Marcos Rogério de Souza

**Blenda de Poli(tereftalato de etileno) com
Polietileno de baixa densidade**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do Título de Mestre em
Engenharia.**

**Área de Concentração:
Engenharia de Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Wang Shu Hui**

**São Paulo
2007**

FICHA CATALOGRÁFICA

Souza, Marcos Rogério de

**Blenda de poli(tereftalato de etileno) com polietileno de baixa densidade / M.R. de Souza. -- São Paulo, 2007.
135 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Blendas poliméricas (Preparação; Propriedades) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

"O Senhor é o meu pastor e nada me faltará. Deita-me em verdes pastos e guia-me mansamente em águas tranqüilas. Refrigera a minha alma, guia-me pelas veredas da justiça, por amor do seu nome. Ainda que eu ande pelo vale da sombra da morte, não temerei mal algum, porque Tu estás comigo, a Tua vara e o Teu cajado me Protegem. Prepara-me uma mesa perante os meus inimigos, unges a minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda. Certamente que a bondade e a misericórdia me seguirão todos os dias da minha vida e habitarei na casa do SENHOR por longos dias."

Salmo 23

*Este trabalho é dedicado
especialmente à minha
esposa Tânia e aos meus
filhos, Marina e Bruno
pelas horas de carinho
roubadas.*

Vitae

*Engenheiro de Materiais com
especialização em Polímeros
pela Universidade Federal
de São Carlos – 1991.*

Agradecimentos

À minha esposa Tânia, aos meus filhos Marina e Bruno, aos meus pais Carlos Gilberto e Ana Maria que estão sempre por perto, nas horas boas e nos momentos difíceis.

À Dra. Wang Shu Hui, pelos ensinamentos, discussões, apoio, dedicação, confiança e principalmente pela paciência durante a realização deste trabalho.

Aos amigos Shirley Possidonio, Flávia Gerjoi Bezerra e Walker Soares Drumond pelas valiosíssimas horas de discussões e pela colaboração na montagem dos aparatos para realização da modificação química do elastômero.

Aos amigos Eder, Osmar, Narciso, Dalila, Lucila e Antonio da Plásticos Novacor, pela ajuda na extrusão da blenda, injeção dos corpos de prova e análises mecânicas.

Ao amigo Moacir Brotto.

Aos amigos da Macroplast, Sandra Piva, José Carlos e Servília pelas análises térmicas e mecânicas.

Aos amigos da Radici, Marcos e Valdir pelas análises no DSC.

À Braskem pelo fornecimento das amostras de PET e PEBD, à Distribuidora SPP Resinas e a Kraton Polymer do Brasil S.A. pelo fornecimento da amostra de SEBS. A todos o meu profundo respeito, pois com esses gestos tornaram possível este trabalho.

À minha amiga Lúcia Rama pela colaboração ao flexibilizar meu horário de trabalho na empresa.

Aos meus colegas de trabalho Rodrigo Cunha, Sirley Faga e Mario Bakkenist pelo constante incentivo.

Enfim, aqueles que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste estudo.

O meu Muito Obrigado.

RESUMO

Neste Trabalho foi preparada e estudada a blenda de poli(tereftalato de etileno) (PET) com polietileno de baixa densidade (PEBD). Esta blenda apresenta interesse científico e tecnológico decorrente da possibilidade de associar as propriedades de resistência térmica e elevado módulo de elasticidade do PET à boa resistência à fratura e à flexibilidade a baixas temperaturas do PEBD.

Duas séries de misturas contendo diferentes proporções de PET:PEBD foram preparadas através de mistura em fusão numa extrusora dupla-rosca, contendo como agente compatibilizante poli(etileno-butileno)-bloco-poliestireno (produto comercial) ou poli(etileno-butileno)-bloco-poliestireno sulfonado (produto sintetizado), respectivamente, na proporção de 0 a 6 %. O agente compatibilizante poli(etileno-butileno)-bloco-poliestireno sulfonado foi preparado neste Trabalho a partir do poli(etileno-butileno)-bloco-poliestireno.

Todas as misturas preparadas foram caracterizadas quanto às suas propriedades mecânicas através de ensaios de impacto e de tração. As superfícies de fratura criogênica das misturas foram observadas através de microscopia eletrônica de varredura para caracterização da sua textura.

