



PUCRS

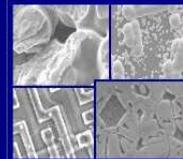
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTERES TERMOPLÁSTICOS

CÁTIA DULCINÉIA FRANCISCO KLEIN

QUÍMICA LICENCIADACA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

Setembro, 2009



PUCRS

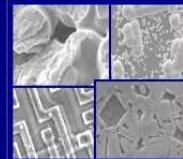
PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia

Faculdade de Física

Faculdade de Química



PGETEMA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLIÉSTERES TERMOPLÁSTICOS

CÁTIA DULCINÉIA FRANCISCO KLEIN

QUÍMICA LICENCIADA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). **ROSANE ANGÉLICA LIGABUE**

CO-ORIENTADOR: Prof(a). Dr(a). **JEANE DULLIUS**

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

Porto Alegre

Setembro, 2009

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Rosane Angélica Ligabue

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

Prof^a. Dr^a. Jeane Dullius

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

Prof. Dr. Cesar Petzhold

**Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul**

Prof^a. Dr^a. Sandra Mara Oliveira Einloft

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

DEDICATÓRIA

Dedico este estudo às duas pessoas mais importantes da minha vida, minha filhota Lara que me trouxe muita alegria e uma realização pessoal muito grande e ao meu marido Rafael, que sempre me incentiva, apóia e tem a serenidade de me entender nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, meus irmãos, amigos e familiares pelo incentivo, compreensão e apoio nas minhas decisões e escolhas.

Ao meu marido Rafael por ter segurado a barra de cuidar a Lara com apenas quatro meses nas noites que estive ausente e sempre me encorajar a seguir em frente.

A minha orientadora Rosane Angélica Ligabue pelas palavras de incentivo, pela ajuda, pela paciência e pelo convívio muito caloroso e carinhoso. A Prof^a Jeane Dullius que mesmo nos meus momentos de desespero sempre me ajudou e me fez sentir calma.

As minhas amigas e colegas de trabalho Raquel, Cíntia, Angelita e Cenira, que sempre foram pessoas positivas, que souberam compartilhar os momentos de alegria e de dificuldade.

Aos meus pupilos Rafael e Renata que com certeza foram as minhas mãos e a minha cabeça em alguns momentos e sempre estiveram dedicados e focados nas suas atividades.

Aos meus co-co-orientadores César Rodrigues e Carlos Wolf, pessoas que tenho muita admiração pelo conhecimento e pela disponibilidade em ajudar a todos. A equipe de Polímeros e Análises Nestor, Veridiana e Fábio que seguraram as pontas na minha ausência e sempre estiveram me abastecendo com os resultados.

Não poderia deixar de agradecer a Killing pela oportunidade me que concedeu, pelas horas cedidas para que eu tivesse dedicação a este projeto e pelo auxílio recebido.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	12
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivos Específicos	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1. Polímeros	20
3.1.1. Introdução aos polímeros	20
3.1.2. Configurações moleculares	21
3.2. Cristalização dos Polímeros	23
3.2.1. Modelos de cristais de polímeros	24
3.2.2. Efeito do tamanho da cadeia do polímero nas propriedades térmicas.....	30
3.2.3. Propriedades Mecânicas dos Polímeros.....	30
3.3. Poliésteres	34
3.3.1. Adesivos Termofundíveis.....	36
3.3.1.1Propriedades mecânicas dos adesivos	37
3.4. Polimerização de poliésteres termoplásticos.....	39
3.4.1. Transesterificação do PET.....	43
3.4.2. Matérias-Primas Utilizadas na Síntese de Poliésteres Termoplásticos	44
3.4.2.1. Poliácidos.....	44
3.4.2.2. Polióis	46
3.4.2.3. Catalisadores	47
3.4.2.4. Antioxidantes	49

4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1. Síntese dos poliésteres	52
4.2. Técnicas de acompanhamento de reação	53
4.2.1. Índice de Acidez.....	54
4.3. Técnicas de caracterização do produto final.....	54
4.3.1. Ponto de amolecimento	54
4.3.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	55
4.3.3. Viscosidade Brookfield.....	55
4.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	56
4.3.5. Resistência de Colagem	56
4.3.6. Ensaio de Tensão <i>versus</i> Deformação.....	57
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
5.1. Influência da composição na síntese dos poliésteres.....	58
5.2. Influência da fonte ácida no poliéster sintetizado	59
5.3. Influência do PET nos poliésteres sintetizados	62
5.3.1. Propriedades térmicas dos poliésteres sintetizados	66
5.3.2. Propriedades Mecânicas	69
5.3.2.1. Resistência de Colagem	70
5.3.2.2. Ensaio de Tensão <i>versus</i> Deformação.....	71
5.4. Influência da mistura de dióis no poliéster termoplástico	73
5.4.1. Propriedades térmicas do poliéster sintetizado com mistura de dióis	74
5.4.2. Propriedades Mecânicas	78
5.4.2.1. Resistência de Colagem	78
5.4.2.2. Ensaio de Tensão <i>versus</i> Deformação.....	78
6. CONCLUSÕES	81
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Isômeros do polipropileno.....	22
Figura 3.2 Efeito da tensão aplicada na estrutura. a) segmento flexível b) segmento rígido e c) segmento flexível cristalizado pelo esforço	25
Figura 3.3 Representação esquemática da estrutura detalhada de uma esferulite. .	26
Figura 3.5 Variação da entalpia em função da temperatura e os estágios de transição vítrea.....	27
Figura 3.6 Curva de um polímero com características viscoelásticas	31
Figura 3.7 Curva esquemática dos diversos tipos de polímeros	33
Figura 3.8 Curvas típicas tensão versus deformação para diversos polímeros classificados de acordo com sua rigidez e tenacidade	34
Figura 3.9 Reação de esterificação.....	35
Figura 3.10 Fenômenos de adesão e coesão em uma zona de colagem	37
Figura 3.11 Processo de colagem de um adesivo base solvente	38
Figura 3.11 Métodos de obtenção do PET.....	41
Figura 3.12 Formação do BHTB por transesterificação e posterior policondensação do BHTB formando o PBT	43
Figura 3.13 Transesterificação do PET e formação do PBT	44
Figura 3.14 Mecanismo de reação para processos catalisados por organoestanhos	48
Figura 3.15 Representação da estrutura de quelatos de titanato	48
Figura 3.16 Transformação química do 2,6-di-terc-butil-p-cresol como antioxidante.	50
Figura 4.1 Reator utilizado na síntese do poliéster termoplástico.....	52
Figura 5.1 Comportamento da viscosidade em função do tempo dos poliésteres obtidos a partir de AT ou DMT.	62

