Pelosini, L.; Abis, L. – *New polymeric materials for containers manufacture based on PET/PEN copolyesters and blends*. *Polym. Adv. Tech.* **7**, 365-373, 1996.
- Point, J.J.; Colet, M.C.; Dosiere, M. – *Test of the validity of the classical kinetic theory of polymer crystallization*. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **28**, 1275-1281, 1990.
- Pomposo, J.A.; Eguiazabal, I.; Calahorra, E.; Cortázar, M. – *Glass transition behaviour and interactions in poly (p-vinyl phenol)/polymethacrylate blends*. *Polymer* **34**, 95-102, 1993.
- Porter, R.S.; Wang, L. – *Compatibility and transesterification in binary polymer blends*. *Polymer* **33**, 2019-2030, 1992.
- Price, F.P. – *A phenomenological theory of spherulitic crystallization: Primary and secondary crystallization process*. *J. Polym. Sci. Part A* **3**, 3079-3086, 1965.
- Psarki, M.; Pracella, M.; Galeski, A. – *Crystal phase and crystallinity of polyamide 6/functionalized polyolefin*

blends. *Polymer* **41**, 4923-4932, 2000.

Pukánszky, B.; Tüdös, F.; Kalló, A.; Bodor, G. – *Multiple morphology in polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer blends*. *Polymer* **30**, 1399-1406, 1989.

Qiao, X.; Wang, X.; Zhao, X.; Mo, Z.; Zhang, H. – *Nonisothermal crystallization of poly (3-dodecylthiophene) and poly (3-octadecylthiophene)*. *Synthetic Metals* **113**, 1-6, 2000.

Qiu, Z.; Ikehara, T.; Nishi, T. – *Crystallization behaviour of biodegradable poly (ethylene succinate) from the amorphous state*. *Polymer* **44**, 5429-5437, 2003.

Qiu, Z.; Ikehara, T.; Nishi, T. – *Poly (hydroxybutyrate)/poly (butylene succinate) blends: miscibility and nonisothermal crystallization*. *Polymer* **44**, 2503-2508, 2003.

Qiu, Z.; Mo, Z.; Zhang, H.; Sheng, S.; Song, C. – *Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly (aryl ether ketone ether ketone ketone)*. *J. Appl. Polym. Sci.* **77**, 2865-2871, 2000.

Qiu, Z.; Yang, W. – *Crystallization kinetics and morphology of poly (butylene succinate)/poly (vinyl phenol) blend*. *Polymer* **47**, 6429-6437, 2006.

Rabello, M.S. – *The properties and crystallization behavior of photo-degraded polypropylene*. University of Newcastle upon Tyne, Department of Mechanical, Materials and Manufacturing Engineering, 1996. Tese de Doutorado.

Rabello, M.S.; White, J.R. – *Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene - II. Recrystallization of degraded molecules*. *Polymer* **38**, 6389-6399, 1997.

Radhakrishnan, J.; Kaito, A. – *Structure formation during the isothermal crystallization of oriented amorphous poly (ethylene terephthalate) films*. *Polymer* **42**, 3859-3866, 2001.

Rahman, M.H.; Nandi, A.K. – *Miscibility and Crystallization Behavior of Poly (ethylene terephthalate)/Poly (vinylidene fluoride) Blends*. *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 653-662, 2002. **A**

Rahman, M.H.; Nandi, A.K. – *On the crystallization mechanism of poly (ethylene terephthalate) in its blends with poly (vinylidene fluoride)*. *Polymer* **43**, 6863-6870, 2002. **B**

Ravinndranath, K.; Jog, J.P. – *Polymer crystallization kinetics: Poly (ethylene terephthalate) and poly (phenylene sulfide)*. *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 1395-1403, 1993.

Reinsch, V.E.; Rebenfeld, L. – *Crystallization of poly (ethylene terephthalate)/ polycarbonate blends. I. Unreinforced systems*. *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 1913-1927, 1996.

Reinsch, V.E.; Rebenfeld, L. – *Crystallization of poly (ethylene terephthalate)/ polycarbonate blends. II. The effects of fiber reinforcement*. *J. Appl. Polym. Sci.* **59**, 1929-1936, 1996.

Reinsch, V.E.; Rebenfeld, L. – *The influence of fibers on the crystallization of poly (ethylene terephthalate) as related to processing of composites*. *Polym. Comp.* **13**, 353-359, 1992.

Ren, M.; Song, J.; Zhao, Q.; Li, Y.; Chen, Q.; Zhang, H.; Mo, Z. – *Primary and secondary crystallization kinetic analysis of nylon 1212*. *Polym. Int.* **53**, 1658-1665, 2004.

Richardson, P.H.; Richards, R.W.; Blundell, D.J.; Mac Donald, W.A.; Mills, P. – *Differential scanning calorimetry and optical microscopy investigations of the isothermal crystallization of a poly (ethylene oxide)-poly (methyl methacrylate) block copolymer*. *Polymer* **36**, 3059-3069, 1995.

Rieger, J. – *The glass transition temperature T_g of polymers - Comparison of the values from differential thermal analysis (DTA, DSC) and dynamic mechanical measurements (torsion pendulum)*. *Polymer Testing* **20**, 199-204, 2001.

Roberts, R.C. – *Poly (ethylene terephthalate) I - Heat of Fusion*. *Polymer* **10**, 113-116, 1969.

- Roberts, R.C. – *Poly (ethylene terephthalate) II - Morphological changes on Annealing*. Polymer **10**, 117-125, 1969.
- Rodriguez, F.J.M.; Guuillen, R.L.; Mendoza, M.A.W. – *Solid-State polymerization and bulk crystallization behaviour of poly (ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci. **75**, 78-86, 2000.
- Rojanapitayakorn, P.; Thongyai, S.; Higgins, J.S.; Clarke, N. – *Effects of sample preparation method on mixing and phase separation in binary polymer blends*. Polymer **42**, 3475-3487, 2001.
- Run, M.; Wang, Y.; Yao, C.; Gao, J. – *Non-isothermal crystallization kinetics of poly (trimethylene terephthalate)/poly (ethylene 2,6-naphthalate) blends*. Thermochimica Acta, **447**, 13-21, 2006.
- Run, M.; Wu, S.; Zhang, D.; Wu, G. – *Melting behaviors and isothermal crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)/mesoporous molecular sieve composite*. Polymer **46**, 5308-5316, 2005.
- Run, M.; Yao, C.; Wang, Y. – *Morphology, isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of poly (methylene terephthalate)*. Eur. Polym. J. **42**, 655-662, 2006.
- Ruvolo-Filho, A.; Barros, A.F. – *Correlation between thermal properties and conformational changes in poly (ethylene terephthalate)/poly (ether imide) blends*. Polym. Degrad. Stab. **73**, 467-470, 2001.
- Rybníkář, F. – *Mechanism of secondary crystallization in polymers*. J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem. **1**, 2031-2038, 1963.
- Rybníkář, F. – *Secondary crystallization of polymers*. J. Polym. Sci. **44**, 517-522, 1960.
- Rychly, J.; Janigova, I. – *Avrami equation and nonisothermal crystallization of polyethylene investigated by DSC*. Thermochimica Acta **215**, 211-218, 1993.
- Saito, H.; Okada, T.; Hamane, T.; Inoue, T. – *Crystallization kinetics in mixtures of poly (vinylidene fluoride) and poly (methyl methacrylate): two step diffusion mechanism*. Macromolecules **24**, 4446-4449, 1991.
- Sajkiewicz, P.; Carpaneto, L.; Wasiak, A. – *Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate)*. Polymer **42**, 5365-5370, 2001.
- Samant, K.D.; Ng, Ka.M. – *Synthesis of prepolymerization stage in polycondensation process*. AIChE Journal **45**, 1808-1821, 1999.
- Sasaki, H.; Bala, P.K.; Yoshida, H.; Ito, E. – *Miscibility of PVDF/PMMA blends examined by crystallization dynamics*. Polymer **36**, 4805-4810, 1995.
- Schultz, J.M. – *Polymer Materials Science*. Prentice-Hall, New Jersey, 1974.
- Schultz, J.M. – *Roles of 'solute' and heat flow in the development of polymer microstructure*. Polymer **32**, 3268-3283, 1991.
- Seo, K.S.; Cloyd, J.D. – *Kinetics of hydrolysis and thermal degradation of polyester melt*. J. Appl. Polym. Sci. **42**, 845-850, 1991.
- Shafee, E.E.; Ueda, W. – *Crystallization and melting behavior of poly (ethylene oxide)/poly (n-butyl methacrylate) blends*. Eur. Polym. J. **38**, 1327-1335, 2002.
- Sheldon, R.P. – *The influence of extrusion conditions on the crystallization of polyethylene terephthalate film*. Polymer **4**, 213-217, 1963.
- Shi, Y.; Jabarin, S.A. – *Glass-transition and melting behaviour of poly (ethylene terephthalate)/poly (ethylene 2,6-naphthalate) blends*. J. Appl. Polym. Sci. **81**, 11-22, 2001.
- Shimizu, H.; Kitano, T.; Nakayama, K. – *Morphological control of LCP/PET blends using a melt mixer equipped with a milling part*. Materials Letters **58**, 1277-1281, 2004.

- Shiomi, T.; Tsukada, H.; Takeshita, H.; Takenaka, K.; Tezuka, Y. – *Crystallization of semicrystalline block copolymers containing a glassy amorphous component*. Polymer **42**, 4997-5004, 2001.
- Silva, A.M.L.M.V. – *Cinética de cristalização de poli (tereftalato de etileno) comercial*. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, IMA, 1991. Dissertação de Mestrado.
- Silvestre, C.; Cimmino, S.; Di Pace, E. – *Crystalizable polymer blends*. 1595-1609, 1996.
- Silvestre, C.; Cimmino, S.; Martuscelli, E.; Karasz, F.E.; MacKnight, W.J. – *Poly (ethylene oxide)/poly (methacrylate) blends: Influence of tacticity of poly (methyl methacrylate) on blend structure and miscibility*. Polymer **28**, 1190-1199, 1987. **A**
- Silvestre, C.; Karasz, F.E.; MacKnight, W.J.; Martuscelli, E. – *Morphology of poly (ethylene oxide)/poly (vinyl acetate) blends*. Polymer **23**, 745-751, 1987. **B**
- Skoglund, P.; Fransson, A. – *Continuous cooling and isothermal crystallization of polycaprolactone*. J. Appl. Polym. Sci. **61**, 2455-2465, 1996.
- Song, M.; Hourston, D.J. – *An application of modulated-temperature differential scanning calorimetry to the study of crystallization kinetics in poly (ϵ -caprolactone)-poly (styrene-co-acrylonitrile) blends*. Polymer **41**, 8161-8165, 2004.
- Souza, C.M.L. – *Aplicação da calorimetria diferencial de varredura modulada no estudo de blendas poliméricas*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2001. Tese de Doutorado.
- Spinacé, M.A.S. – *Poli (tereftalato de etileno): reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização*. Campinas, Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2000. Tese de Doutorado.
- Srimoan, P.; Dangseeyun, N.; Supaphol, P. – *Multiple melting behavior in isothermally crystallized poly (trimethylene terephthalate)*. Eur. Polym. J. **40**, 599-608, 2004.
- Starkweather Jr, H.W.; Zoller, P.; Jones, G.A. – *The heat of fusion of Poly (ethylene terephthalate)*. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. **21**, 295-299, 1983.
- Sundararaj, U.; Macosko, C.W.; Rolando, R.J.; Chan, H.T. – *Morphology Development in Polymer Blends*. Polym. Eng. Sci. **32**, 1814-1823, 1992.
- Supaphol, P.; Apiwanthakorn, N. – *Nonisothermal cold-crystallization kinetics of poly (trimethylene terephthalate)*. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. **42**, 4151-4163, 2004-A.
- Supaphol, P.; Dangseeyun, N.; Srimoan, P. – *Non-isothermal melt crystallization kinetics for poly (trimethylene terephthalate)/poly (butylene terephthalate) blends*. Polymer Testing **23**, 175-185, 2004. **B**
- Supaphol, P.; Dangseeyun, N.; Srimoan, P.; Nithitanakul, M. – *Nonisothermal melt-crystallization kinetics for three linear aromatic polyesters*. Thermochemica Acta **406**, 207-220, 2003.
- Supaphol, P.; Spruiell, J.E. – *Isothermal melt- and cold-crystallization kinetics and subsequent melting behavior in syndiotactic polypropylene: a differential scanning calorimetry study*. Polymer **42**, 699-712, 2001.
- Svoboda, P.; Keyzlarová, L.; Sába, P.; Rybníkář, F.; Chiba, T.; Inoue, T. – *Spinodal decomposition and succeeding crystallization in PCL/SAN blends*. Polymer **40**, 1459-1463, 1999.
- Talibuddin, S.; Wu, L.; Runt, J.; Lin, J.S. – *Microstructure of melt-miscible, semicrystalline polymer blends*. Macromolecules **29**, 7527-7535, 1996.
- Tan, S.; Su, A.; Li, W.; Zhou, E. – *New insight into melting and crystallization behaviour in semicrystalline poly (ethylene terephthalate)*. J. Appl. Polym. Sci. **38**, 53-60, 2000.
- Tankhiwale, S.; Gupta, M.C.; Viswanath, S.G. – *Crystallization studies of crystalline-amorphous blends: Polyethylene Terephthalate (PET) - Polystyrene (PS)*. Polym. Plast. Technol. Eng. **41**, 171-181, 2002.