As blendas apresentaram valores de módulo de Young intermediários àqueles observados para o PET (3,54 GPa) e PEBD (110 MPa), entre 1,32 GPa e 2,84 GPa. O mesmo foi observado para a resistência à tração na ruptura, cujos valores das blendas variaram de 13,3 MPa a 33,9 MPa, comparados com 59,6 MPa e 0,49 MPa para PET e PEBD, respectivamente.

ABSTRACT

In these work blends of poly(ethylene tereftalate) (PET) and low density polyethylene (LDPE) were prepared and studied. The PET/PEBD blend presents scientific and technological interests due to the possibility of combining the high thermal stability and high elasticity modulus of PET with the fracture resistance and low temperature flexibility of LDPE.

Two series of PET:LDPE blends with different relative proportions were prepared by melting mixture in a twin-screw extruder having as compatibilizing agent poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene (commercial product) or sulfonated poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene (synthesized product), respectively, in the range 0-6 %. The compatibilizing agent sulfonated poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene was prepared in this work from poly(ethylene-butylene)-block-polystyrene.

The mechanical properties of the blends were characterized by impact resistance tests and extensional tension tests. Textural analysis of blends was performed by observing their cryogenically fractured surfaces were characterized by scanning electron microscopy.

The blends presented Young modulus values between those observed for PET (3.54 GPa) and LDPE (110 MPa), in the range from 1.32 GPa to 2.84 GPa. The same behavior was observed for the tensile strength, which values varied from 13.3 MPa to 33.9 MPa, compared to 59.6 MPa and 0.49 MPa for PET and LDPE, respectively.

Lista de figuras

Figura 1: Polímero e Mero.....	10
Figura 2: Obtenção do PET via policondensação.....	14
Figura 3: Representação Esquemática de uma blenda compatibilizada por copolímero em bloco.....	25
Figura 4: Esquema de blenda não compatibilizada e suas implicações nas propriedades mecânicas.....	25
Figura 5: Representação simplificada da estrutura de um copolímeros em bloco do tipo SEBS"	39
Figura 6: Representação esquematizada da estrutura de (a) SBS; (b)SEBS.....	41
Figura 7: Materiais e o comportamento de suas ligações.	43
Figura 8: Representação de materiais segundo o tipo de Ligação.....	43
Figura 9: Representação esquemática de uma ligação covalente em uma molécula de metano.....	45
Figura 10: Representação esquematizada de uma interação do tipo dipolo-dipolo.	47
Figura 11: Representação esquemática de uma ligação de hidrogênio.....	49
Figura 12: Esquema de uma reação de substituição (A) e (B).....	50
Figura 13: Representação esquemática de uma extrusora.....	52
Figura 14: Representação esquemática de uma extrusora	52
Figura 15: Representação esquemática de uma injetora.....	53
Figura 16: Resfriamento do anidrido acético à 0°C.....	55
Figura 16 - A: Resfriamento do anidrido acético à 0°C.....	55
Figura 17: Montagem do sistema de sulfonação.	56

Figura 17 - A: Montagem do sistema de sulfonação.....	56
Figura 18: Sulfonação - Logo após a adição da solução de sulfato de acetila.....	56
Figura 19: Sulfonação – SEBS sulfonado.....	57
Figura 20: Esquema de uma reação de sulfonação do SEBS.....	58
Figura 21: Precipitação do SEBS sulfonado.....	59
Figura 22: Precipitação do SEBS sulfonado (A), (B).....	60
Figura 23: Precipitação do SEBS sulfonado (C).....	60
Figura 24: Módulo de Young versus Composição.....	80
Figura 25: Módulo de Young versus Composição.....	81
Figura 26: Resistência à tração no Escoamento versus Composição.....	82
Figura 27: Resistência à Tração na Escoamento versus Composição.....	83
Figura 28: Resistência à tração no Ruptura versus Composição.....	84
Figura 29: Resistência à Tração na Ruptura versus Composição.....	84
Figura 30: Deformação no Escoamento versus Composição.....	85
Figura 31: Deformação no Escoamento versus Composição.....	86
Figura 32: Deformação no Escoamento versus Composição. *(Sem Valor do PEBD).....	86
Figura 33: Deformação no Escoamento versus Composição. *(Sem Valor do PEBD).....	87
Figura 34: Deformação na Ruptura versus Composição.....	88
Figura 35: Deformação na Ruptura versus Composição.....	88