Figura 5.2 Comportamento da viscosidade em função do tempo dos poliésteres obtidos a partir do PET.	65
Figura 5.3 Termogramas dos poliésteres obtidos nos experimentos com PET.	66
Figura 5.4. Termogramas dos poliésteres obtidos com PET em diferentes taxas de resfriamento a) taxa de 10°C/min e b) taxa de 5º/min	68
Figura 5.5. a) Curva tensão x deformação dos poliésteres sintetizados com PET b) Curva tensão x deformação ampliada na região inicial de deformação.	71
Figura 5.6 Comportamento da viscosidade em função do tempo dos poliésteres sintetizados com mistura de dióis	74
Figura 5.7 Termograma dos poliésteres sintetizados com mistura de dióis.....	75
Figura 5.8 Termograma dos poliésteres com a mistura de dióis.....	77
Figura 5.9 Curva tensão x deformação dos poliésteres sintetizados com a mistura de dióis	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Produção mundial de poliéster.....	17
Tabela 3.1 Principais fatores que afetam cristalinidade, T_g e T_m de um polímero	29
Tabela 3.2 Poliacidos utilizados na síntese de poliésteres.	45
Tabela 3.3 Polióis utilizados na síntese de poliésteres.....	46
Tabela 4.1 Reagentes utilizados nas sínteses dos poliésteres.....	51
Tabela 5.1 Características do poliéster comercial.....	58
Tabela 5.2 Características dos poliésteres obtidos a partir de diferentes fontes ácidas.....	60
Tabela 5.3 Parâmetros de síntese e características dos poliésteres utilizando PET .	63
Tabela 5.4 Resultados obtidos com análise térmica dos poliésteres sintetizados com PET e do poliéster padrão.	67
Tabela 5.5 Resultados de T_c e ΔH_c obtidos dos termogramas com taxas de 5°C e 10°C/min.....	69
Tabela 5.6 Resultados da resistência de colagem dos poliésteres sintetizados com PET	70
Tabela 5.7 Resultados obtidos com o ensaio de tensão x deformação dos poliésteres sintetizados com PET.	72
Tabela 5.8 Poliésteres com diferentes razões BD/HD	73
Tabela 5.9 Resultados obtidos com análise térmica dos poliésteres sintetizados com mistura de dióis	75
Tabela 5.10 Resultados de T_c com taxas de 5°C e 10°C/min nos poliésteres com mistura de dióis.....	77
Tabela 5.11 Resultados obtidos com análise térmica dos poliésteres sintetizados com mistura de dióis	78
Tabela 5.12 Resultados obtidos com o ensaio de tensão x deformação dos poliésteres sintetizados com mistura de dióis.....	79

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AD	Ácido Adípico	
AT	Ácido Tereftálico	
BD	1,4-Butanodiol	
BHBT	Bis(4-hidróxibutil)tereftalato)	
CH ₂	Metileno	
COOH	Grupamento Carboxila	
DMA	Análise Dinâmica Mecânica	
DMT	Dimetil tereftalato	
E	Módulo de elasticidade	GPa
EG	Etilenoglicol	
EVA	Etileno Acetato de Vinila	
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel	
HD	1,6-Hexanodiol	
IP	Índice de polidispersidade	
IPA	Ácido Isoftálico	
KOH	Hidróxido de Potássio	
N ₂	Nitrogênio gasoso	
OH	Grupamento Hidroxila	
PA	Ponto de Amolecimento	°C
PBT	Polibutileno tereftalato	
PE	Poliétileno	
PET	Poliétileno tereftalato	
PMMA	Polimetacrilato de metila	
PU	Poliuretano	
PVA	Poliacetato de vinila	
THF	Tetrahidrofurano	
Ti	Titânio	
Ti(OR) ₄	Tetralquiltitanato	
TPE	Poliésteres elastoméricos	
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis	
X _c	Grau de cristalinidade	%

ΔH_m	Entalpia de fusão	J/g
ΔH_c	Entalpia de Cristalização	J/g
T_g	Temperatura de transição vítrea	°C
T_m	Temperatura de fusão	°C
T_c	Temperatura de cristalização	°C
η	Viscosidade	mPas
M_n	Massa Molecular Numérica Média	g/mol
M_w	Massa Molecular Ponderal Média	g/mol
σ	Tensão	MPa
ε	Deformação	%
μm	micrometro	

RESUMO

KLEIN, Cátia F. **Síntese e Caracterização de poliésteres termoplásticos**. Porto Alegre. 2009. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os poliésteres termoplásticos vêm apresentando um crescimento significativo nas áreas automotiva, plásticos de engenharia, eletro-eletrônico, adesivos, etc. Este crescimento vem de encontro com as propriedades que estes materiais apresentam como resistência térmica, resistência química, rigidez, processabilidade, moldabilidade, velocidade de cristalização entre outras. Este estudo tem como objetivo a síntese e caracterização de poliésteres utilizando diferentes fontes de ácido tereftálico (DMT e PET) e com diferentes composições de dióis (hexanodiol e butanodiol). Os poliésteres sintetizados foram caracterizados quanto a sua viscosidade, massa molecular, propriedades térmicas e mecânicas e com relação as suas características de adesividade, sendo comparados com um poliéster comercial utilizado como adesivo termofundível. Os reagentes de partida DMT e PET mostraram-se eficientes para a obtenção de poliésteres com alta massa molecular ($M_w= 46450$ g/mol e $M_n= 24230$ g/mol) comparáveis com a do poliéster comercial ($M_w= 51000$ g/mol e $M_n= 15350$ g/mol). A introdução do PET na síntese de poliésteres diminuiu significativamente o tempo de reação que inicialmente era de 12 horas passando para aproximadamente 5 horas. O uso de hexanodiol, butanodiol ou misturas destes na síntese produziram poliésteres com viscosidades, propriedades térmicas e mecânicas bem distintas. Os poliésteres obtidos com butanodiol apresentam comportamentos térmicos semelhantes ao poliéster comercial (T_m 178 e 172°C, respectivamente) e poliésteres sintetizados com hexanodiol apresentam propriedades de tensão *versus* deformações similares ao poliéster comercial. O uso das misturas de butanodiol/hexanodiol mostra que um maior percentual de hexanodiol na composição do poliéster produz um polímero com menor temperatura de fusão e de transição vítrea e com maior percentual de deformação.

Palavras-Chaves: poliéster termoplástico, adesividade, PET

ABSTRACT

KLEIN, Cátia F. **Synthesis and Characterization of thermoplastics polyesters.** Porto Alegre. 2009. Master. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Thermoplastic polyesters comes featuring a significant increase in areas such as automotive, plastic engineering, electronic, adhesives, etc. This growth results from is consequence of the combination of their positive properties like thermal resistance, chemical resistance, processability, moldability, crystallization speed among others. The objective of this study is the synthesis and characterization of polyesters formulated different sources of terephthalic acid (DMT and PET) as well as different compositions of diols (hexanediol and butanediol). The polyesters obtained were characterized by according their viscosity, molecular weight, mechanical and thermal properties and adhesiveness. They were compared to a commercial polyester which has been used as hot melt adhesive. The using of DMT and PET showed good efficiency as starting reagents for obtaining polyester with high molecular mass ($M_w = 46450$ g/mol and $M_n = 24230$ g/mol) comparable with the commercial polyester ($M_w = 51000$ g/mol e $M_n = 15350$ g/mol). The introduction of PET in the synthesis of polyesters leads to significant reduction in process time, at 12 hours going for about 5 hours. The use of hexanediol, butanediol or mixtures thereof produced of polyesters with quite different viscosities, thermal and mechanical properties. Experiments made with butanediol exhibit thermal behavior similar to the commercial polyester (T_m 178 and 172° C, respectively) and polyesters based on hexanediol have mechanical properties (*stress x strain*) similar to standard polyester. A higher percentage of hexanediol in the polyester composition produces a polymer with lower melt temperatures and glass transition and higher percentage of deformation.