- Tate, S.; Narusawa, H. – *Thermal degradation and melt viscosity of ultra-high-molecular-weight poly (ethylene terephthalate)*. Polymer **37**, 1583-1587, 1996.
- Taylor, G.W. – *The melting point of polyethylene terephthalate*. Polymer **3**, 543-547, 1962.
- Tol, R.T.; Mathot, V.B.F.; Groeninckx, G. – *Confined crystallization phenomena in immiscible polymer blends with dispersed micro - and nanometer sized PA6 droplets, part 1: uncompatibilized PS/PA6, (PPE/PS)/PA6 and PPE/PA6 blends*. Polymer **46**, 369-382, 2005.
- Torres, N.; Robin, J.J.; Boutevin, B. – *Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) before and after injection*. Eur. Polym. J. **36**, 2075-2080, 2000.
- Turi, E.A.; Khanna, Y.P.; Bander, J.A. – *Effect of diethylene glycol content of polyethylene terephthalate on its thermal transitions*. Thermal Analysis in Polymer Characterization, 60-78, 1981.
- Ungar, G.; Keller, A. – *Time-resolved synchrotron X-ray study of chain-folded crystallization of long paraffins*. Polymer **27**, 1836-1844, 1986.
- Utracki, L.A. – *Polymer Alloys and Blends – Thermodynamics and Rheology*. Hanser Publishers, Munich, 1990.
- Utracki, L.A.; Shi, Z.H. – *Development of Polymer Blend Morphology During Compounding in a Twin-Screw Extruder. Part I: Droplet Dispersion and Coalescence - A Review*. Polym. Eng. Sci. **32**, 1824-1833, 1992.
- Van Antwerpen, F.; Van Krevelen, D.W. – *Influence of Crystallization Temperature, Molecular Weight and Additives on the Crystallization Kinetics of poly (ethylene terephthalate)*. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn. **10**, 2423-2435, 1972.
- Van Antwerpen, F.; Van Krevelen, D.W. – *Light-Scattering Method for Investigation of the Kinetics of Crystallization of Spherulites*. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn. **10**, 2409-2421, 1972.
- Vanneste, M.; Groeninckx, G.; Reynaers, H. – *Miscibility, crystallization and melting behaviour and semicrystalline morphology of ternary blends of poly (ϵ -caprolacton), poly (hydroxy ether of bisphenol A) and poly (styrene-co-acrylonitrile): 2. Semicrystalline morphology*. Polymer **38**, 4407-4411, 1997.
- Varma, P.; Lofgren, E.A.; Jabarin, S.A. – *Properties and kinetics of thermally crystallized oriented poly (ethylene terephthalate) (PET). I. Kinetics of crystallization*. Polym. Eng. Sci. **38**, 237-243, 1998.
- Ventras, J.S. – *Solvent and temperature effects on diffusion in polymer-solvents systems*. J. Appl. Polym. Sci. **21**, 1715-1728, 1977.
- Verfaillie, G.; Devaux, J.; Legras, R. – *Relationship between surface and bulk morphologies for immiscible blends*. Polymer **40**, 2929-2938, 1999.
- Verhoyen, O.; Dupret, F.; Legras, R. – *Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of polyethylene terephthalate: Mathematical modeling and experimental measurement*. Polym. Eng. Sci. **38**, 1594-1610, 1998.
- Viana, J.C.; Alves, N.M.; Mano, J.F. – *Morphology and mechanical properties of injection molded poly (ethylene terephthalate)*. Polym. Eng. Sci. **44**, 2174-2184, 2004.
- Vilanova, P.C.; Ribas, S.M.; Guzman, G.M. – *Isothermal crystallization of poly(ethylene-terephthalate) of low molecular weight by differential scanning calorimetry: 1. Crystallization kinetics*. Polymer **26**, 423-428, 1985.
- Voigt-Martin, I.G., Leister, K.H., Rosenau, R.; Koningseld, R. – *Kinetics of phase separation in polymer blends for deep quenches*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **24**, 723-751, 1986.
- Vyazovkin, S. – *Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling?* Macromol. Rapid Commun. **23**, 771-775, 2002.
- Vyazovkin, S.; Dreezen, G. – *Isoconversional analysis of combined melt and glass crystallization data*. Macromol. Chem. Phys. **207**, 20-25, 2006.

- Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. – *Isoconversional approach to evaluating the Hoffman-Lauritzen parameters (U^* and K_g) from the overall rates of nonisothermal crystallization*. *Macromol. Rapid Commun.* **25**, 733-738, 2004.
- Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. – *Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers*. *Macromol. Rapid Commun.* **27**, 1515-1532, 2006.
- Wakelyn, N.T.; Young, P.R. – *Crystallinity index of poly (ethylene terephthalate) by X-Ray diffractometry and differential scanning calorimetry*. *J. Appl. Polym. Sci.* **10**, 1421-1438, 1966.
- Wang, C.; Lin, C.C.; Tseng, L.C. – *Miscibility, crystallization and morphologies of syndiotactic polystyrene blends with isotactic polystyrene and with atactic polystyrene*. *Polymer* **47**, 390-402, 2006.
- Wang, J.; Yang, X.; Li, G.; Zhou, E. – *Isothermal and nonisothermal crystallization of poly aryl ether ketone ketone) with all-para phenylene linkage*. *J. Appl. Polym. Sci.* **82**, 3431-3438, 2001.
- Wang, Z.G.; Hsiao, B.S.; Sauer, B.B.; Kampert, W. – *The nature of secondary crystallization in poly (ethylene terephthalate)*. *Polymer* **40**, 4615-4627, 1999.
- Wellen, R.M.R. – *Cinética de cristalização a frio do poli (etileno tereftalato)*. Campina grande, Universidade Federal de Campina Grande, 2001. Dissertação de Mestrado.
- Wellen, R.M.R.; Rabello, M.S. – *Cristalização a frio do PET: como ela ocorre e quais são as suas conseqüências*. *Plástico industrial* **96**, 96-111, 2005. **A**
- Wellen, R.M.R.; Rabello, M.S. – *The kinetics of isothermal crystallization and tensile properties of poly (ethylene) terephthalate*. *J. Mater. Sci.* **40**, 6099-6104, 2005. **B**
- Wen, G.; Li, X.; Liao, Y.; An, L. – *Surface phase separations of PMMA/SAN blends investigated by atomic force microscopy*. *Polymer* **44**, 4035-4045, 2006.
- Won, J.C.; Fulchiron, R.; Douillard, A.; Chabert, B.; Varlet, J.; Chomier, D. – *The crystallization kinetics of polyamide 66 in non-isothermal and isothermal conditions: Effect of nucleating agent and pressure*. *Polym. Eng. Sci.* **40**, 2058 -2071, 2000.
- Woo, E.M.; Sun, Y.S.; Lee, M.L. – *Crystal forms in cold-crystallized syndiotactic polystyrene*. *Polymer* **40**, 4425-4429, 1999.
- Woodward, A.E. – *Introduction to the series*. Hanser/Gardner Publishers, 1995.
- Wu, S.C.; Chang, F.C. – *The crystallization characterization of bulk syndiotactic polystyrene sample: immediate evidence from IR spectroscopy*. *Polymer* **45**, 733-738, 2004.
- Xanthos, M.; Baltzis, B.C.; Hsu, P.P. – *Effects of carbonate salts on crystallization kinetics and properties of recycled poly (ethylene terephthalate)*. *J. Appl. Polym. Sci.* **97**, 1423-1435, 1997.
- Xiao, J.; Zhang, H.; Wan, X.; Zhang, D.; Zhou, Q. – *Effect of rod-like imide unit on crystallization of copoly(ethylene terephthalate-imide)*. *Polymer* **43**, 7377-7387, 2002.
- Xiao, J.; Zhang, H.; Wan, X.; Zhang, D.; Zhou, Q.; Woo, E.M.; Turner, S.R. – *Crystallization kinetics of new copoly(ethylene terephthalate-imide)s*. *Polymer* **43**, 3683-3690, 2002.
- Xu, G.; Shi, W.; Hu, P.; Mo, S. – *Crystallization kinetics of polypropylene with hyperbranched polyurethane acrylate being used as a toughening agent*. *Eur. Polym. J.* **41**, 1828-1837, 2005.
- Xu, H.; Cebe, P. – *Transitions from solid to liquid in isotactic polystyrene studied by thermal analysis and X-ray scattering*. *Polymer* **46**, 8734-8744, 2005.
- Xue, M.; Sheng, J.; Yu, Y.; Chuah, H.H. – *Nonisothermal crystallization kinetics and spherulite morphology of poly (trimethylene terephthalate)*. *Eur. Polym. J.* **40**, 811-818, 2004.

- Yang, K.; Yang, Q.; Li, G.; Sun, Y.; Mao, Y. – *Phase behavior of near-critical PVME/SAN blend in film*. Materials Letters **60**, 589-593, 2006.
- Yang, Y.; Xu, H.; Gu, H. – *Preparation and crystallization of poly (ethylene terephthalate)/SiO₂ nanocomposites by in-situ polymerization*. J.Appl.Polym.Sci. **102**, 655 -662, 2006.
- Yeh, G.S.Y.; Geil, P.H. – *Crystallization of polyethylene terephthalate from the glassy amorphous state*. J. Macromol. Sci. (Phys.) **B1 (2)**, 235-249, 1967.
- Yoon, K.H.; Lee, H.W.; Ok Park, O. – *Properties of poly (ethylene terephthalate) and maleic anhydride-grafted polypropylene blends by reactive processing*. J. Appl. Polym. Sci. **70**, 389-395, 1998.
- Yoon, K.H.; Lee, H.W.; Park, O.O. – *Reaction effect on the properties of poly (ethylene terephthalate) and poly (styrene-co-maleic anhydride) blends*. Polymer **41**, 4445-4449, 2000.
- Yoshie, N.; Fujiwara, M.; Ohmori, M.; Inoue, Y. – *Temperature dependence of cocrystallization and phase segregation in blends of poly (3-hydroxybutyrate) and poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)*. Polymer **42**, 8557-8563, 2001.
- Yoshihara, N.; Shibaya, M.; Ishihara, H. – *Cold crystallization behaviors of poly (ethylene terephthalate)*. J. Polym. Eng. **25**, 97-114, 2005.
- Yoshikai, K.; Nakayama, K.; Kyotani, M. – *Thermal behavior, morphology, and mechanical properties of blend strands consisting of poly (ethylene terephthalate) and semiaromatic liquid crystalline polymer*. J. Appl. Polym. Sci. **62**, 1331-1338, 1996. A
- Yoshikai, K.; Nakayama, K.; Kyotani, M. – *Thermal behaviour, morphology and mechanical properties of blend strands, consisting of poly (ethylene terephthalate) and semi aromatic liquid crystalline polymer*. J. Appl. Polym. Sci. **62**, 1331-1338, 1996. B
- Yoshioka, T.; Sato, T.; Okuwaki, A. – *Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150°C for a chemical recycling*. J. Appl. Polym. Sci. **52**, 1353-1355, 2004.
- Yu, T.; Bu, H.; Chen, J.; Mei, J. – *The effect of units derived from diethylene glycol on crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate)*. Die Makromolekulare Chemie **187**, 2697-2709, 1986.
- Yuan, Q.; Awate, S.; Misra, R.D.K. – *Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites*. Eur. Polym. J. **42**, 1994-2003, 2006.
- Zeng, X.; Ungar, G. – *Lamellar structure of non-integer folded and extended long-chain n-alkanes by small-angle X-ray diffraction*. Polymer **39**, 4523-4533, 1998.
- Zhang, W.; Shen, D. – *The effects of thermal histories on crystallization of poly (ethylene terephthalate)*. Polym. J. **30**, 311-314, 1998.
- Zhang, X.; Xie, T.; Yang, G. – *Isothermal crystallization and melting behaviors of nylon 11/nylon 66 alloys by in situ polymerization*. Polymer **47**, 2116-2126, 2006.
- Zhang, Y.; Gu, L. – *Study of non-isothermal crystallization kinetics and sequence distribution in poly (ethylene terephthalate-co-isophthalate)*. Eur. Polym. J. **36**, 759-765, 2000.
- Zhang, Z.; Ren, M.; Zhao, J.; Wu, S.; Sun, H. – *Kinetics of non-isothermal cold crystallization of uniaxially oriented poly (ethylene terephthalate)*. Polymer **44**, 2547-2551, 2003.
- Zhang, Z.; Wu, S.; Ren, M.; Xiao, C. – *Model of cold crystallization of uniaxially oriented poly (ethylene terephthalate) fibers*. Polymer **45**, 4361-4365, 2004.
- Zhao, J.; Yang, J.; Song, R.; Linghu, X.; Fan, Q. – *The effect of annealing on the subsequent cold crystallization of amorphous poly (ethylene terephthalate)*. Eur. Polym. J. **38**, 645-648, 2002.

Zheng, L.; Wang, Y.Z.; Yang, K.K.; Wang, X.L.; Chen, S.C.; Li, J. – *Effect of PEG on the crystallization of PPDO/PEG blends*. Eur. Polym. J. **41**, 1243-1250, 2005.

Zheng, S.; Jungnickel, B.J. – *Self-decelerated crystallization in blends of polyhydroxyether of bisphenol A and poly (ethylene oxide) upon isothermal crystallization*. J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. **38**, 1250-1257, 2000.

Ziabicki, A. – *Polymer crystallization in complex conditions. Towards more realistic modeling of industrial processes*. Macromol. Symp. **175**, 225-238, 2001.

Ziaee, Z.; Supaphol, P. – *Non-isothermal melt- and cold-crystallization kinetics of poly (3-hydroxybutyrate)*. Polym. Test. **25**, 807-818, 2006.

ANEXOS

Anexo I – Termodinâmica das soluções: Este anexo detalha conceitos sobre termodinâmica das soluções. O tratamento matemático utilizado na obtenção das equações de soluções ideais e não ideais são mostrados e os termos termodinâmicos principais definidos. A influência da temperatura, pressão e composição no comportamento e no diagrama de fases das misturas poliméricas são abordadas, cujo conhecimento é de fundamental importância para o entendimento do comportamento de miscibilidade das blends poliméricas.

As propriedades termodinâmicas de uma mistura são descritas em relação às variações na energia livre de mistura (Gibbs), ΔG_m , em função da pressão, temperatura e composição. ΔG_m corresponde a soma da entalpia e da entropia do sistema analisado e apresenta a forma descrita na Equação A.1:

$$\Delta G_m = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Equação A.1}$$

onde: ΔH é a variação da entalpia de mistura;

ΔS é a variação da entropia de mistura;

T é a temperatura absoluta.

A entalpia (ΔH) é expressa em termos de interações entre os componentes, enquanto que a entropia (ΔS) está relacionada com a parte combinatória (estatística) do sistema.

Numa solução líquida as moléculas do solvente são forçadas a se separarem uma das outras para proporcionar espaços para as moléculas do soluto. De maneira idêntica, para que as moléculas de soluto entrem na solução, elas devem se afastar uma das outras para tomarem seus lugares na mistura. Quando as forças intermoleculares dos componentes forem similares as soluções são formadas sem envolvimento de energia, por outro lado, quando as forças intermoleculares são diferentes o processo de separação das moléculas só ocorre com introdução de energia.

- **Solução Ideal:** são soluções onde as forças intermoleculares dos componentes são muito similares. Neste caso as soluções são formadas sem envolvimento de energia ($\Delta H = 0$). Neste tipo de solução as interações soluto-soluto, soluto-solvente e solvente-solvente são todas as mesmas.

A variação da energia livre (ΔG_m) devido a transferência de uma molécula do líquido 1, de um líquido no estado puro, com pressão de vapor P_1° , para uma solução ideal com pressão de vapor P_1 é dada pela Equação A.2:

$$\Delta G_m = k T \ln (x_1) \quad \text{Equação A.2}$$

onde: k é a constante de Boltzmann;

$$x_1 \text{ é a fração molar e pode ser obtida pela expressão: } x_1 = \frac{P_1}{P_1^\circ}$$

A variação de energia livre na mistura quando os dois componentes são considerados é dada pela Equação A.3:

$$\Delta G_m = k T (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad \text{Equação A.3}$$

onde: N_1, N_2 é o número de moléculas dos componentes 1 e 2, respectivamente.

Desta forma, para uma solução ideal tem-se:

$$\Delta H = 0 \quad \text{Equação A.4}$$

$$\Delta S = -k (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad \text{Equação A.5}$$

Das equações acima se pode concluir que numa solução ideal a mudança de energia livre é somente devido à mudança de entropia.

- **Solução não Ideal:** são soluções onde as interações entre as moléculas do soluto e do solvente são diferentes das interações entre apenas as moléculas do soluto ou do solvente, neste caso $\Delta H \neq 0$, e os desvios da idealidade estão inteiramente associados com a energia (entalpia) de mistura causada pela "quebra de contatos" entre moléculas similares nos

componentes puros, e pela troca destes contatos por contatos entre moléculas não similares.