Figura 36: Deformação na Ruptura versus Composição. *(Sem Valor do PEBD).....	89
Figura 37: Deformação na Ruptura versus Composição. *(Sem Valor do PEBD).....	89
Figura 38: Temperatura de deformação térmica (HDT) versus Composição. *(Sem Valor do PEBD).....	91
Figura 39: HDT 1,8 MPa versus composição.....	92
Figura 40: Índice de Fluidez (Melt flow index) versus Composição. *(Sem Valor do BD).....	94
Figura 41: Índice de fluidez (Melt Flow Index) versus Composição.....	94
Figura 42: Dureza versus Composição.....	95
Figura 43: Dureza (Shore D) versus Composição.....	96
Figura 44: Resistência ao Impacto versus Composição.....	98
Figura 45: Resistência ao Impacto versus Composição.....	99
Figura 46: Resistência ao Impacto versus Composição.* Sem valor de PEBD.....	99
Figura 47: Resistência ao Impacto versus Composição.* Sem valor de PEBD.....	100
Figura 48: DSC da amostra 01.....	101
Figura 49: DSC da amostra 02.....	102
Figura 50: DSC da amostra 03.....	102
Figura 51: DSC da amostra 04.....	103
Figura 52: DSC da amostra 05.....	103
Figura 53: DSC da amostra 06.....	104
Figura 54: DSC da amostra 07.....	104

Figura 55: DSC da amostra	
08.....	105
Figura 56: DSC da amostra	
09.....	105
Figura 57: DSC da amostra	
10.....	106
Figura 58: DSC da amostra	
11.....	106
Figura 59: DSC da amostra	
12.....	107
Figura 60: DSC da amostra	
13.....	107
Figura 61: DSC da amostra	
14.....	108
Figura 62: DSC da amostra	
15.....	108
Figura 63: DSC da amostra	
16.....	109
Figura 64: DSC da amostra	
17.....	109
Figura 65: Infravermelho do SEBS	
modificado.....	111
Figura 66: Infravermelho do SEBS	
modificado.....	111
Figura 67: Infravermelho do SEBS	
modificado.....	112
Figura 68: Infravermelho do SEBS	
modificado.....	112
Figura 69: Infravermelho do SEBS	
modificado.....	113
Figura 70: EDS – Formulação no.	
07.....	114
Figura 71: MEV – Formulação no.	
07.....	115
Figura 72: MEV – Formulação no.	
07.....	115
Figura 73: MEV – Formulação no.	
07.....	116

Figura 74: EDS – Formulação no.	
08.....	116
Figura 75: MEV – Formulação no.	
08.....	117
Figura 76: MEV – Formulação no.	
08.....	117
Figura 77: MEV – Formulação no.	
08.....	118
Figura 78: EDS – Formulação no.	
16.....	118
Figura 79: MEV – Formulação no.	
16.....	119
Figura 80: MEV – Formulação no.	
16.....	119
Figura 81: MEV – Formulação no.	
16.....	120
Figura 82: MEV – Formulação no.	
16.....	120
Figura 83: Consumo aparente de Resinas Termoplásticas 2000-	
2005.....	126
Figura 84: Consumo aparente de Resinas Termoplásticas 2000-	
2005.....	127
Figura 85: Capacidade instalada do setor de Resinas Termoplásticas 2000-2005.	
.....	128
Figura 86: Ficha técnica do	
SEBS.....	129
Figura 87: Ficha técnica do PET.	
.....	130
Figura 88: Ficha técnica do PEBD.	
.....	131

Lista de equações

Equação	
01.....	
28	

Equação	
02.....	
29	
Equação	
03.....	
29	
Equação	
04.....	
29	
Equação	
05.....	
29	
Equação	
06.....	
30	
Equação	
07.....	
30	
Equação	
08.....	
30	
Equação	
09.....	
31	
Equação	
10.....	
31	

Lista de tabelas

Tabela 01: Diferenças de obtenção e propriedades entre PEBD e PEAD.	
.....	21
Tabela 02: Experimentos de sulfonação do SEBS com sulfato de acetila.....	61
Tabela 03: Relação de equipamento utilizados nesta dissertação.....	62
Tabela 04: Composição das formulações com SEBS sulfonado.....	62