Key-words: Thermoplastic polyesters, adhesion, PET

1. INTRODUÇÃO

Poliéster é a classe mais versátil de polímeros da atualidade devido a sua vasta gama de aplicações e propriedades. Os poliésteres estão presentes nas fibras têxteis, plásticos de engenharia, polímeros de alta performance, resinas especiais e elastômeros [1].

Os poliésteres fazem parte de uma categoria de polímeros que possuem grupamentos éster em sua cadeia principal e são obtidos pela reação de policondensação entre um poliácido e um poliálcool, reação conhecida como esterificação [2].

Na Tabela 1.1 é mostrada a produção mundial de poliéster nos anos 2002 e 2008 com suas principais aplicações. Sua maior utilização se concentra na indústria têxtil seguida pelas resinas para embalagens, filmes de PET e resinas especiais. Neste período foi observado um crescimento em todas as aplicações do poliéster mas, com destaque para o mercado de resinas especiais que teve um aumento de 250% na sua produção.

Tabela 1.1 Produção mundial de poliéster.

Produtos	Milhões Ton/ano 2002	Milhões Ton/ano 2008
Indústria têxtil	20	39
Resinas para embalagens	9	16
Filme PET	1,2	1,5
Resinas especiais	1	2,5
TOTAL	31,2	59

Fonte: Wikipedia Polyester [3].

Em termos de volume e importância econômica os poliésteres termoplásticos se destacam, por suas características de alta resistência térmica, resistência mecânica, rápido processamento e excelente moldabilidade, característica fundamental para os processos de extrusão [2].

O PET é responsável por 70% do volume total de poliésteres termoplásticos no mundo. Em 2000 a produção de PET foi estimada em 26 milhões de tons e de acordo com as indústrias fabricantes esse número deve chegar a 55 milhões de tons em 2010. Seu melhor desempenho encontra-se em aplicações onde resistência e cristalinidade são requeridas, características que podem ser aumentadas através de processos que melhoram a orientação mecânica, gerando fibras orientadas, já que embalagens fabricadas por moldagem a sopro possuem um alto grau de orientação [1],[4].

Outro poliéster termoplástico que vem chamando a atenção é o PBT (polibutileno tereftalato) é um poliéster semicristalino com elevado valor comercial graças as suas características de alta taxa de cristalização que assegura um curto

ciclo de processamento e excelente estabilidade dimensional depois de desenformado. Possui facilidade de extrusão, alta resistência térmica e boas propriedades de isolamento elétrico. Na Europa o consumo de PBT teve um aumento de aproximadamente 15% passando de 145 ton em 2001 para 170 ton em 2003 [4],[5].

Na categoria de resinas especiais encontram-se os poliésteres utilizados na indústria de tintas e adesivos, automotiva e eletro-eletrônica, mercados em plena expansão [5].

Especificamente, o segmento de adesivos utilizados na indústria calçadista tem merecido grande atenção, sobretudo, pela necessidade de reduzir as emissões de solventes orgânicos voláteis (VOCs) em cumprimento às exigências legais e de segurança e saúde ocupacional. Em sistemas com alto teor de sólidos, uma menor quantidade é requerida na aplicação e uma maior rapidez na colagem (menor e/ou nenhuma evaporação de solvente) são características comuns a estes materiais, como por exemplo, poliuretanos base água e poliésteres *hot-melt* [6].

Este estudo versará sobre o processo de síntese e de caracterização de poliésteres termoplásticos poli(alquilenos tereftalatos) e algumas modificações em sua composição. Serão discutidos os resultados obtidos em termos de reação, estrutura, propriedades, ou seja, composição e caracterização.

2. OBJETIVOS

Este presente trabalho tem como objetivo principal sintetizar poliésteres aromáticos lineares com características de adesividade.

2.1. Objetivos Específicos

- ▶ Otimizar o processo de síntese de poliésteres termoplásticos, utilizando além de ácido tereftálico, dimetiltereftalato e polietileno tereftalato;

- ▶ Avaliar a influência dos parâmetros: razão OH/COOH e composição dos polióis nas características finais do produto como viscosidade, temperatura de amolecimento, cristalinidade, etc.

- ▶ Avaliar as características de adesividade dos poliésteres sintetizados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Polímeros

3.1.1. Introdução aos polímeros

Os polímeros são macromoléculas formadas pela união de unidades repetidas (meros), que dão origem a longas cadeias. O tamanho destas cadeias, ou seja, a sua massa molecular, bem como suas estruturas químicas, determinam suas propriedades físico-químicas tais como resistência mecânica, cristalinidade, estabilidade térmica e resistência à ação química [7].

De uma maneira geral, os polímeros podem ser classificados como termoplásticos, termorrígidos e elastômeros.

Os polímeros termoplásticos são suscetíveis à fusão ou amolecimento quando submetidos a uma dada temperatura e, por isso podem ser moldados e deformados com a aplicação de pressão, retomando sua rigidez inicial quando resfriados. Conceitualmente este processo poderia ser repetido indefinidamente, entretanto na prática, o polímero está sujeito à degradação em altas temperaturas, limitando desta forma, o número de vezes que este pode ser processado e ainda preservar suas propriedades iniciais.

Outro aspecto importante desses polímeros é que eles podem ser reciclados a partir de rejeitos e refugos, já que são facilmente remodelados através da aplicação combinada de pressão e temperatura. Exemplos desse tipo de polímero são o polietileno, polipropileno, PMMA, politetrafluoretileno , etc..

Termorrígidos ou termofixos são polímeros que foram reticulados, formando uma rede tridimensional que impede que o mesmo possa ser fundido ou dissolvido, apenas ocorre o intumescimento em um solvente apropriado formando um gel. Os polímeros termorrígidos podem ser destruídos termicamente, quimicamente ou mecanicamente formando substâncias de estrutura e composição diferentes dos materiais de partida [7].

Elastômeros, comumente conhecidos como *borrachas*, são polímeros que na temperatura ambiente podem ser alongados até duas ou mais vezes seu comprimento e retornam rapidamente ao seu comprimento original ao se retirar a pressão [8,9]. Para apresentar essas características, normalmente possuem cadeias flexíveis amarradas uma às outras com uma baixa densidade de ligação cruzada. São polímeros que aceitam grandes deformações, mantendo boa resistência mecânica e módulo de elasticidade [7].

3.1.2. Configurações moleculares

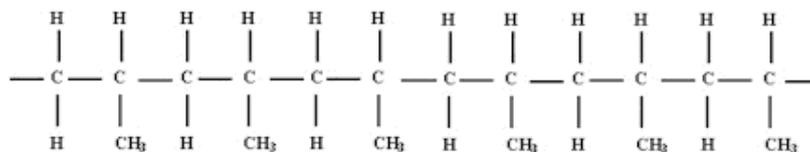
As configurações de uma cadeia polimérica são arranjos moleculares espaciais, fixados por ligações químicas intramoleculares fortes (ligações primárias). Para que haja mudança de configuração é necessário quebrar as ligações químicas primárias, com conseqüente degradação do polímero.