Como mencionado numa solução não ideal as moléculas do solvente são forçadas a se separarem uma das outras para proporcionar espaços para as moléculas do soluto, de maneira similar as moléculas de soluto devem se afastar para poderem entrar na mistura³⁸. Duas moléculas se aproximam até que suas forças atrativas estejam balanceadas com as forças repulsivas. No estado de equilíbrio resultante, as moléculas possuem uma energia potencial negativa que é chamada energia coesiva, sua quantidade por mol é igual a E_{ij} que é a energia de contato entre os componentes i e j (Morales, 1994).

A diferença de energia devido à formação de um contato 1-2 é dada pela seguinte equação:

$$\Delta w = \frac{1}{2} E_{11} + \frac{1}{2} E_{22} - E_{12} \quad \text{Equação A.6}$$

onde: E_{11} é a energia requerida para quebrar os contatos 1-1;

E_{22} é a energia requerida para quebrar os contatos 2-2;

E_{12} é a energia requerida para formar os contatos 1-2.

A entalpia de mistura que é determinada pelas interações no sistema tem a Equação A.7:

$$\Delta H = z N_2 x_1 \Delta w \quad \text{Equação A.7}$$

onde: Δw é a energia requerida para formar contatos 1-2;

z é o número de moléculas vizinhas (número de coordenação).

Logo para uma solução não ideal tem-se:

$$\Delta H = z N_2 x_1 \Delta w \quad \text{Equação A.8}$$

$$\Delta S = -k (N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad \text{Equação A.9}$$

³⁸ As moléculas das soluções são mantidas juntas por forças coesivas que são essencialmente elétricas: iônicas (atração/repulsão), interações eletrônicas (doador/receptor de elétrons) e interações dipolo. Estas últimas são classificadas como: (i) dipolo flutuante/dipolo induzido; (ii) dipolo/dipolo; (iii) dipolo/dipolo induzido.

Até este ponto as equações foram desenvolvidas apenas para compostos de baixa massa molar. Entretanto quando abordando soluções onde um dos componentes apresenta moléculas com massas molares muito maiores que as do outro componente, como no caso de soluções poliméricas (polímero-solvente), o conceito de fração molar³⁹ não deve ser utilizado. Neste caso o conceito de fração volumétrica deve ser empregado, obtendo-se as seguintes equações:

$$\phi_1 = \frac{n_1 V_1}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad \text{Equação A.10}$$

$$\phi_2 = \frac{n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \quad \text{Equação A.11}$$

onde: ϕ_1 é a fração volumétrica do solvente;

ϕ_2 é a fração volumétrica do polímero;

V_1 é o volume molar do solvente;

V_2 é o volume molar do polímero;

n_1 é o número de moles do solvente;

n_2 é o número de moles do polímero.

Tomando $x = \frac{V_2}{V_1}$, neste caso x é similar ao grau de polimerização. Chega-se as

seguintes equações para a entropia de mistura:

$$\Delta S = -k (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad \text{Equação A.12}$$

$$\text{ou } \Delta S = -R (n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad \text{Equação A.13}$$

A entalpia de mistura (ΔH) para soluções poliméricas passa a ter seguinte forma:

$$\Delta H = z (N_1 + N_2 x) \phi_1 \phi_2 \Delta w \quad \text{Equação A.14}$$

³⁹ Pois, tomando- se N_1 como número de moléculas do solvente e N_2 como número de moléculas do polímero, N_1 passa a ser um número muito maior que N_2 , já que as moléculas do solvente são milhares de vezes menores que as do polímero, o que conduziria às equações abaixo para o cálculo da fração molar x_1 ou x_2 :

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

Como $N_1 \gg N_2$ tem-se que: $x_1 \approx 1$ e $x_2 \approx 0$, o que não corresponde a realidade.

A variação de energia livre ΔG_m para uma solução polimérica passa a ter a seguinte equação:

$$\Delta G_m = (N_1 + N_2 x) z \Delta W \phi_1 \phi_2 + T k (N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2) \quad \text{Equação A.15}$$

Colocando o termo $k T$ em evidência tem-se:

$$\Delta G_m = k T \left[N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + (N_1 + N_2 x) \frac{z \Delta W}{k T} \phi_1 \phi_2 \right] \quad \text{Equação A.16}$$

Flory (1941) definiu o chamado parâmetro de interação χ_{12} , entre as moléculas do solvente e as moléculas do soluto (polímero), o qual pode ser obtido de acordo com a Equação A.17:

$$\chi_{12} = \frac{z w}{k T} \quad \text{Equação A.17}$$

Logo, para uma solução polimérica tem-se:

$$\Delta G_m = k T \left[N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2 + (N_1 + N_2 x) \chi_{12} \phi_1 \phi_2 \right] \quad \text{Equação A.18}$$

O termo entrópico da Equação A.18 dá informações de como a massa molar dos componentes afeta ΔG_m . Em misturas de baixa massa molar a entropia combinatorial é grande, tanto que sistemas imiscíveis de baixa massa molar são verificados somente nos casos onde a entalpia de mistura é grande e positiva.

Sistemas que apresentam interações específicas entre os componentes, as quais são responsáveis por uma entalpia de mistura quase nula ou negativa a miscibilidade é favorecida. Esta é uma consideração importante quando se trata de blendas poliméricas, onde as massas molares dos componentes são grandes e a pequena entropia de combinatorial não mais compensa uma entalpia de mistura positiva.

- **Discussão dos termos Entalpia e Entropia**

- **ΔH , a variação da entalpia**

O termo entálpico representa as interações entre as moléculas e está intimamente relacionado a um balanço energético entre a energia requerida para a separação de moléculas idênticas e com a liberada na formação de interações entre moléculas diferentes.

Quando $\Delta H = 0$, tem-se a condição ideal, cujo significado físico é que, as interações entre as moléculas independe de suas vizinhanças, a probabilidade do componente 1 interagir com o componente 2 é semelhante a probabilidade de interação entre componentes iguais (1-1 e/ou 2-2). Neste caso formam sempre soluções miscíveis, pois, sempre haverá uma variação negativa de energia livre.

Quando $\Delta H < 0$, tem-se uma condição na qual as moléculas do componente 1 preferem a vizinhança das moléculas do componente 2 (probabilidade de interações 1-1 e/ou 2-2 é menor que interações 1-2), neste caso tem-se soluções miscíveis, pois a energia livre de Gibbs é negativa. ΔH é negativo somente quando ocorrem interações intermoleculares específicas entre os polímeros, ou seja, fortes ligações dipolo-dipolo ou pontes de hidrogênio.

Quando $\Delta H > 0$, os polímeros não têm interações específicas, tem-se uma condição na qual as moléculas do componente 1 preferem as vizinhanças do componente 1 (probabilidade de interações 1-1 e/ou 2-2 é maior que interações 1-2). Nesta condição as soluções podem ser tanto miscíveis quanto imiscíveis, dependendo das magnitudes dos termos entálpicos e entrópicos e da temperatura do sistema. Por exemplo, num sistema onde se exige uma energia muito alta para quebrar contatos entre moléculas similares e para formar contatos entre moléculas não similares, o valor de ΔH é muito grande e positivo, conduzindo à imiscibilidade. Para misturas de sistemas de baixa massa molar onde a temperatura tem um papel muito importante, em altas temperaturas o termo entrópico pode prevalecer sobre o entálpico, podendo gerar soluções miscíveis, enquanto que em baixas temperaturas o termo entálpico pode prevalecer sobre o entrópico podendo gerar soluções imiscíveis.

▫ ΔS , a variação de entropia

A entropia de mistura ΔS é relativamente abstrata, ela está relacionada com as possíveis combinações que as moléculas possam se arranjar no reticulado que representa a solução. Paul et al. (1980) empregaram o modelo de quadriculados e demonstraram o efeito do tamanho das moléculas em ΔS , eles construíram uma rede possuindo 100 divisões iguais e esta foi completada de forma aleatória por 50 esferas escuras e 50 esferas claras, de tal forma que cada esfera ocupou uma única divisão, o número de diferentes formas que estas esferas podem ser colocadas na rede é da ordem de 10^{30} , um destes arranjos está esquematizado no Figura A.1 (A). Porém, se antes de serem adicionadas na rede, 10 esferas de cada tipo forem conectadas uma a outra, de forma a obter 5 cadeias lineares de cada tipo de esferas, o número de diferentes arranjos possíveis diminui abruptamente para cerca de 10^3 ; um dos possíveis arranjos está ilustrado na Figura A.1 (B). Isto explica uma situação que é bastante comum: dois diferentes tipos de monômeros são miscíveis entre si, porém seus respectivos polímeros não o são. Isto também explica a importância das interações específicas (sejam elas ligações de hidrogênio, forças de dispersão do tipo dipolo/dipolo, interações eletrostáticas) entre os diferentes polímeros para a miscibilidade de uma blenda.

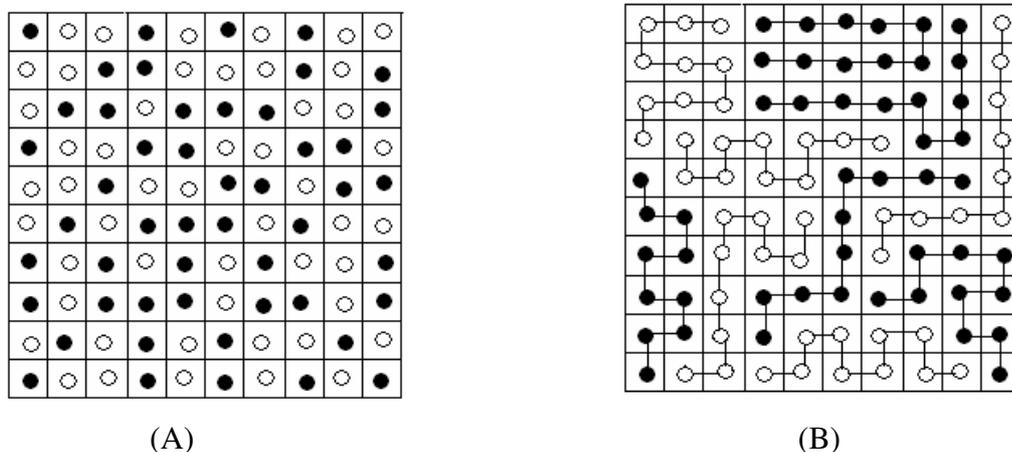


Figura A.1: Rede com 100 divisões iguais contendo: (a) 50 esferas escuras e 50 esferas claras, o número total de arranjos diferentes é cerca de 10^{30} ; (b) 5 cadeias lineares de esferas escuras e 5 cadeias lineares de esferas claras, cada uma com 10 esferas conectadas, o número total de arranjos diferentes é de cerca de 10^3 .

Fonte: Paul et al. 1980. p. 114.

- **Comportamento de fases**

Como mencionado misturar dois ou mais polímeros envolve uma entropia combinatorial muito pequena, quando comparada com sistemas de baixa massa molar, devido a esta característica, blendas poliméricas são na sua maioria imiscíveis. Uma solução ou mistura homogênea de polímeros irá separar-se, sob certas condições termodinâmicas, em duas ou mais fases líquidas que diferem quanto à composição. Por exemplo, uma mistura binária polímero-solvente pode geralmente ser levada à separação em duas fases líquidas: uma rica em polímero e a outra pobre em polímero. A separação de fases é sempre guiada pelo efeito da entropia embora os efeitos de interação sejam consideráveis (Utracki, 1990).

O fenômeno de separação de fases em blendas poliméricas miscíveis geralmente ocorre por variações na temperatura, pressão, e/ou composição da mistura. As duas maiores classes de transição de fases em uma fase densa são: transição de fase sólido-líquido e transição de fase líquido-líquido. Enquanto que o mecanismo de separação de fases sólido-líquido é geralmente o clássico nucleação e crescimento, para o mecanismo líquido-líquido depende do estado de estabilidade termodinâmico do sistema. Em uma região predomina a nucleação e o crescimento e na outra decomposição “spinodal” é o mecanismo de transformação de fases (Olabisi et al., 1979).

A separação de fases iniciada na região instável ocorre por decomposição “spinodal”. Se separação de fases tiver início na região metaestável ela seguirá o mecanismo de nucleação e crescimento.

A Figura A.2 mostra uma curva para variação da energia livre, nesta, as porções de ΔG_m entre B_1 e o ponto de inflexão S_1 e similarmente entre B_2 e S_2 , são côncavas para cima e as misturas que têm composições entre esses pontos são estáveis contra a separação de fases consistindo de composições vizinhas, mas não são estáveis contra a separação de fases de composição B_1 e B_2 . Estas misturas metaestáveis são caracterizadas por uma nucleação e mecanismo de crescimento de separação de fases com um resfriamento finito para ocorrer. Em contraste as porções da curva entre S_1 e S_2 são côncavas para baixo. Essas composições são instáveis e a separação de fases ocorre espontaneamente a partir de uma flutuação na composição, o que promove um rápido e contínuo crescimento. A região dos pontos de composição metaestável em função da temperatura é definida como curva binodal e a que descreve a região instável é a curva “spinodal”. A curva binodal separa as regiões homogênea e heterogênea, e a curva “spinodal” divide a região heterogênea em metaestável e instável.

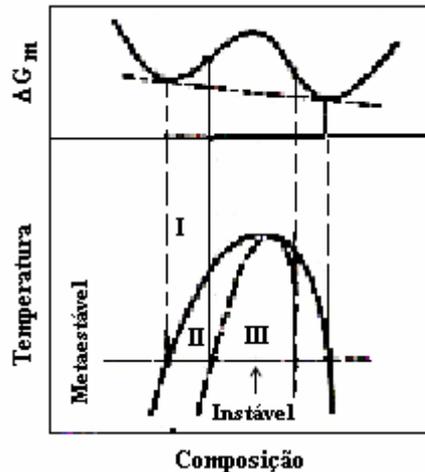


Figura A.2: (A) Curva de energia Livre. (B) Diagrama de fases obtido a partir da curva de (A) em um plano temperatura-composição. I: região homogênea, II: região metaestável e III: região instável. Fonte: Morales 1994. p. 41.

- **Nucleação e crescimento**

Nucleação é o processo de geração de fragmentos iniciais de uma nova fase estável dentro de uma fase “mãe” metaestável. Este fragmento inicial é chamado núcleo e sua formação requer um aumento na energia livre. Isto significa que precisa haver um super-resfriamento finito dentro da região binodal para o núcleo se desenvolver. O núcleo para se desenvolver deve superar uma barreira de energia crítica, devido a um excesso de energia superficial associado à superfície que está sendo formada referente à nova fase. Uma vez que o núcleo atinja seu raio crítico, o sistema se decompõe com uma redução na energia livre e o núcleo cresce pelo mecanismo de difusão. A estrutura característica é de partículas da fase que precipita em uma matriz que inicialmente era a fase mãe. A separação de fases prossegue com o crescimento dos núcleos conforme esquematizado na Figura A.3 . Durante todo o processo de crescimento a composição do núcleo permanece constante (Olabisi et al., 1979).