Tabela 05: Composição das formulações com SEBS não sulfonado.....	62
Tabela 06: Equipamentos de laboratório e modelos.....	63
Tabela 07: Valores de HDT versus temperatura de fusão de vários polímeros.....	68
Tabela 08: Parâmetros de extrusão.....	76
Tabela 09: Parâmetros de modagem por injeção.....	77
Tabela 10: Valores dos resultados do ensaio de tração das composições.....	78
Tabela 11: Conjunto de resultados do ensaio de tração separados por concentração de PET na blenda....	79
Tabela 12: Valores de HDT das formulações.....	90
Tabela 13: Valores de fluidez das formulações.....	93
Tabela 14: Valores de dureza das formulações.....	96
Tabela 15: Valores de resistência ao impacto das formulações.....	98

Sumário

Ficha	
catalográfica.....	
.....ii	
Vitae.....	
.....v	
Agradecimentos.....	
.....vi	
Resumo.....	
.....vii	
Abstract.....	
.....viii	
Lista de	
figuras.....	
.ix	
Lista de	
equações.....	
xi	
Lista de	
tabelas.....	
xi	
Objetivos e	
Justificativas.....	1
Objetivo	
Geral.....	
.1	
1. Introdução.....	
.....3	

2.	Fundamentos	
	Teóricos.....	8
2.1	Polímeros.....	
		8
2.1.1	Poli(tereftalato de etileno) – PET.....	10
2.1.2	Polietileno – PE.....	15
2.2	Blenda polimérica.....	22
2.3	Miscibilidade e Compatibilidade.....	27
2.3.1	Teoria de Miscibilidade.....	28
2.3.2	Estrutura e Propriedades.....	32
2.4	Processos de desenvolvimento de uma Blenda Polimérica.....	34
2.4.1	Blendas por solução.....	34
2.4.2	Blendas por reticulado polimérico interpenetrante.....	34
2.4.3	Blendas por mistura mecânica.....	35
2.5	Elastômeros e Borrachas.....	36
2.5.1	Elastômeros.....	36
2.5.2	Elastômeros termoplásticos.....	37
2.5.3	Borrachas.....	37
2.5.4	Poliestireno- <i>bloco</i> -poli[etileno- <i>co</i> -(1-buteno)]- <i>bloco</i> -poliestireno - SEBS.....	38
2.6	Interações Químicas.....	42

2.6.1	Ligação	
	Covalente.....	4
2.6.2	Forças de Van der	
	Waals.....	45
2.6.3	Ligação de hidrogênio	
		48
2.7	Sulfonação.....	50
2.8	Processamento de	
	Polímeros.....	51
2.8.1	Moldagem por	
	extrusão.....	51
2.8.2	Moldagem por	
	Injeção.....	52
3	Parte	
	Experimental.....	54
3.1	Materiais.....	54
3.2	Parte Experimental: Modificação do SEBS –	
	Sulfonação.....	54
3.3	Preparação das blendas de PET com	
	PEBD.....	61
3.4	Ensaio de	
	Caracterização.....	62
3.4.1	Índice de fluidez	
	(IF).....	63
3.4.2	Ensaio de	
	tração.....	64
3.4.3	Ensaio de	
	impacto.....	66
3.4.4	Temperatura de distorção ao	
	calor.....	67
3.4.5	Calorimetria exploratória diferencial	
	(DSC).....	69
3.4.6	Espectrometria de infravermelho-	
	FTIR.....	70

3.4.7	Microscopia eletrônica de varredura.....	71
4	Resultado e Discussão.....	75
4.1	Moldagem por extrusão.....	75
4.2	Moldagem por injeção.....	76
4.3	Ensaio de resistência à tração.....	77
4.3.1	Módulo de rigidez	79
4.3.2	Resistência à tração.....	81
4.3.3	Deformação.....	85
4.4	Análise termo- mecânica.....	90
4.5	Análise da fluidez.....	92
4.6	Dureza.....	95
4.7	Resistência ao impacto.....	97
4.8	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	100
4.9	Espectrometria no infravermelho.....	110
4.10	Microscopia eletrônica de varredura.....	113
5	Conclusões.....	122
6	Sugestão para novos trabalhos.....	125
7	Anexos.....	127
	Bibliografia.....	133