A configuração de um polímero é definida durante a sua polimerização e envolve o alinhamento das cadeias (isomeria e a taticidade).

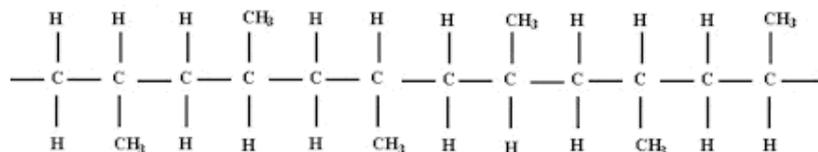
A forma de distribuição de grupamentos químicos ligados a cadeia principal define a taticidade do polímero. Polímeros atáticos apresentam as ramificações da cadeia principal distribuídas aleatoriamente, enquanto em polímeros sindiotáticos, as ramificações se dispõem alternadamente de um lado e do outro da cadeia. Já polímeros isotáticos apresentam as ramificações situadas em apenas um lado da cadeia polimérica [8].

A Figura 3.1 mostra os diferentes tipos de isômeros para o polipropileno. O exemplo traz a influência do tipo de isômero nas propriedades de polímeros. O polipropileno isotático é usualmente translúcido e utilizado na confecção de recipientes. Por outro lado, o polipropileno atático é transparente e possui propriedades mecânicas semelhantes às de um fluido muito viscoso. Quanto mais regular é o polímero, em termos de distribuição de grupamentos periféricos, mais propenso à cristalização o material fica. Assim, em polímeros isotáticos e sindiotáticos, as cadeias poliméricas têm maior habilidade de se empacotarem na forma de cristais.

Propileno isotático



Propileno sindiotático



Propileno atático

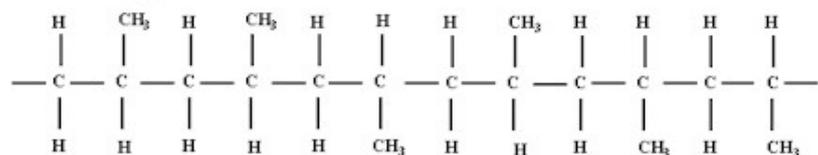


Figura 3.1 Isômeros do polipropileno.(adaptado de Callister, 2000)

Enquanto a configuração de cadeias poliméricas diz respeito à forma de organização de grupamentos químicos ao longo das cadeias, a conformação está relacionada com a forma que uma cadeia pode se apresentar no espaço. Em geral, diz-se que uma mudança de configuração exige o rompimento de ligações químicas,

enquanto mudanças de conformação podem ser realizadas sem a necessidade de quebra de ligações primárias [8].

3.2. Cristalização dos Polímeros

O arranjo de átomos em cristais é a forma mais organizada e a de menor energia, sendo o estado mais estável e para qual todo o processo de transformação tende. Processos de cristalização são, muitas vezes, restringidos por fenômenos governados pela cinética, e no caso de polímeros isto é muito frequente, o que se contrapõe ao resto dos materiais que apresentam a cristalização como fenômeno mais comum [10]. Restrições à cristalização em polímeros é resultado da dificuldade das macromoléculas de se adaptarem a sítios regularmente distribuídos no espaço. Macromoléculas apresentam normalmente pequena mobilidade em comparação a átomos e pequenas moléculas, o que dificulta a sua acomodação rápida a posições energeticamente mais favoráveis [9].

Como consequência dessas condições cinéticas não favoráveis à cristalização as cadeias acabam se consolidando como sólidos não-cristalinos, ou amorfos, onde apenas as distâncias entre os primeiros vizinhos dos átomos ou moléculas são fixas, enquanto a longas distâncias não há repetitividade da estrutura espacial.

No caso de polímeros, normalmente, as cadeias poliméricas apresentam mobilidade restrita o que dificulta em muitas vezes os processos de cristalização, devido a dificuldade de adequação dos sítios pré-estabelecidos espacialmente. Para que a cristalização em polímeros ocorra, vários fatores estruturais devem ser considerados e obedecidos. Em primeiro lugar, a arquitetura química das cadeias poliméricas deve ser regular, ou seja, os grupos químicos devem se distribuir espacialmente de forma mais regular possível para permitir um empacotamento mais perfeito das cadeias. Polímeros como o polietileno e poli(tetrafluoretileno) apresentam uma arquitetura química muito simples, pois todo carbono está ligado,

respectivamente, a átomos de hidrogênio e flúor o que favorece a obtenção de altos níveis de cristalização [8],[9].

A viabilidade de cristalização está muito associada à estereoisomeria de polímeros, uma configuração regular das cadeias é apenas obtida para isômeros do tipo sindiotáticos e isotáticos, que apresentam uma distribuição mais organizada dos grupos laterais. Os polímeros atáticos, nos quais os grupos químicos laterais se distribuem aleatoriamente de um lado e do outro das cadeias, são usualmente amorfos. Um segundo requisito essencial para viabilizar a cristalização de polímeros é a presença de forças intermoleculares muito elevadas. Nesse caso, a magnitude das forças deve ser elevada o suficiente para superar a natural desorganização das cadeias poliméricas e assim forçar o empacotamento regular dessas. Polímeros nos quais ligações de hidrogênio ou mesmo fortes ligações dipolo são possíveis entre as cadeias, apresentam maior possibilidade de cristalização. Exemplo desse tipo de polímero é a poliamida, a qual, devido à presença de ligações de hidrogênio entre grupos amino e carbonila, se apresenta normalmente na forma semi-cristalina [8],[9].

3.2.1. Modelos de cristais de polímeros

Quando o polímero sofre um processo de deformação uniaxial há como consequência o desenvolvimento do processo de cristalização. Esse fenômeno é usado para a produção de fibras poliméricas com elevada rigidez e resistência mecânica. Nesse caso, as fibras são produzidas a partir da extrusão de misturas fundidas ou soluções por pequenos orifícios. A passagem dessas misturas pelas matrizes força a orientação das cadeias, propiciando altos graus de cristalização. O alinhamento de cadeias ainda permite que as ligações entre átomos de carbono (C-C) fiquem orientadas no sentido do comprimento da fibra. Tensões aplicadas nessa direção serão sustentadas diretamente pelas ligações C-C de alta energia e, em menor proporção, por forças secundárias entre as cadeias, como mostra a figura 3.2 [8].