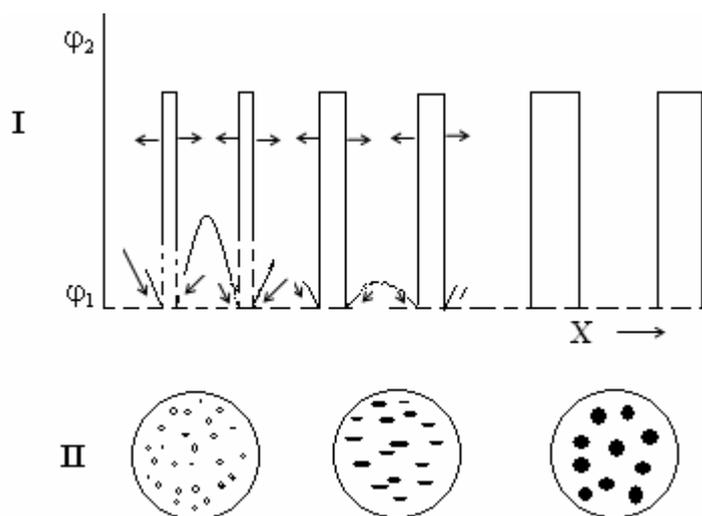


Figura A.3: Separação de fases por nucleação e crescimento: (I) evolução do perfil de composição em uma dimensão (coordenada X) e (II) morfologia das fases resultantes.
 Fonte: Olabisi et al. 1979. p.36.

O comportamento de separação de fases das blendas PMMA/SAN foi pesquisado por Wen et al. (2006) eles observaram que a separação de fases na superfície ocorre pelos processos de nucleação e crescimento e por decomposição “spinodal”.

Nas blendas PBT/epóxi a separação de fases ocorreu por nucleação e crescimento promovendo a formação de partículas dispersas esféricas (Oyanguren et al., 1996).

Oyanguren et al. (1999) verificaram que quando o processo de cura das blendas PSu/epóxi ocorre a 80°C domínios de epóxi são formados os quais são cercados pela matriz rica em PSu. Cura em temperaturas mais elevadas promove coalescência das partículas ricas em epóxi. Eles observaram que a separação de fases ocorre em dois estágios, no estágio primário a morfologia é gerada por decomposição spinodal enquanto que no estágio secundário ela é formada por nucleação e crescimento.

- **Decomposição “spinodal” (DS)**

A decomposição “spinodal” é um processo cinético espontâneo de geração de uma nova fase dentro de uma fase mãe instável. O crescimento origina-se, não a partir de um núcleo, mas de flutuações na composição senoidalmente moduladas, com comprimento de onda igual a Λ , que estatisticamente promovem um crescimento rápido e contínuo. O sistema decomposto é caracterizado por um certo grau de interligação entre as fases (Utracki, 1990).

A evolução da separação de fases por DS e as respectivas morfologias estão mostradas na Figura A.4.

Segundo Utracki (1990) e Utracki et al. (1992), no mecanismo de separação de fases por DS podem ser identificados três estágios distintos. Nos primeiros estágios ocorrem flutuações de concentração em todo o sistema e o comprimento de onda das flutuações é praticamente constante, porém suas amplitudes aumentam com o tempo. O comprimento de onda das flutuações é determinado pela condição termodinâmica do sistema, caracterizada por $\Delta T = |T - T_{SP}|$, enquanto que suas amplitudes são controladas por fatores cinéticos, isto é, tempo de separação de fases. Nos estágios intermediários, tanto as amplitudes quanto o comprimento de onda das flutuações aumentam. Finalmente, nos últimos estágios, amplitude e comprimento de onda são máximos e se inicia a coalescência das fases, formando gotículas de uma fase dispersa em outra.

A Figura A.4 esquematiza a variação das flutuações de concentração com o tempo (em uma dimensão) juntamente com as morfologias características (em duas dimensões) para cada estágio de separação de fases por DS. Nos últimos estágios é observada a formação de gotículas por coalescência das fases anteriormente entrelaçadas.

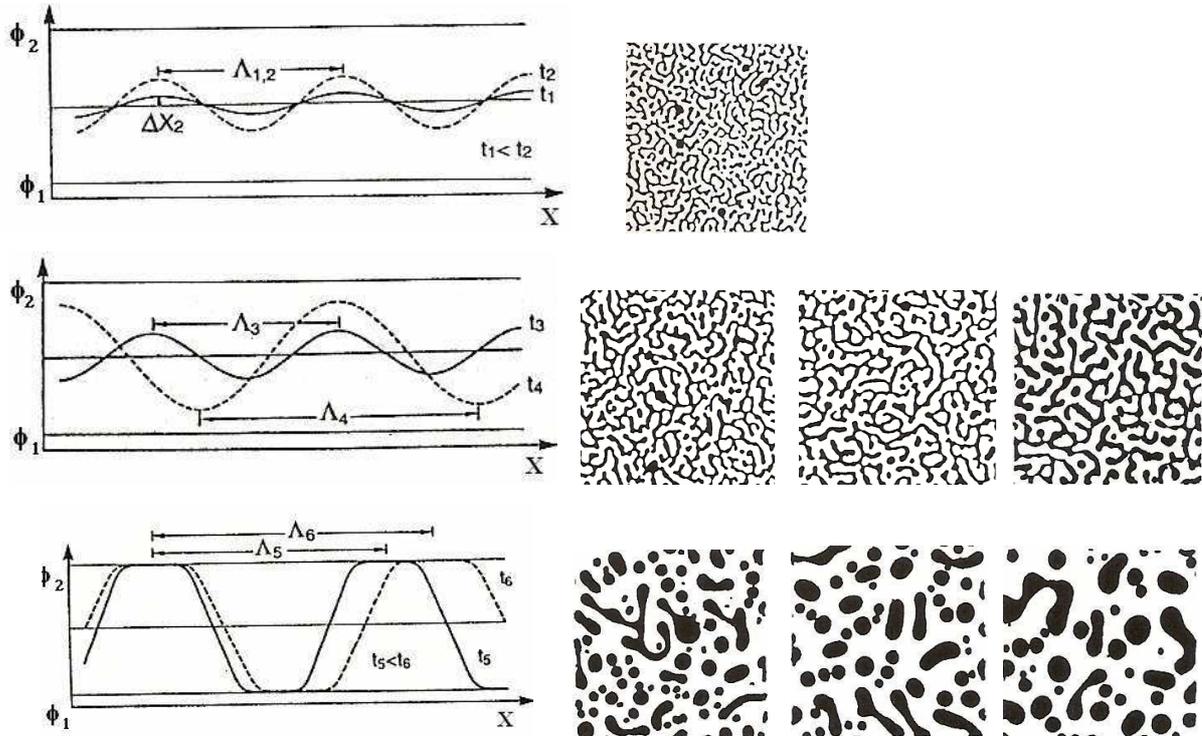


Figura A.4: Flutuações de concentração em uma dimensão (coordenada X) e as respectivas morfologias resultantes na separação de fases por decomposição “spinodal”. Estágios (a) iniciais; (b) intermediários e (c) finais.

Fonte: Utracki 1990, p. 44-45.

Ocorrência de decomposição “spinodal” foi observada em algumas blendas poliméricas. Svoboda et al. (1999) pesquisaram a influência da DS no comportamento de cristalização de blendas PCL/SAN com 27,5% de acrilonitrila. Para a composição PCL/SAN (80/20) foi observado que a cristalização foi acelerada pela DS, ou seja, quanto maior o tempo da DS mais rápida foi a cristalização, os autores associaram este comportamento como resultado do efeito da mobilidade das cadeias poliméricas, o SAN segregou para fora da região rica em PCL, gerando uma região de alta concentração de PCL o que favoreceu a cristalização, já que o SAN possui um alta T_g com a saída do SAN a região de alta concentração de PCL apresentou uma maior mobilidade das cadeias contribuindo com o aumento da velocidade de cristalização.

Okamoto et al. (1997) observaram que o fenômeno de separação de fases em blendas parcialmente miscíveis de PEN/PET ocorreu por DS, eles verificaram também que nos estágios iniciais a formação dos domínios estruturais nessa blenda ocorre via DS.

- **Diagrama de fases**

Os diagramas de fases são usados para descrever a separação de fases em soluções ou blendas poliméricas. Para um sistema binário, tais diagramas são compreendidos de duas regiões: uma metaestável (delimitada pela binodal) e uma instável (delimitada pela “spinodal”).

Teoricamente cinco formas de diagramas de fases são possíveis de ser obtidos para blendas poliméricas binárias, como ilustrado na Figura A.5.

- UCST: temperatura crítica de solução superior
- LCST: temperatura crítica de solução inferior
- LCST+UCST: combinação dos dois diagramas citados acima
- Coalescência de UCST e LCST (“Hourglass”)
- Closed loop: loop fechado

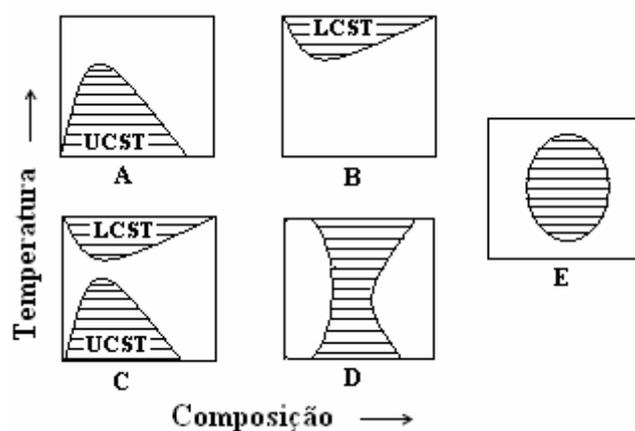


Figura A.5: Diferentes tipos de diagrama de fases: (A) UCST; (B) LCST; (C), (D) e (E) UCST e LCST em um mesmo sistema.

Fonte: Olabisi et al. 1979. p.21

Diagramas de fases de sistemas que separam fases com abaixamento da temperatura são conhecidos por UCST. Na Figura A.5 (A) está esquematizado um diagrama de fases do tipo UCST. Exemplos de misturas poliméricas que apresentam UCST são: PBT/PEI (Chen et al., 1997), PET/PEI (Chen et al., 1998-B), PEN/PEI (Chen et al., 1998-A), iPP/LDPE (Lo et al., 2004). Estes sistemas são caracterizados por possuírem entalpia de mistura positiva, isto é, são sistemas endotérmicos.

Quando o sistema separa fases por aumento da temperatura, seu diagrama de fases é do tipo LCST, como mostrado na Figura A.5 (B). Exemplos são: PCL/SAN (Ebeling et al., 1999; Svoboda et al., 1999), PCL/epóxi (Chen et al., 2001), SMA/PMMAe (Rojanapitayakorn et al., 2001), PEO/PnBMA (Shafee et al., 2002), DMPC-TMPC/SAN (Kim et al., 2003), PVME/SAN (Yang et al., 2006).

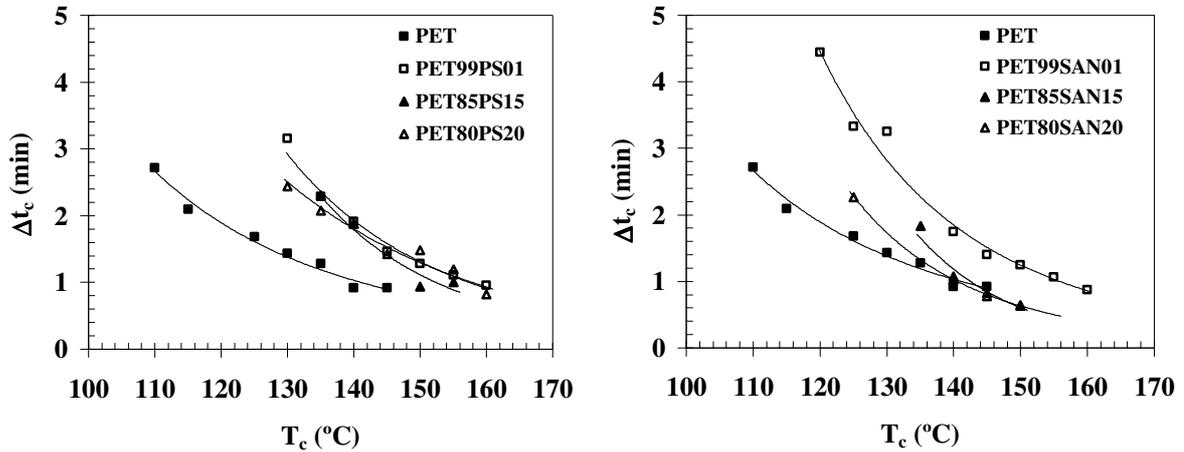
Dependendo do sistema, os dois tipos de diagrama de fases podem ser obtidos experimentalmente para o mesmo sistema, como é o caso de blendas de iPP/HOCP (Cimmino et al., 1993). Um esquema de diagrama de fases que apresenta LCST e UCST está apresentado na Figura A.5 (C). Porém, este não é o caso mais comum, pois a decomposição do sistema (a altas temperaturas) ou a cristalização e a temperatura de transição vítrea (a baixas temperaturas), que ocorre em muitos casos, dificultam a obtenção de LCST e UCST, respectivamente.

Também pode ocorrer a coalescência de UCST e LCST, como esquematizado na Figura A.5 (D). Nos casos onde UCST se localiza acima do LCST, tem-se um “loop” como representado na Figura A.5 (E).

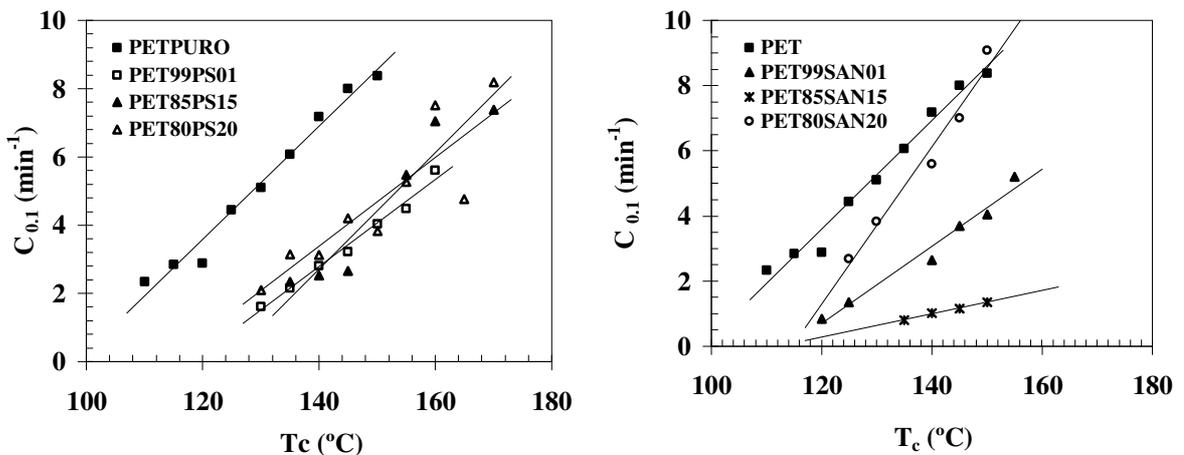
A forma do diagrama de fase é fortemente influenciada pelo parâmetro de interação χ_{12} que ao contrário do que é assumido pela teoria de Flory-Huggins é função da composição da blenda, temperatura e da polidispersividade dos componentes.

A teoria de Flory-Huggins (1941), em sua forma original, não é capaz de prever a existência de diagramas de fases do tipo LCST. Em sistemas solvente-polímero, o diagrama de fases do tipo LCST é governado por fatores entrópicos, enquanto que no caso de UCST fatores entálpicos são os mais importantes. Em sistemas polímero-solvente a ocorrência de diagramas de fases tipo LCST é atribuída à diferença de volume livre entre os componentes. Isto é reforçado pelo fato de que LCST é afetado pela pressão, ao passo que UCST praticamente não varia dentro dos limites experimentais de pressão estudados. Com o aumento da temperatura um componente expande mais que o outro e isto provoca separação de fases. LCST é muito mais facilmente observado quando existem interações entre os seus componentes, tais como pontes de hidrogênio e outras interações dipolares. Quando a temperatura aumenta, as interações são destruídas por agitação térmica das moléculas provocando separação de fases, este comportamento é freqüentemente observado em sistemas polímero-polímero de alta massa molar.

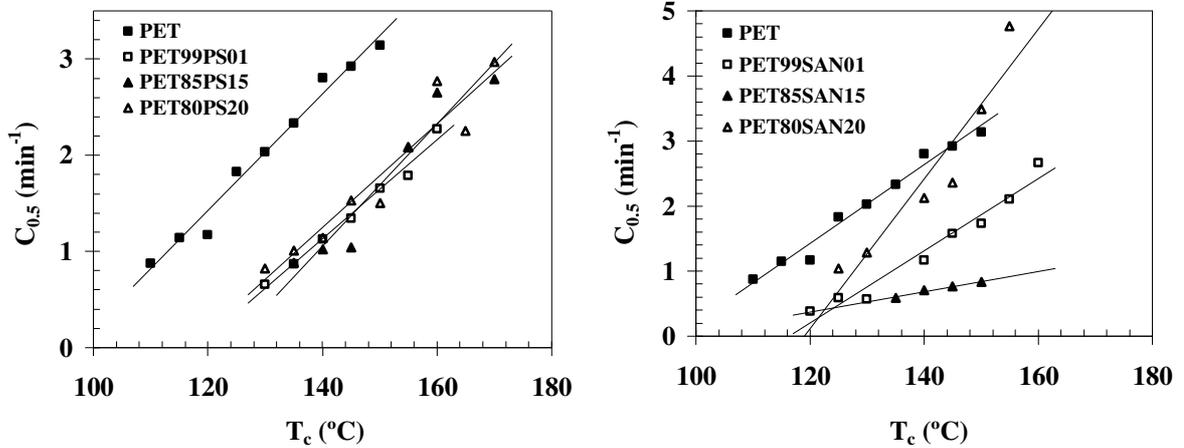
Anexo II – Intervalo de tempo da cristalização isotérmica a frio (Δt_c): Este anexo mostra algumas curvas para a influência da temperatura de cristalização no intervalo de tempo da cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



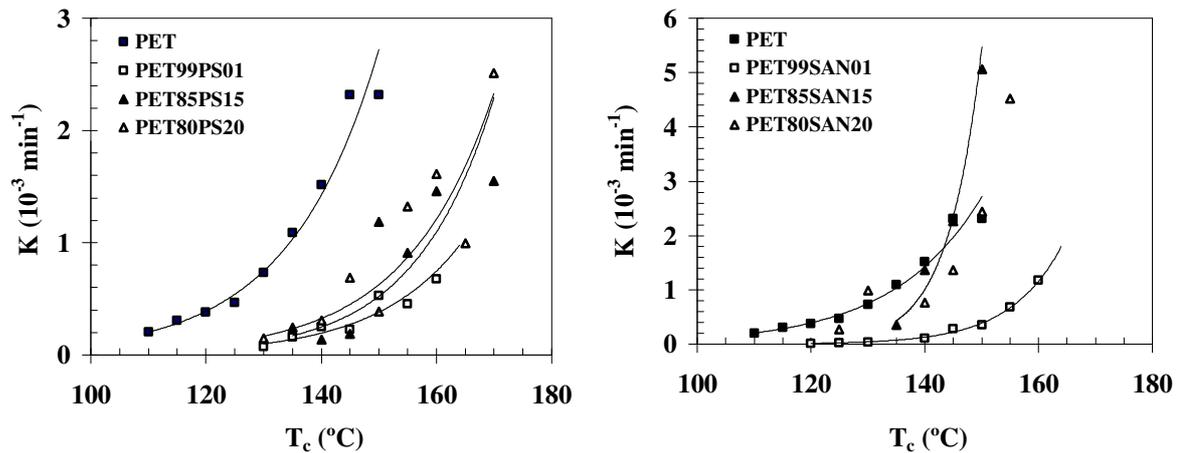
Anexo III – Taxa de cristalização isotérmica a frio ($C_{0,1}$): Este anexo mostra algumas curvas para a influência da temperatura de cristalização isotérmica na taxa de cristalização a frio para 10% de transformação do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



Anexo IV – Taxa de cristalização isotérmica a frio ($C_{0,5}$): Este anexo mostra algumas curvas para a influência da temperatura de cristalização isotérmica na taxa de cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



Anexo V – Constante de velocidade da cristalização isotérmica a frio (K): Este anexo mostra algumas curvas para a influência da temperatura de cristalização isotérmica na constante de velocidade do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



Anexo VI – Energia de ativação da cristalização isotérmica a frio (ΔE): Este anexo mostra algumas curvas de Arrhenius para a determinação da energia de ativação da cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).

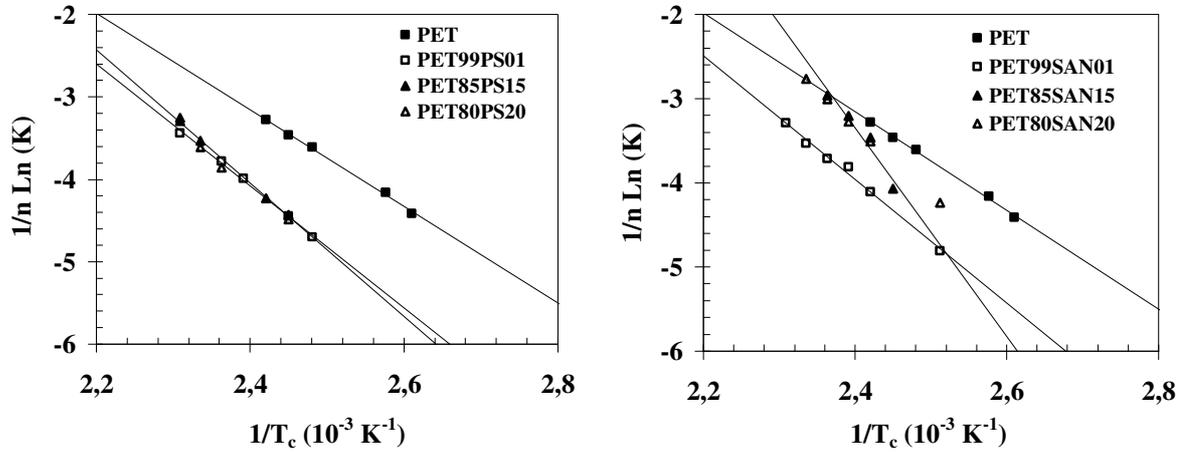
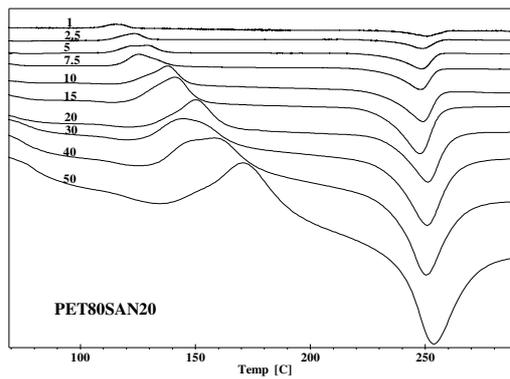
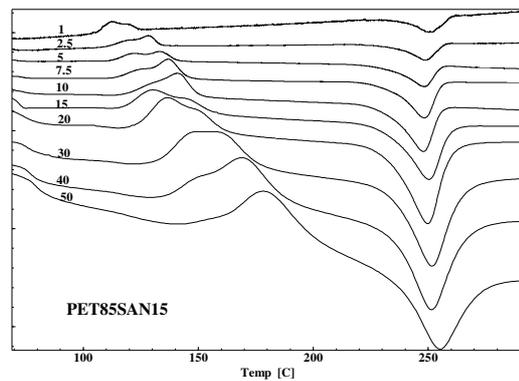
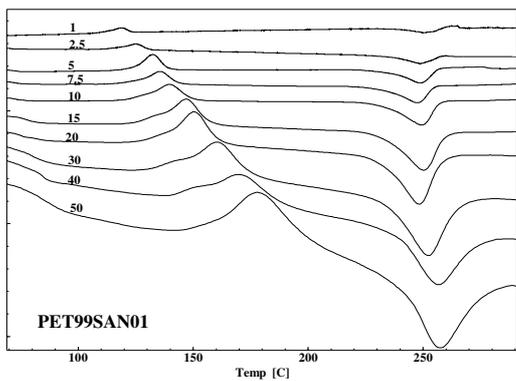
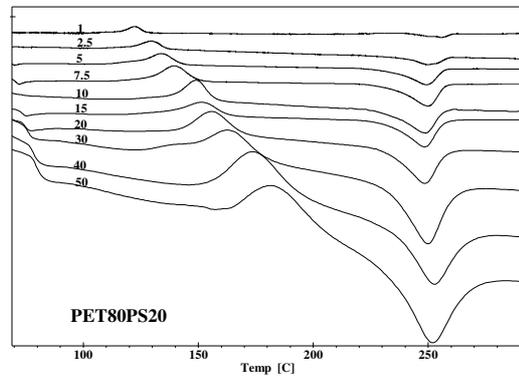
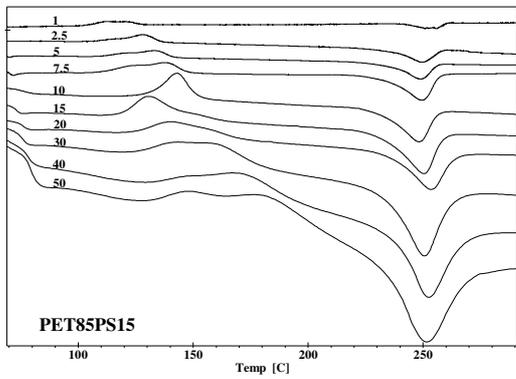
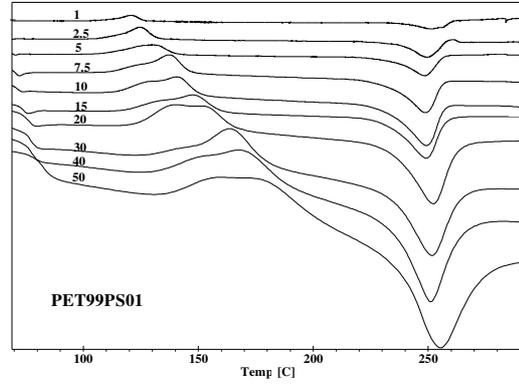
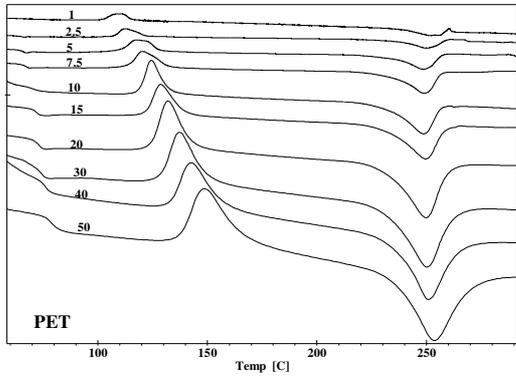


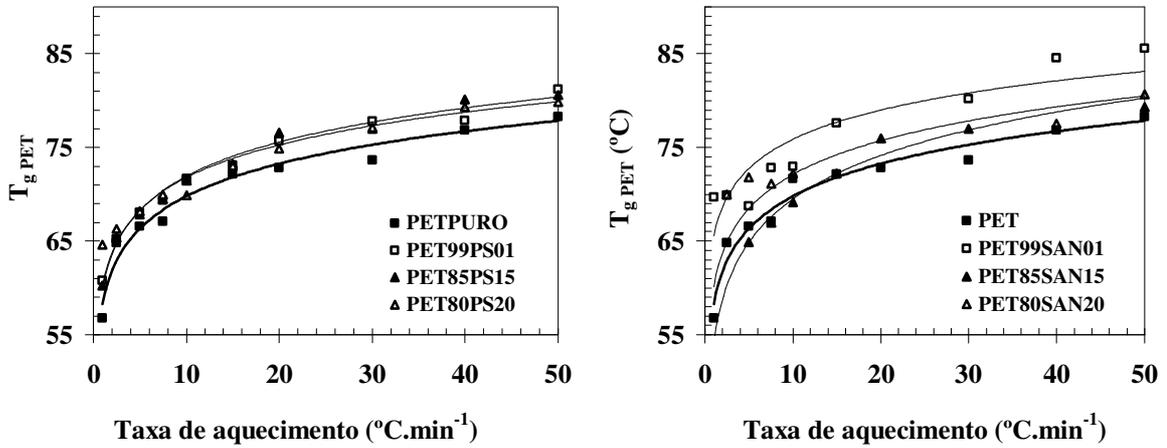
Tabela A. 1: Energia de ativação da cristalização isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN

Composição	ΔE (kJ/mol)
PET	48,70
PET99PS01	61,47
PET85PS15	67,29
PET80PS20	70,00
PET99SAN01	61,04
PET85SAN15	102,91
PET80SAN20	69,08

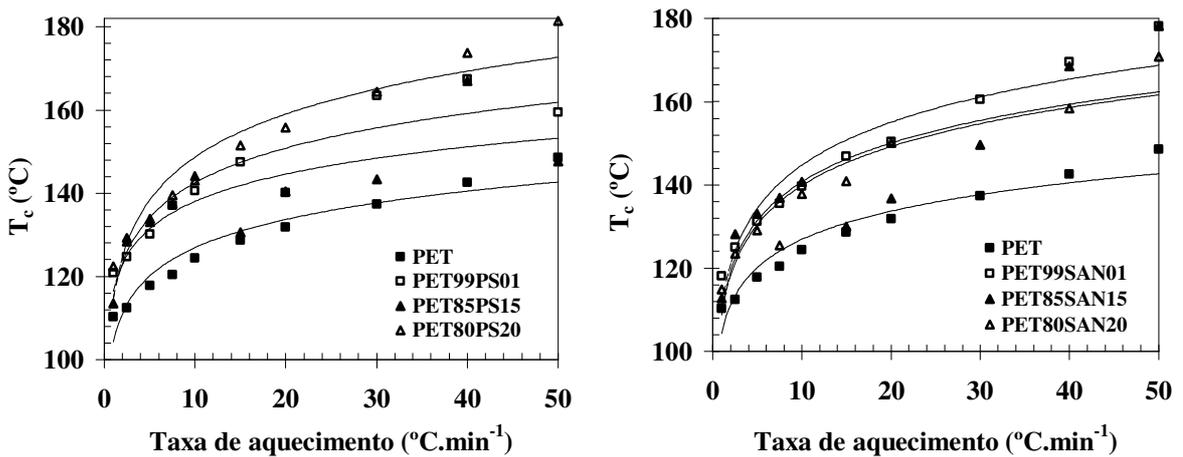
Anexo VII – Curvas de DSC da cristalização não isotérmica a frio: Este anexo mostra algumas curvas de DSC para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (taxas de aquecimento e composições indicadas).