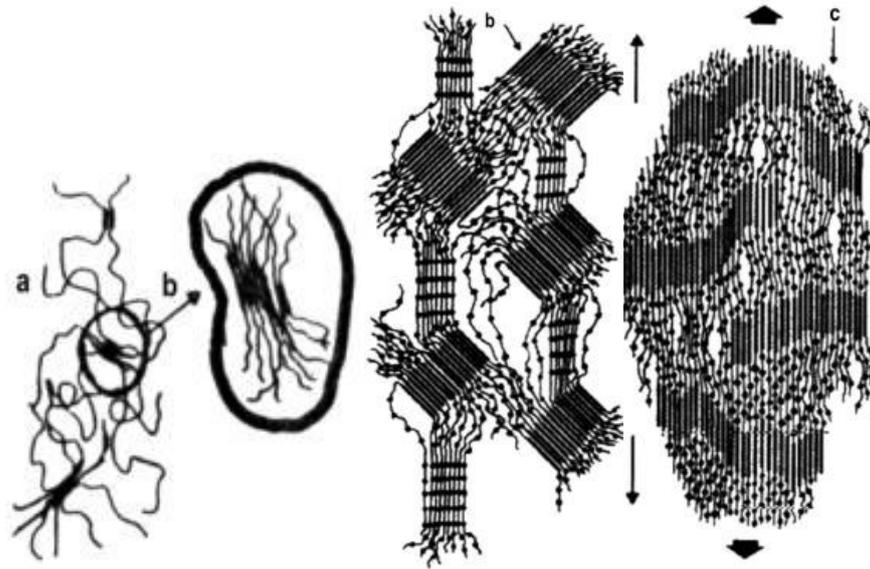


Figura 3.2 Efeito da tensão aplicada na estrutura. a) segmento flexível b) segmento rígido e c) segmento flexível cristalizado pelo esforço (adaptado de Vilar, 2005)

O modelo mais recentemente que explica a formação de cristais é o modelo que descreve a estrutura da esferulite, onde os monocristais de polímeros crescem a partir de soluções diluídas. Esses cristais formados consistem em lamelas de dimensões aproximadas de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times 0,01\ \mu\text{m}$. As cadeias poliméricas que participam da estrutura de mais de uma lamela são chamadas de moléculas de ligação, que juntamente com as porções de entrada e saída das moléculas das lamelas são consideradas defeitos da estrutura cristalina e representam partes amorfas desses materiais [8]. Tal fato salienta e comprova resultados experimentais que mostram ser impossível a produção de materiais poliméricos 100% cristalinos [8].

As lamelas, por sua vez, se distribuem de forma radial em entidades maiores denominadas de esferulitas como mostra a figura 3.3. A presença dessas estruturas com dimensões micrométricas é suficiente para espalhar a luz visível. Esse fato é responsável pela aparência esbranquiçada ou translúcida de polímeros semicristalinos como o polietileno e o poli(tetrafluoretileno) [9].

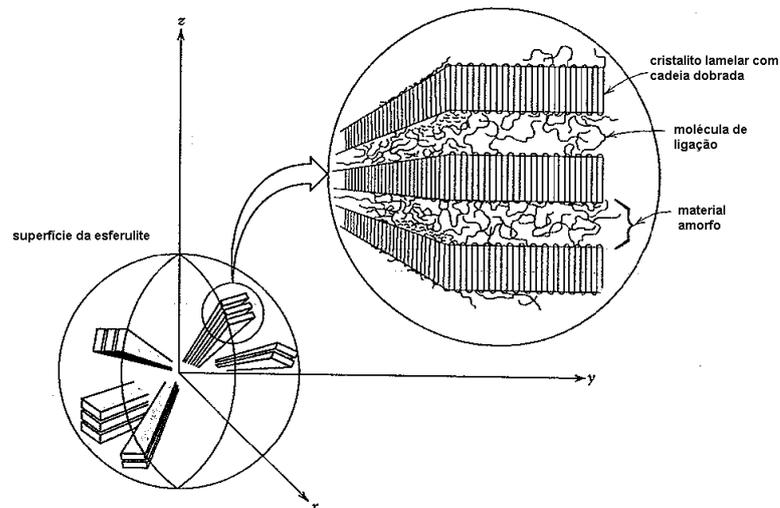


Figura 3.3 Representação esquemática da estrutura detalhada de uma esferulite (adaptado de Callister, 2000).

Associada a fase cristalina existem duas temperaturas de transição importantes: temperatura de fusão cristalina (T_m) e a temperatura de cristalização (T_c). A T_m é a temperatura na qual as cadeias poliméricas saem de sua estrutura cristalina se tornando um líquido sem ordem estabelecida. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento. Essa transição só ocorre na fase cristalina, portanto só tem sentido se aplicada a polímeros semicristalinos. Trata-se de uma mudança termodinâmica de primeira ordem, afetando variáveis como volume específico e entalpia [9], [11].

Quando é realizado o resfriamento de um polímero semicristalino a partir de seu estado fundido, isto é, acima da temperatura de fusão, o mesmo atinge uma temperatura na qual um grande número de cadeias poliméricas inicia uma ordenação espacial formando uma estrutura cristalina. Isto se reflete em toda a massa polimérica produzindo-se a cristalização da massa fundida. A cristalização pode correr de duas maneiras, de forma isotérmica, quando a temperatura é abaixada rapidamente até um dado valor de T_c , estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização ocorra, ou de forma dinâmica quando a temperatura é

reduzida a uma taxa constante. A cristalização neste caso ocorrerá dentro de uma faixa de temperatura, onde se tem a máxima taxa de conversão da cristalização. A cristalização isotérmica é a mais estudada, mas a dinâmica é a que está mais próxima dos sistemas industriais de solidificação [8],[9].

Associada a fase amorfa ocorre um apenas um tipo de transição que é a temperatura de transição vítrea. Esta transição ocorre quando o material sofre aquecimento e passa de um líquido super-resfriado para um estado “borrachoso”. No resfriamento, as moléculas que podem se mover facilmente umas em relação às outras começam a formar rearranjos. No estado vítreo, estes rearranjos estão “congelados”, como mostra a figura 3.5.

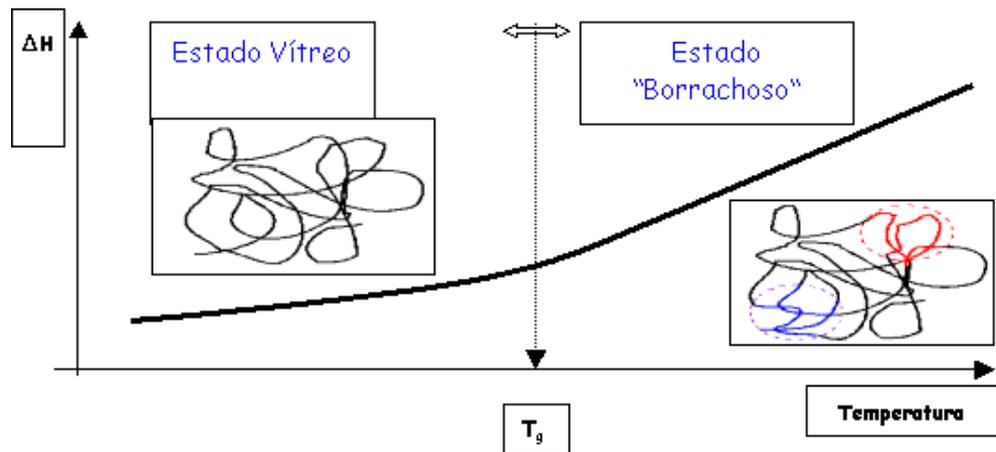


Figura 3.5 Variação da entalpia em função da temperatura e os estágios de transição vítrea (adaptado de Boletim técnico Micronal, 2005)

Em temperaturas bem abaixo da T_g , a mobilidade das cadeias é muito pequena e o polímero fica “congelado”, praticamente indefinidamente. Em temperaturas acima da T_g , as cadeias poliméricas podem adquirir suficiente mobilidade para dar início ao processo de alinhamento. [11]

A temperatura de transição vítrea é um dos mais importantes parâmetros usados no planejamento de processos e produtos poliméricos. Ela permite prever o comportamento de um determinado material numa dada temperatura, assim como

indica indiretamente certas propriedades do material como propriedades mecânicas, resistência à temperatura, etc [11].