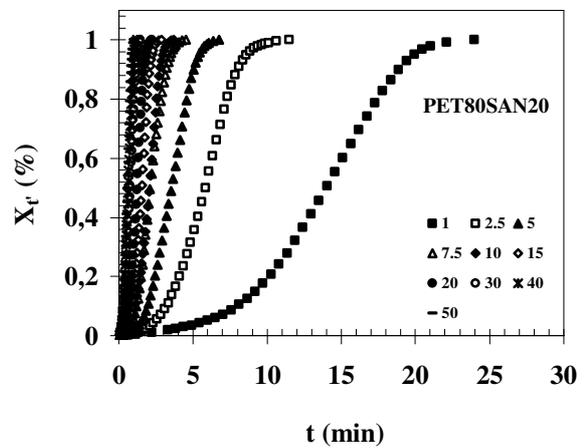
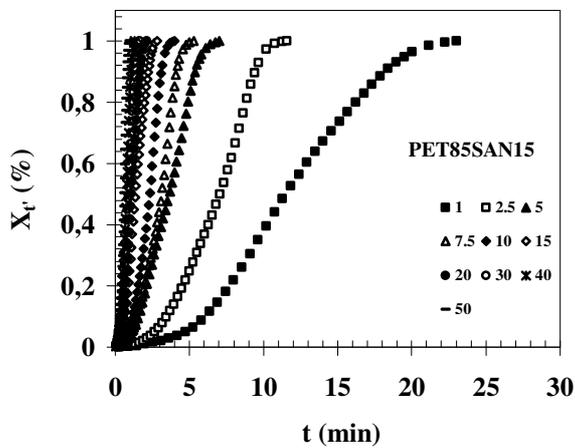
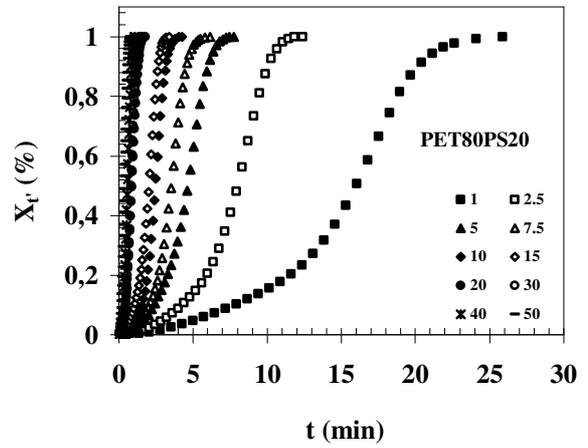
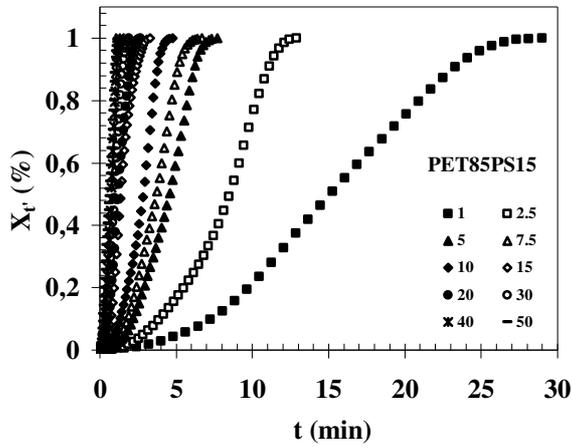
Anexo VIII – Transição vítrea (T_g): Este anexo mostra algumas curvas para a influência das taxas de aquecimento na transição vítrea do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



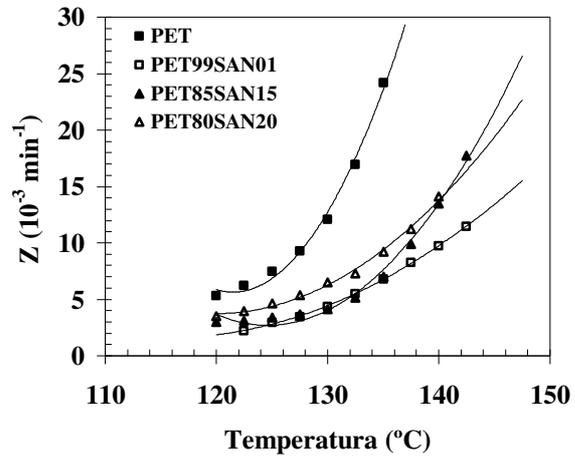
Anexo IX – Temperatura de cristalização a frio (T_c): Este anexo mostra algumas curvas para a influência das taxas de aquecimento na temperatura do pico de cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



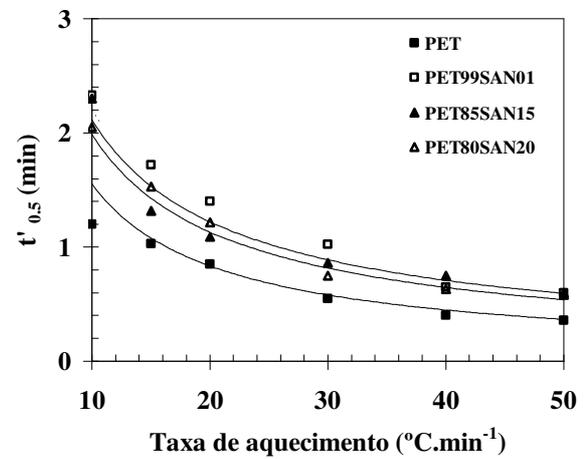
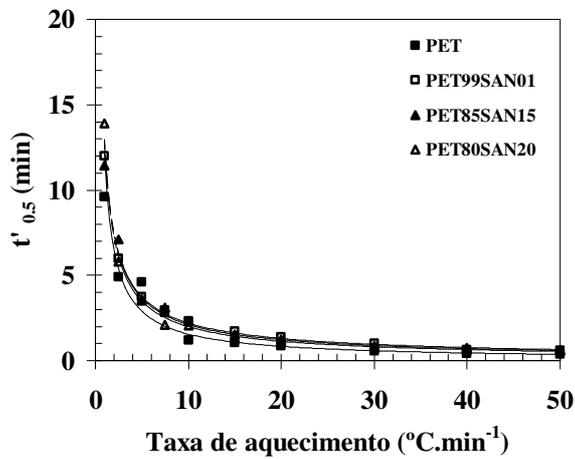
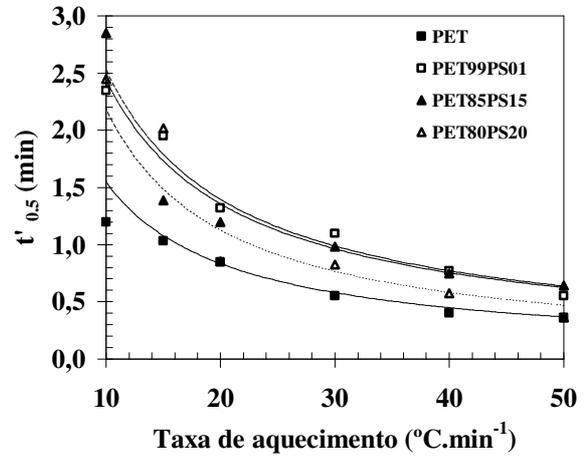
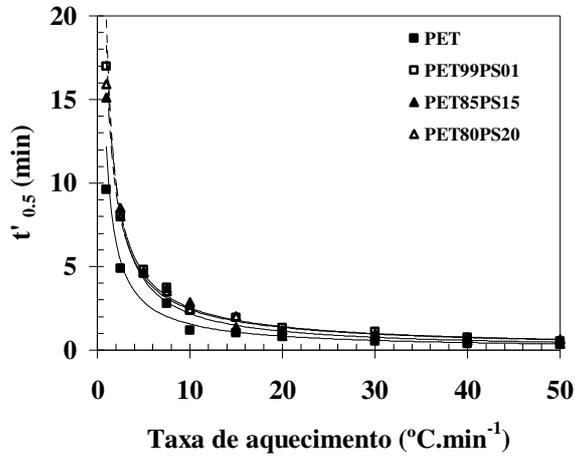
Anexo X – Curvas em “S” para a cristalização não isotérmica a frio: Este anexo mostra algumas curvas para o desenvolvimento da cristalinidade com o tempo para a cristalização não isotérmica a frio das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



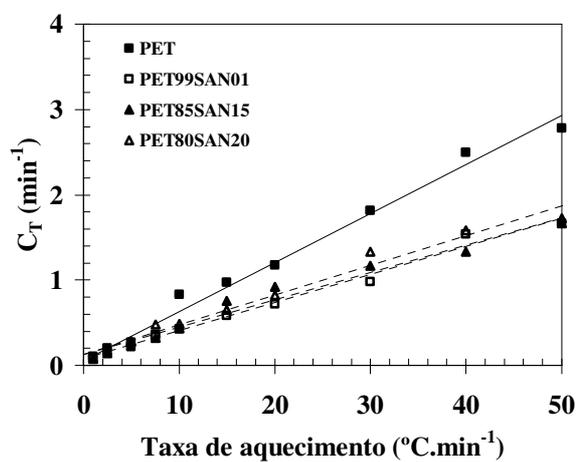
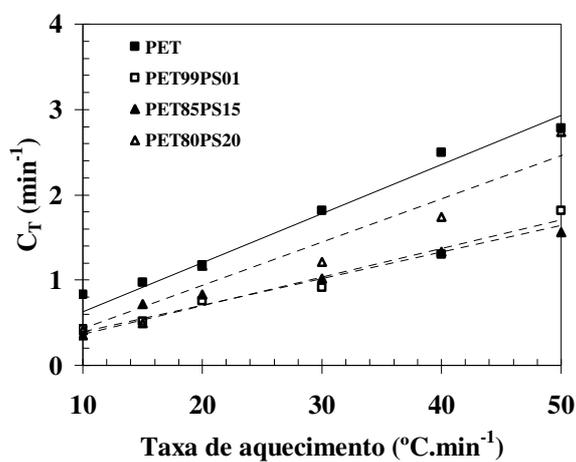
Anexo XI – Constante de velocidade da cristalização não isotérmica a frio (Z): Este anexo mostra algumas curvas para a influência da temperatura de cristalização na constante de velocidade (Z) do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



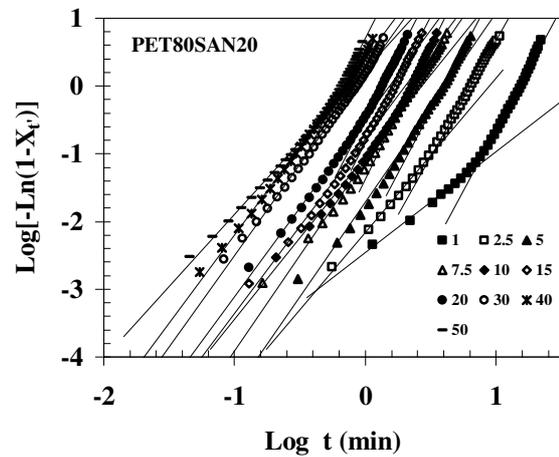
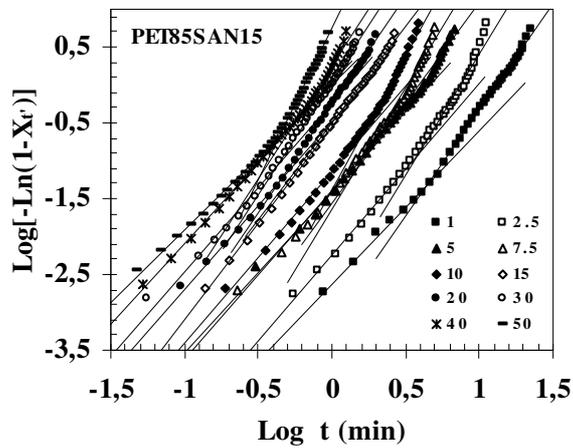
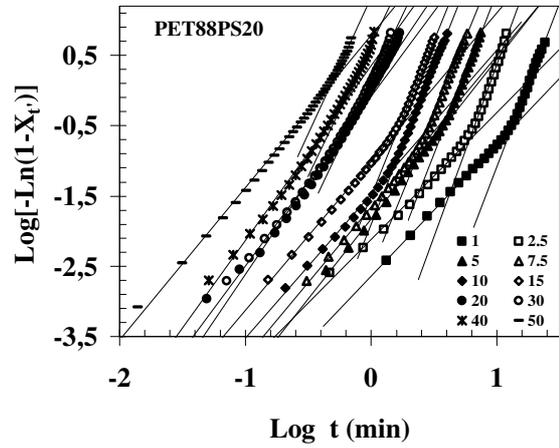
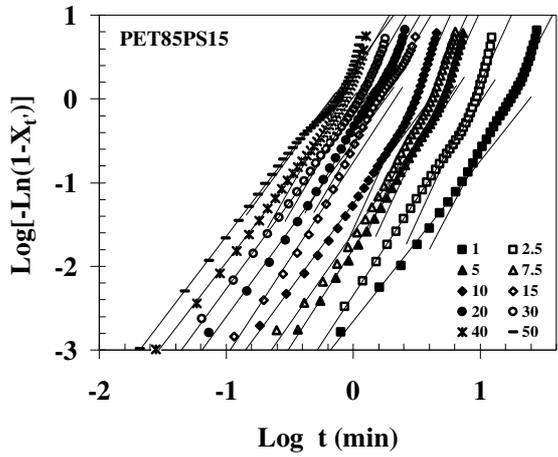
Anexo XII – Parâmetro $t'_{0.5}$ para a cristalização não isotérmica a frio: Este anexo mostra algumas curvas para a influência das taxas de aquecimento no parâmetro $t'_{0.5}$ do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



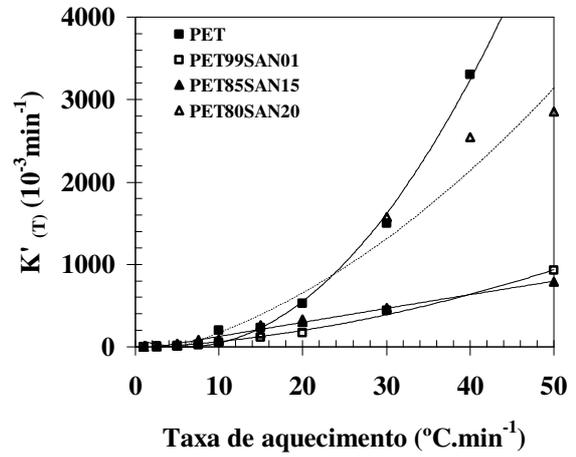
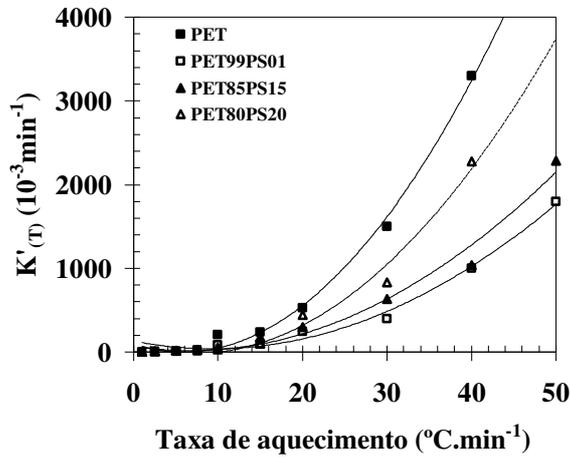
Anexo XIII – Taxa de aquecimento da cristalização não isotérmica a frio (C_T): Este anexo mostra algumas curvas para a influência das taxas de aquecimento na taxa de cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



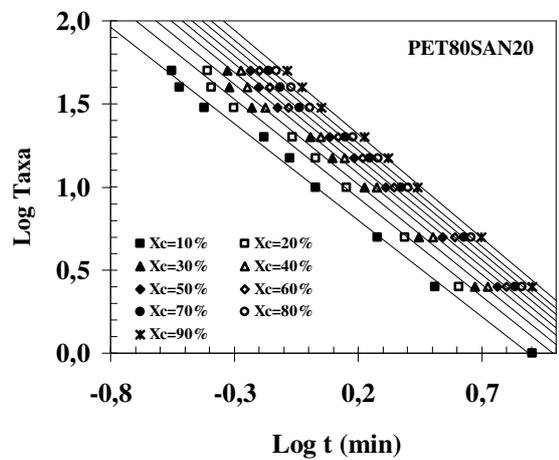
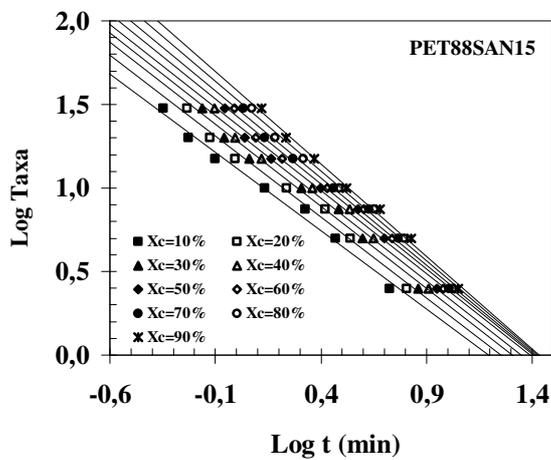
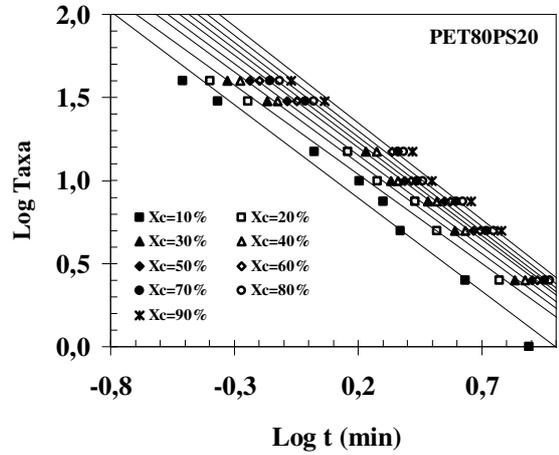
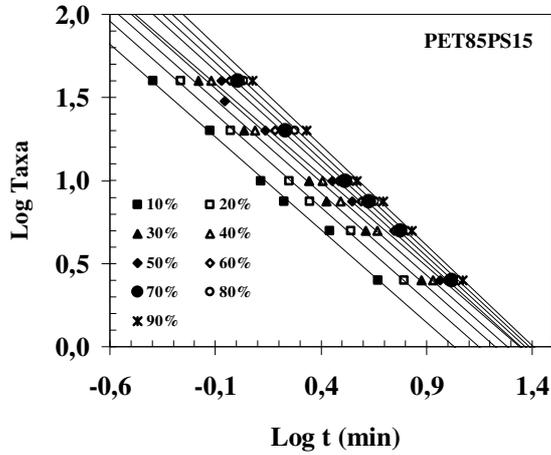
Anexo XIV – Curvas do Log [-Ln (1-X_t)] versus Log t para a cristalização não isotérmica a frio: Este anexo mostra algumas curvas do Log [-Ln (1-X_t)] versus Log t para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



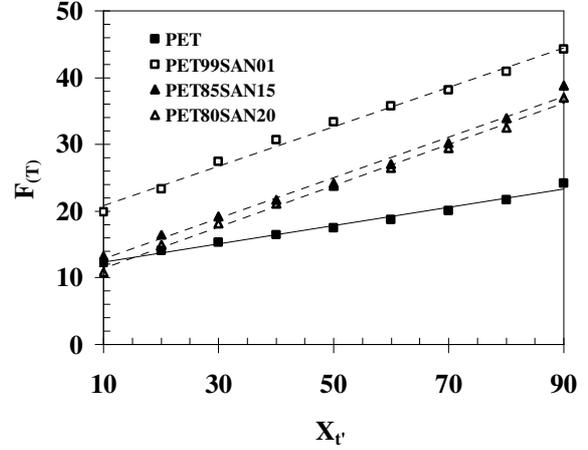
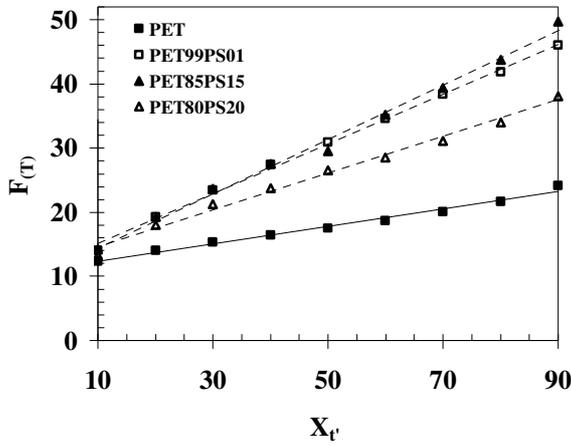
Anexo XV – Constante de velocidade da cristalização não isotérmica a frio ($K'_{(T)}$): Este anexo mostra algumas curvas para a influência das taxas de aquecimento na constante de velocidade $K'_{(T)}$ para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



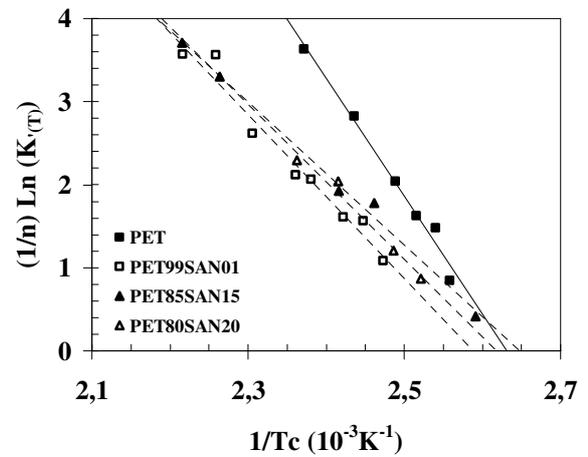
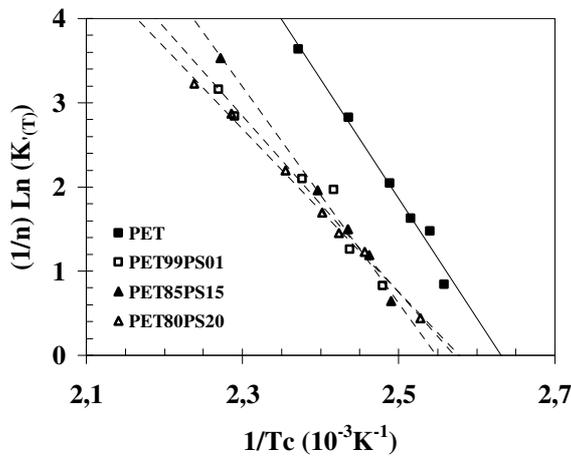
Anexo XVI – Curvas do Log da taxa (ϕ) versus Log t para a cristalização não isotérmica a frio: Este anexo mostra algumas curvas do Log da taxa versus Log t para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



Anexo XVII – Curvas de $F_{(T)}$: Este anexo mostra algumas curvas para a variação de $F_{(T)}$ com o grau de conversão para o PET e para as blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



Anexo XVIII – Energia de ativação (Arrhenius) para a cristalização não isotérmica a frio: Este anexo mostra algumas curvas de Arrhenius para a determinação da energia de ativação (ΔE) da cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).



Anexo XIX – Energia de ativação (Kissinger) para a cristalização não isotérmica a frio:
 Este anexo mostra algumas curvas para a determinação da energia de ativação (ΔE) segundo a abordagem de Kissinger para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN (composições indicadas).

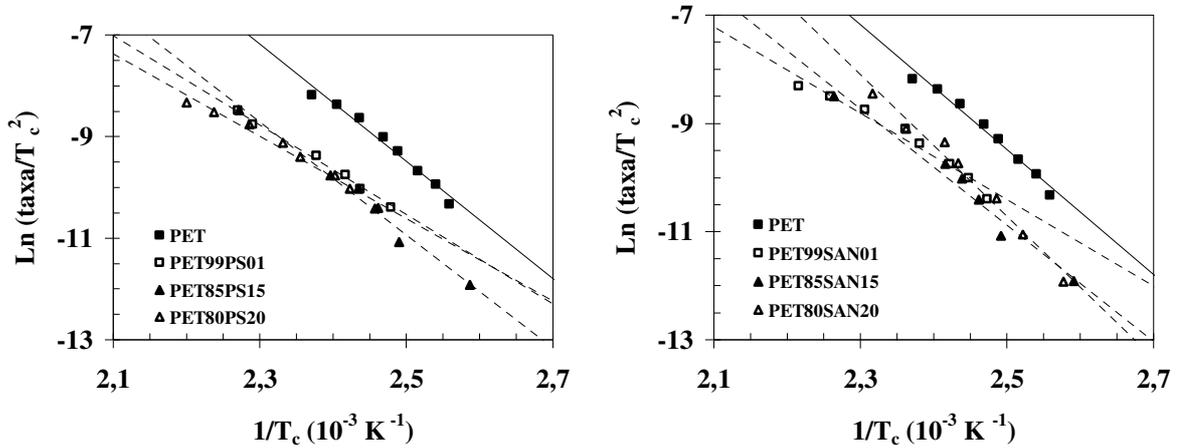


Tabela A.2 Energia de ativação para a cristalização não isotérmica a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN, calculada de acordo com as abordagens de Arrhenius e Kissinger, respectivamente.

Composição	ΔE^1	$r_{\Delta E^1}^2$	ΔE^2	$r_{\Delta E^2}^2$
PET85PS15	107,00	0,9963	92,60	0,9831
PET80PS20	80,60	0,9975	67,50	0,9798
PET85SAN15	71,70	0,9945	89,40	0,9706
PET80SAN20	77,60	0,9775	107,43	0,9868

ΔE^1 : Energia de ativação determinada de acordo com o modelo de Arrhenius.

ΔE^2 : Energia de ativação determinada de acordo com o modelo de Kissinger.

Anexo XX – Múltiplas exotermas e endotermas nas curvas de DSC: Este anexo discorre sobre múltiplos picos observados através de análises de DSC nas regiões de fusão e cristalização; hipóteses para a origem desses comportamentos anômalos são também apresentadas.

- **Formação de múltiplas endotermas**

Múltiplas endotermas de fusão vêm sendo observadas em diferentes sistemas poliméricos, homopolímeros, copolímeros, como também em blendas poliméricas têm apresentado esse comportamento. O aparecimento de diferentes picos na região de fusão em sistemas poliméricos semicristalinos tem sido explicado como um resultado das seguintes hipóteses:

1. Presença de duas (ou mais) modificações cristalinas (polimorfismo);
2. Presença de populações de lamelas cristalinas com estabilidades diferentes;
3. Processo simultâneo de fusão, recristalização e re-fusão de lamelas formadas inicialmente nas condições de cristalização.

Na primeira hipótese as múltiplas endotermas de fusão ocorrem devido à presença de diferentes modificações cristalinas. Um dos autores que propuseram esta hipótese foi Lovering (1969), que analisou o comportamento do trans-1,4-poli (isopreno), polímero que possui duas diferentes formas cristalinas e apresenta endotermas de fusão correspondentes a cada uma destas formas. Ele observou diferentes comportamentos no trans-1,4-poli (isopreno) dependendo das condições de cristalização. Para baixas temperaturas de cristalização (30-35°C) foi observado apenas o desenvolvimento da forma cristalina que funde na região de baixa temperatura, a qual foi denominada de LM. Para amostras cristalizadas em temperaturas superiores a 40°C ocorreu o desenvolvimento de duas formas cristalinas, ou seja, da forma LM e da forma cristalina que funde na região de alta temperatura, denominada de HM. Lovering concluiu que a transformação da forma LM para a forma HM ocorre através dos processos de fusão e cristalização. A forma LM foi considerada metaestável em todas as temperaturas e a transformação só ocorre da forma LM para a forma HM.

Comportamento semelhante ao do trans-1,4-poli (isopreno) vem sendo observado com o *i*PS. Dependendo dos tratamentos térmicos quatro formas cristalinas podem ser obtidas no *i*PS, são elas: α , β , γ e δ . As formas α e β sendo as encontradas com maior frequência sob condições normais de cristalização. Greis et al. (1989) e Sun et al. (1993) afirmam que as formas α e β apresentam uma conformação das cadeias em “zigzag”. Eles determinaram que

a forma α apresenta uma estrutura hexagonal enquanto que De Rosa et al. (1991) afirmam que a forma α apresenta uma estrutura romboédrica. A forma β apresenta uma estrutura ortorrômbica (De Rosa et al., 1992) e as formas γ e δ apresentam uma estrutura monoclinica com as cadeias poliméricas conformadas helicoidalmente (Chanati et al., 1992; Chanati et al., 1993). No estudo do comportamento do PS durante os processos de cristalização e de fusão Wu et al. (2004) concluíram que em amostras cristalizadas a partir do “melt” apenas a forma cristalina β é formada, enquanto que em amostras cristalizadas a partir do estado vítreo as duas formas cristalinas α e β são obtidas. Eles concluíram ainda que a forma cristalina β é gerada a partir da transformação de fase da forma α pelo processo de cristalização a frio. A forma cristalina α é a fase inicial; eles observaram também que a energia de ativação para formação da fase α é menor do que a energia para a formação da fase β , sugerindo que a forma cristalina α é cineticamente favorável enquanto que a forma cristalina β é termodinamicamente favorável. Eles verificaram ainda que quando altas taxas de resfriamento são empregadas apenas a forma α pode ser cristalizada e que a forma cristalina β é obtida quando baixas taxas de resfriamento são usadas. Nas curvas de DSC durante aquecimento eles atribuíram o pico endotérmico observado em baixas temperaturas à fusão da forma cristalina β e o pico endotérmico observado em altas temperaturas à fusão da forma cristalina α .