Alguns dos fatores que influenciam a definição de T_g para um determinado polímero são listados a seguir [7], [11].

a) Massa molecular: a massa molar dos polímeros e o tamanho das cadeias afetam a temperatura de transição vítrea, com o aumento da massa molar e/ou o tamanho da cadeia há um aumento da T_g . Cadeias menores apresentam maior mobilidade que cadeias maiores e com isto deve ocorrer uma diminuição da T_g ;

b) Volume livre presente nos polímeros: o volume livre em polímeros é o espaço não ocupado pelas moléculas. Quanto maior o volume livre presente em um polímero menor será a temperatura de transição vítrea, já que maior será a facilidade das cadeias de se deslocarem umas em relação às outras;

c) Tipo de força atrativa entre as cadeias poliméricas: as transições que ocorrem durante a temperatura de transição vítrea são resultados da habilidade das cadeias de se deslocarem com a quantidade de energia fornecida nessa específica faixa de temperatura. Quanto maior a magnitude das ligações entre cadeias, maior será a quantidade de energia necessária para permitir que as cadeias se tornem livres para efetuar as transições. Dessa forma, polímeros que apresentam ligações mais fortes entre cadeias, possuem temperaturas de transição vítrea maiores;

d) Mobilidade intrínseca das cadeias poliméricas: A arquitetura química das cadeias poliméricas contribui decisivamente para a definição do comportamento dessas frente à introdução de energia e às correspondentes transições. Grupos químicos, inseridos nas cadeias poliméricas principais, cujas ligações com o resto da cadeia apresentem reduzidas energias para movimentos de rotação, proporcionam temperaturas de transição vítrea menores. Quanto menor a energia

necessária para rotação de ligações, maior a facilidade das cadeias de se desentrelaçarem e moverem-se umas em relação às outras.

A tabela 3.1 apresenta os principais fatores que afetam a cristalinidade, a transição vítrea e a temperatura de fusão cristalina do polímero [7].

Tabela 3.1 Principais fatores que afetam cristalinidade, T_g e T_m de um polímero (adaptado de Canevarolo , 2002)

Características		Cristalinidade	T_g e T_m
Fatores estruturais	Cadeia Principal	Regularidade espacial i) linearidade ii) configuração encadeamento isomeria taticidade rigidez da cadeia forças intermoleculares iii) polaridade	
	Grupo lateral	Volume	Volume Assimetria
	↑ Massa molecular	Afeta o % cristalinidade	T_g ↑ T_m não é afetada
Fatores externos	Aditivos, como plastificante	↓ % cristalinidade	T_g ↓ T_m pode ser eliminada

Grandezas como volume, calor e propriedades mecânicas podem ser medidas por técnicas como dilatométrica, calorimetria, DMA, etc e permitem estudar cristalinidade e as temperaturas de transição como T_g e T_m [7].

3.2.2. Efeito do tamanho da cadeia do polímero nas propriedades térmicas

Em estudos sobre propriedades térmicas de polímeros com diferentes tamanhos de cadeia, é relatado que o número de grupamentos metileno, tanto em cadeias alifáticas como em cadeias aromáticas é um parâmetro essencial na determinação estrutural e nas propriedades térmicas do polímero. Como exemplo pode-se citar uma série de poliésteres alifáticos que apresentam na cadeia de 8, 10 e 12 grupos (CH_2) apresentam um incremento na T_m de 61°C , 63°C e 71°C respectivamente. Já com os poliésteres aromáticos ocorre uma diminuição considerável dos valores do ponto de fusão de 276°C , 234°C e 156°C para os polímeros polietileno tereftalato, polietrametileno tereftalato e politereftalato de hexametileno, respectivamente[14]

A taxa de cristalização também é fortemente afetada pelo número de grupamentos metileno que aparecem presentes na cadeia do polímero. Um exemplo é o PET que é sintetizado com um poliálcool com dois grupos metileno, e o PBT que apresenta em sua cadeia um segmento com quatro grupos metileno, (oriundos do 1,4 butanodiol), este aumento do número de grupamentos (CH_2) na cadeia do PBT torna este polímero mais flexível e com uma cristalização mais rápida [13].

Os valores de T_g também são afetados com o comprimento da cadeia alifática, é verificado que a transição vítrea normalmente diminui à medida que é aumentado o número de grupos metileno [13]

3.2.3. Propriedades Mecânicas dos Polímeros

As propriedades mecânicas dos materiais poliméricos são aquelas que determinam a resposta destes materiais às influências mecânicas externas. O conhecimento destas propriedades é de fundamental importância científica e tecnológica, já que estas determinam muitas das aplicações industriais. Valores de resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongação, entre outros estão associadas a capacidade de desenvolver deformações reversíveis e irreversíveis e

de apresentar resistência a ruptura e/ou fratura. As propriedades mecânicas são uma consequência da composição da matriz polimérica e de sua estrutura nos níveis moleculares e supramoleculares [15].

Outra importante propriedade dos filmes poliméricos é sua resposta a aplicação de uma força, indicada por dois tipos principais de comportamentos: elástico e plástico.

O mecanismo de deformação elástica nos polímeros semicristalinos em respostas a tensões de tração é o alongamento das moléculas da cadeia desde as suas conformações estáveis, na direção da tensão aplicada até o estiramento das fortes ligações presentes na cadeia [8].

O mecanismo da deformação plástica é bem mais descrito pelas interações existentes entre as regiões lamelares e as regiões amorfas intermediárias em resposta à aplicação de uma carga de tração [8].

A maioria dos filmes poliméricos sintéticos demonstra uma combinação dos comportamentos elástico e plástico, apresentando comportamento plástico após o limite elástico ter sido excedido. A Figura 3.6 exemplifica o comportamento de um material viscoelástico sob tensão.



Figura 3.6 Curva de um polímero com características viscoelásticas (adaptado Barreto, 2003)

As principais propriedades mecânicas avaliadas em filmes poliméricos são a deformação elástica que consiste na habilidade dos materiais recuperarem sua forma inicial após sofrerem uma deformação. O módulo de elasticidade (módulo de Young) que é a relação linear entre a tensão aplicada e a deformação sofrida, e é determinado pela inclinação da curva de tensão *versus* deformação na região elástica [15].

Com base nos resultados, é possível obter o módulo elástico do material através da Equação 1.1. Este valor nos indica a rigidez do material, que é proporcional ao módulo.

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1.1)$$

Onde:

E= módulo de elasticidade

σ = tensão

ϵ = deformação

As propriedades mecânicas de maior interesse nos materiais poliméricos são as que estão relacionadas com a resistência à tração, ou seja, a força necessária para estirar ou deformar o material e a deformação alcançada pelo mesmo até a ruptura. As características mecânicas de um filme polimérico são fortemente influenciadas pela temperatura de transição vítrea do polímero [8].

O comportamento dos polímeros viscoelásticos normalmente segue uma das curvas apresentadas na figura 3.7 quando submetidos aos ensaios de tensão *versus* deformação.

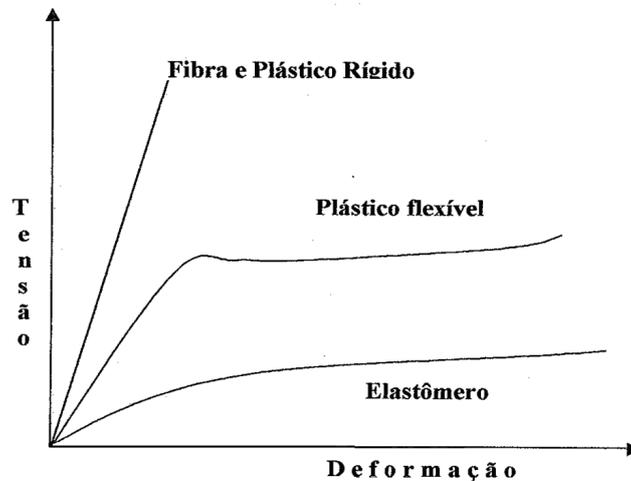


Figura 3.7 Curva esquemática dos diversos tipos de polímeros (adaptado de Canevaloro, 2004)

A estrutura molecular do polímero é responsável pelo seu comportamento mecânico. De acordo com este comportamento, os materiais poliméricos podem ser classificados em termos de rigidez, fragilidade e tenacidade. O aspecto de um diagrama tensão *versus* deformação serve como base para tal classificação. Na figura 3.8, são ilustrados, através de curvas de tensão *versus* deformação sob tração, comportamentos típicos de alguns materiais poliméricos [16].

- A) polímeros de elevado módulo de elasticidade e baixa alongação na ruptura, este material pode ou não escoar na ruptura;
- B) polímeros com elevado módulo de elasticidade, tensão de escoamento e tensão de ruptura e moderada alongação na ruptura;
- C) polímeros com elevado módulo elástico, tensão no escoamento, alongação na ruptura e resistência máxima de tração;
- D) polímeros com baixo módulo de elasticidade, baixa tensão de escoamento, porém elevadas alongação e tensão do ponto de ruptura;

E) polímeros com baixos módulos de elasticidade e tensão no escoamento e elevada elongação na ruptura.

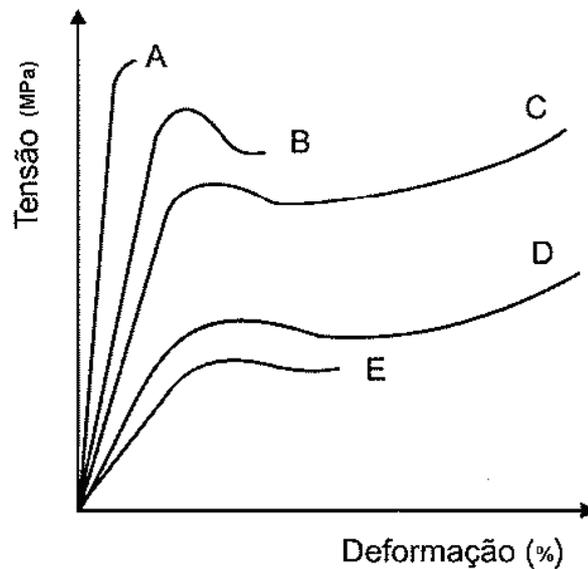


Figura 3.8 Curvas típicas tensão versus deformação para diversos polímeros classificados de acordo com sua rigidez e tenacidade [16]

Com as curvas de tensão *versus* deformação é possível distinguir comportamento frágil ou dúctil. O comportamento frágil não apresenta ponto de escoamento e, portanto não se deforma plasticamente. Já polímeros com comportamento dúctil apresentam ponto de escoamento e deformam-se plasticamente. A tenacidade é a medida da energia necessária para romper o polímero, pode ser obtida através da medida da área sob a tensão *versus* deformação do polímero [16].

3.3. Poliésteres

Poliésteres compreendem uma família de polímeros resultantes da reação de policondensação entre poliácidos e poliálcoois e reações de transesterificação entre

ésteres de ácidos polibásicos. As reações típicas entre poliácidos e polióis são conhecidas como reações de esterificação, como mostra a fig.3.9 [17].

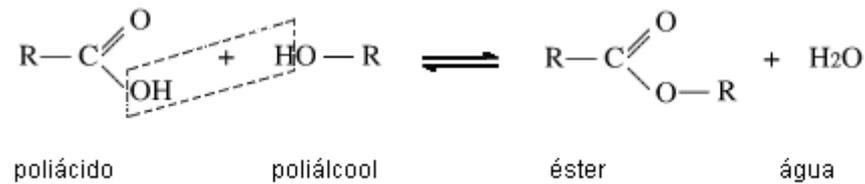


Figura 3.9 Reação de esterificação (adaptado de Fazenda, 2005)

Os poliésteres saturados são obtidos pela condensação de um diácido saturado, geralmente o anidrido ftálico com a glicerina, de onde se originou o nome de resina gliceroftálica. Estas resinas, devido a características de fragilidade e pouca solubilidade em solventes orgânicos têm emprego mais restrito [18]. Os poliésteres insaturados endurecidos por copolimerização são lineares e são obtidos pela policondensação de um glicol saturado com um diácido insaturado, dissolvidos em um monômero vinílico, normalmente o estireno, capaz de copolimerizar com o poliéster [18].

Os poliésteres saturados lineares compreendem uma grande classe de polímeros com variadas propriedades, onde se destacam três classes.

Classe A: Fibras para engenharia, caracterizadas por apresentar alto ponto de amolecimento e alta massa molecular, derivados de diácidos aromáticos, dióis e hidroxí ácidos. Também conhecidas como poliésteres termoplásticos.

Classe B: Poliésteres de baixa massa molecular derivados de diácidos alifáticos e excesso de diol. Geralmente são produzidos como intermediários na síntese de poliuretanos, normalmente são líquidos viscosos com massa molecular entre 1000 e 3000. Também conhecidos como TPE (poliésteres elastoméricos).

Classe C: Poliésteres de alta massa molecular e com ponto de amolecimento entre as classes A e B. Nesta classe se encontram os adesivos termofundíveis, mais conhecidos como adesivos do tipo *hot melt* [1].

3.3.1. Adesivos Termofundíveis

Os adesivos termofundíveis (*hot melt*) representam uma classe de adesivos sem solvente com franco crescimento, em termos de consumo. Na sua forma básica, eles são materiais termoplásticos com 100% de sólidos processados pelo simples aquecimento do polímero ou mistura polimérica, acima do ponto de amolecimento e possuindo viscosidade compatível com o tipo de aplicação [10].