Roberts (1969) estudou o efeito de diferentes condições de recozimento em amostras de PET, onde distintos picos de fusão foram observados em diferentes intervalos de temperatura dependendo das condições de recozimento. Ele reportou que recozendo a amostra numa das seguintes condições: 220°C por 450 min, 240°C por 32 min ou 250°C por 3 min, uma nova forma cristalina pode ser obtida. Essas amostras foram submetidas a análises de Raios-X de baixo ângulo e um novo pico foi observado entre 200 e 500 Å.

Na hipótese de populações de lamelas cristalinas existe uma distribuição bimodal de lamelas de diferentes estabilidades dentro de agregados cristalinos formados nas condições de cristalização empregadas. O pico observado em temperaturas mais elevadas está associado com a fusão de lamelas primárias, que foram originadas no início do processo de cristalização (cristalização primária), e o pico observado em temperaturas inferiores está associado com a fusão de lamelas menores que foram originadas durante os estágios finais da cristalização (cristalização secundária). As lamelas mais finas apresentam uma menor estabilidade e são denominadas por alguns autores de lamelas metaestáveis.

Em casos onde um terceiro pico aparece na região de fusão (região de alta temperatura), sua origem está associada à fusão de cristais de alta estabilidade formados

devido à recristalização ou reorganização de cristais durante o aquecimento (Papageorgiou et al., 1999; Wang et al., 1999; Tan et al., 2000; Ávila-Orta et al., 2003).

Na hipótese dos processos simultâneos de fusão-recristalização-re-fusão as lamelas primárias formadas na temperatura de cristalização sofrem um processo de fusão parcial que resulta em um pico endotérmico (baixa intensidade) em baixas temperaturas (normalmente observado $\approx 10^\circ\text{C}$ acima de T_c). Continuando o aquecimento o material parcialmente fundido passa por um processo de recristalização que permite a formação de lamelas maiores e mais perfeitas que na região de fusão resulta num pico endotérmico (alta intensidade) visualizado em altas temperaturas. Questionamentos sobre essa hipótese foram realizados por alguns autores (Cheng et al., 1986; Basset et al., 1988; Verna et al., 1996) que observaram em suas pesquisas inicialmente a formação do pico endotérmico de maior intensidade e só em temperaturas mais elevadas o pico de menor intensidade foi observado.

- **Formação de múltiplas exotermas**

Múltiplas exotermas de cristalização vêm sendo observadas em diferentes sistemas poliméricos, homopolímeros, copolímeros, como também em blendas poliméricas têm apresentado esse comportamento. O aparecimento de diferentes picos na região de cristalização em sistemas poliméricos semicristalinos tem sido explicado como um resultado das seguintes hipóteses:

1. Existência de dois tipos de regiões amorfas;
2. Diferentes processos de cristalização;
3. Diferentes modos de nucleação;
4. Diferentes geometrias cristalinas e
5. Co-cristalização e cristalização fracionada em sistemas que apresentam separação de fases.

Na primeira hipótese onde o múltiplo comportamento de cristalização ocorre devido à presença de diferentes de tipos de regiões amorfas, existe uma região amorfa interlamelar com alguma ordem e uma região completamente amorfa entre os esferulitos. Essa hipótese foi considerada por Pingping et al. (1997, 1999, 2000) durante o estudo da cristalização a frio no PET. Eles submeteram as amostras a diferentes tratamentos térmicos: cristalização isotérmica em baixas temperaturas e cristalização isotérmica em altas temperaturas por diferentes intervalos de tempo, em seguida as amostras foram submetidas a cristalização dinâmica onde

foi observado o desenvolvimento dos picos duplos, foi também avaliada a influência da adição de carbonato de cálcio (CaCO_3) no comportamento de cristalização a frio do PET. Nos três trabalhos picos duplos na região de cristalização a frio foram observados. O pico localizado em temperaturas mais baixas foi atribuído à cristalização de regiões amorfas interlamelares e o pico localizado em temperaturas mais altas foi atribuído à cristalização de regiões amorfas interesferulíticas. A Figura A.6 ilustra uma curva de DSC do PET com o desenvolvimento de picos duplos na região de cristalização a frio. A posição e a forma dos picos foram influenciadas pelo tempo de cristalização isotérmica, pela temperatura de cristalização isotérmica, e pela adição de CaCO_3 . Aumentando o tempo de cristalização numa dada temperatura o pico-duplo de cristalização a frio tornou-se progressivamente mais largo e foi observado um deslocamento para temperaturas mais baixas o que sugere que o tratamento térmico favoreceu a cristalização das amostras, devido a um aumento na ordem das regiões amorfas com aumento de cristalinidade. Nas amostras cristalizadas em altas temperaturas (230°C) (baixo grau de “undercooling”) foi observado que o pico de cristalização a frio referente a regiões amorfas interesferulíticas foi preponderante, enquanto que nas amostras cristalizadas a 105°C (alto grau de “undercooling”) o pico de cristalização a frio referente a cristalização de regiões amorfas interlamelares foi preponderante como mostrado na Figura A.6, esses diferentes comportamentos ilustram a dependência dos processos de nucleação e difusão com a temperatura. Quando a amostra foi submetida a tratamento térmico em altas temperaturas a velocidade de difusão dos segmentos foi alta, porém a formação de ligações interlamelares foi reduzida por causa da diminuição da densidade de nucleação, logo uma grande quantidade de região interesferulítica permaneceu durante o início da cristalização. Com relação à adição do CaCO_3 , foi observado que aumentando a quantidade de CaCO_3 o pico localizado em altas temperaturas (regiões amorfas interesferulíticas) diminuiu progressivamente, enquanto que no pico referente à cristalização de regiões amorfas interlamelares praticamente não houve alteração, a adição de CaCO_3 aumentou a densidade de nucleação e nas amostras com CaCO_3 foi verificada uma menor quantidade de região amorfa interesferulítica.

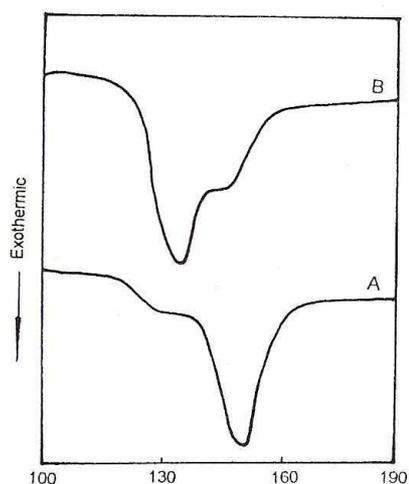


Figura A.6: Picos de cristalização a frio do PET: (A) amostra cristalizada a 230°C por 7 min, (B) amostra cristalizada a 105°C por 10 min.
 Fonte: Pingping et al., 1999. p.742.

Na segunda hipótese distintos picos exotérmicos ocorrem devido a presença de diferentes processos de cristalização, denominados de cristalização primária e cristalização secundária. Papageorgiou et al. (2001) estudaram o comportamento de cristalização do copolímero PEBN, observando a formação de picos duplos de cristalização, tanto durante a cristalização não isotérmica a frio como durante a cristalização isotérmica a partir do “melt”. Examinando o comportamento do copolímero sobre condições não isotérmicas eles reportaram que o pico localizado na região de baixa temperatura é o principal e que com a diminuição da taxa de aquecimento este pico é deslocado para temperaturas mais baixas. O pico localizado em temperaturas mais altas foi também deslocado para temperaturas inferiores com a diminuição da taxa e para a taxa de aquecimento de 5°C/min eles coincidiram num mesmo pico, quando altas taxas ($(dT/dt) \geq 40^\circ\text{C}/\text{min}$) foram empregadas apenas um pico exotérmico foi observado. Na análise da cristalização isotérmica dois picos também foram observados durante a cristalização, os quais foram influenciados pelas T_c s usadas. Na região de fusão apenas um pico endotérmico foi observado; a temperatura deste pico variou com as taxas de aquecimento e temperaturas mais altas foram observadas quando baixas taxas de aquecimento foram empregadas. Os autores admitiram que os picos duplos na região de cristalização são indicações de processos de cristalização seqüenciais, onde o primeiro pico resulta da cristalização de cristais metaestáveis. O segundo pico pode estar relacionado com um processo de cristalização que resulta em uma fase cristalina mais estável. Como apenas um pico de fusão foi observado os autores assumiram que apenas uma população de cristais

estava presente após o duplo processo de cristalização, ou seja, a fase cristalina original metaestável foi transformada numa outra fase de maior estabilidade.

Na terceira hipótese o múltiplo comportamento de cristalização ocorre devido a diferentes modos de nucleação. Li et al. (2002) analisaram o comportamento de cristalização de blendas PP/PC em condições não isotérmicas e observaram que a formação de múltiplos picos de cristalização estava relacionada com a morfologia da blenda, onde o PP era a fase dispersa (droplets) na matriz de PC. Nas blendas onde o PP era a fase contínua apenas um pico de cristalização foi observado nas curvas de DSC. A composição PP/PC (20/80) apresentou dois picos de cristalização: um a 112.7°C e outro em 96.0°C, enquanto que na composição PP/PC (10/90) três picos exotérmicos (112.1, 98.2 e 94.3°C) foram observados. Eles sugeriram que o pico de cristalização observado em $\approx 112^\circ\text{C}$ corresponde a uma nucleação heterogênea que originou droplets com diâmetros em torno de 20 μm , e os picos observados na faixa de temperatura 90-100°C correspondem a uma nucleação homogênea a qual proporcionou a formação dos droplets menores ($\approx 10 \mu\text{m}$). Chun et al. (1999) também analisaram o comportamento de cristalização de blendas PP/PC e reportaram que para a composição (70/30) diferentes tamanhos de droplets foram formados, para os droplets de PP que apresentaram maior tamanho ($> 25 \mu\text{m}$) a cristalização ocorreu na faixa de temperatura 105-115°C e foram gerados por nucleação heterogênea, e para os droplets menores ($< 10 \mu\text{m}$) a cristalização ocorreu $\approx 90^\circ\text{C}$ e os droplets foram gerados por nucleação homogênea.

Em um estudo sobre os comportamentos de nucleação e de cristalização de droplets de PET dispersos numa matriz amorfa de PC, Molinuevo et al. (1998) verificaram a ocorrência de diferentes picos de cristalização. Eles inferiram que o fenômeno ocorreu devido ao grande número de partículas dispersas de PET (maior que as heterogeneidades originalmente presentes), o que gerou diferentes comportamentos de cristalização. As partículas que possuíam heterogeneidades (nucleação heterogênea) cristalizaram primeiro, enquanto que as partículas sem heterogeneidades (nucleação homogênea) necessitaram de um maior grau de “undercooling” para cristalizar.

Na quarta hipótese, a formação de diferentes picos de cristalização ocorre como resultado da origem de diferentes geometrias cristalinas. Esse comportamento foi observado por Zhang et al. (2003, 2004) num trabalho sobre a cristalização a frio de fibras de PET orientadas uniaxialmente. Os autores usaram duas razões de estiramento (2.314 e 2.771), o que proporcionou a obtenção de amostras com diferentes fatores de orientação. Eles empregaram também a teoria de Avrami e o expoente de Avrami, n , foi determinado para

cada pico exotérmico. As curvas de DSC dessas amostras apresentaram três picos exotérmicos e o modelo proposto pelos autores abrange três sub-processos de cristalização correspondentes a diferentes geometrias de crescimento cristalino. O primeiro pico exotérmico, observado em baixa temperatura apresentou $n \approx 1.6$ e foi relacionado com o processo de nucleação de segmentos moleculares ordenados ou crescimento radial de núcleos pré-formados que resultou em pequenas entidades em forma de feixe (“bundle-like”). O segundo pico exotérmico, observado em temperaturas intermediárias, apresentou $n \leq 1.0$ e foi relacionado com o posterior crescimento dos cristalitos em forma de feixe ao longo da direção das cadeias, resultando em maiores entidades em forma de feixe (“bundle-like”). O terceiro pico exotérmico, observado em temperaturas mais elevadas, apresentou $n \leq 2.0$ e foi relacionado com o sub-processo correspondente ao crescimento tridimensional de cadeias isotrópicas em condições confinadas. Os autores propuseram um modelo para descrever a cristalização a frio das fibras de PET, o qual está ilustrado na Figura A.7. O estado (A) denota segmentos orientados precursores (Asano et al., 1999), ou mesofase (Mahendrasingam et al., 2000), que existem em amostras de PET estiradas. O estado (A) sob aquecimento pode cristalizar e assumir o estado (B) ou desorientar e assumir a forma (D). A transição de (A) para (B) representa o desenvolvimento de segmentos orientados para a formação do cristalito (nucleação tridimensional) ou crescimento de pequenos núcleos na direção radial (crescimento bidimensional). A transição de (B) para (C) corresponde ao crescimento na forma de feixe na direção da cadeia molecular (crescimento unidimensional). A transição de (D) para (E) corresponde ao crescimento de entidades esféricas incluindo lamelas com cadeia dobrada (crescimento tridimensional).

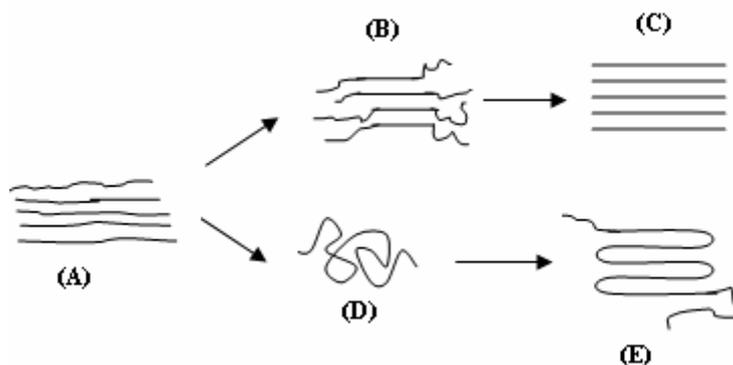


Figura A.7: Ilustração do modelo de cristalização a frio de fibras de PET orientadas uniaxialmente; (A) segmentos de cadeia molecular ou precursor; (B) pequeno cristalito na forma de feixe; (C) longo cristalito na forma de feixe; (D) random molecular coil; (E) cristalito com cadeia dobrada.

Fonte: Zhang et al., 2004. p. 4364.

Anexo XXI – Propriedades mecânicas: Este anexo mostra as propriedades mecânicas do PS e do SAN utilizados neste trabalho.