Os adesivos termofundíveis foram introduzidos no mercado há trinta anos, como sistemas à base de copolímeros de etileno/acetato de vinila. Antes dos sistemas à base de EVA, os sistemas termofundíveis eram geralmente usados como revestimentos selantes fundíveis e eram constituídos principalmente de polietileno (PE) e poli(acetato de vinila) (PVA), algumas vezes, formulados com plastificantes e cargas [6]. Atualmente, os sistemas termofundíveis são polímeros sólidos constituídos de vários outros componentes para complementar e promover a fusibilidade. Eles são formulados com polímeros de alta massa molecular e resinas de baixa massa molecular, para a obtenção das propriedades desejadas. Uma grande diversidade de polímeros é utilizada como copolímeros etileno / acetato de vinila, poliolefinas, copolímeros de estireno, poliésteres, poliamidas e os PU's [6].

Estes adesivos foram desenvolvidos especialmente para serem aplicados através de equipamentos automáticos. Há uma grande variedade de opções na linha de adesivos *hot melt* com diferentes tempos em aberto, coloração, *tack* e formulações específicas para diversas superfícies. O adesivo é aplicado a quente, e após esfriar já está colado, não sendo necessário manter sob pressão até secagem do mesmo [4]. Na linha de adesivos *hot melt*, tem-se opções de produtos secativos e de taque permanente (PSA) [1].

Um dos principais usos do adesivo *hot melt* poliéster é na fabricação de calçados. O poliéster é fornecido no formato de fios e enrolado em um carretel ou em alguns casos na forma de péletes. O material é fundido dentro do equipamento de aplicação ou na pistola em temperaturas próximas a 250°C e posteriormente é aplicado ao substrato com o uso de aplicadores. Os substratos mais utilizados nesta aplicação de montagem são o couro, material sintético e papelão. O *hot melt* poliéster também é comumente utilizado para colagem de tecidos, como acabamentos decorativos, cortinados, etc [4].

Apresentam como principais características a alta resistência mecânica e à temperatura, características de extrema importância para a sua aplicação [4].

3.3.1.1 Propriedades mecânicas dos adesivos

Em um processo de colagem, ocorrem dois tipos de fenômenos de superfície: a adesão e a coesão. A adesão é a resistência mecânica da interface entre o filme de adesivo e o substrato, enquanto, a coesão é a resistência mecânica interna do filme de adesivo. Esses dois fenômenos são representados esquematicamente na Figura 3.10 [19].

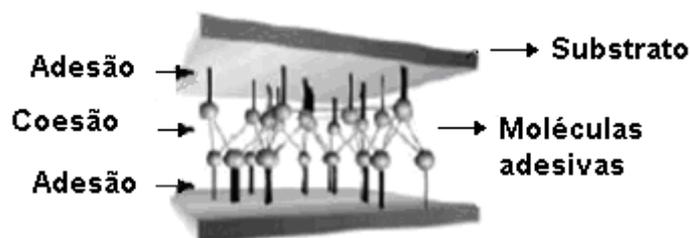


Figura 3.10 Fenômenos de adesão e coesão em uma zona de colagem (adaptado de Silva, 2007)

Até o presente, dois tipos de adesão são usualmente distinguidos: a adesão específica ou química e a adesão mecânica. A primeira corresponde à força de

ligação entre o adesivo e a superfície colada, enquanto a segunda ocorre com a penetração do adesivo nos poros do substrato e posterior retenção do adesivo solidificado nestes poros (como se fossem ganchos). Por outro lado, a coesão está intimamente relacionada ao tipo de forças intermoleculares atuantes. Dessa maneira, observa-se uma boa coesão em adesivos polares, em que as forças intermoleculares são do tipo Ligação de Hidrogênio ou forças (dipolo-dipolo) [19].

Pode-se dizer que uma boa colagem é aquela que onde há rompimento de um ou de ambos os substratos, sem que haja a separação dos filmes de adesivo entre si ou a separação destes com o substrato [19].

Em um processo de secagem de um adesivo base solvente, o adesivo passa por várias etapas, que estão demonstradas na Figura 3.11.

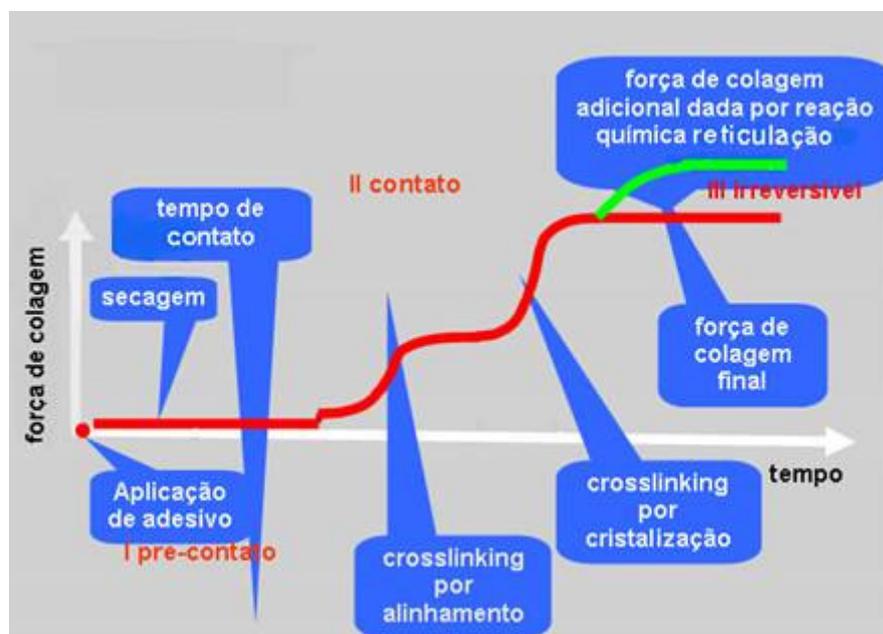


Figura 3.11 Processo de colagem de um adesivo base solvente (adaptado Henning, 2003)

O tempo de secagem compreende o período que decorre desde a aplicação do adesivo até a evaporação total dos solventes. Já o tempo em aberto compreende o período em que o adesivo permanece com algum *tack* ou liga. No

caso de adesivos sólidos, o tempo em aberto é imediatamente após a sua aplicação [20].

Como já foi dito anteriormente, o polímero é formado por regiões amorfas e regiões cristalinas. Quanto maior for a cristalinidade do polímero, maior será a coesão do material. No estado amorfo os polímeros apresentam baixo teor de coesão, mas é neste estado em que apresentam maior aderência [20].

A reticulação de um adesivo é a reação química que ocorre entre as cadeias do mesmo com um agente reticulante, na qual as propriedades físicas e químicas são modificadas. O reticulante reage em determinados pontos da cadeia polimérica formando ligações cruzadas que impedem que as cadeias deslizem umas sobre as outras. Através da reticulação ocorre um aumento das forças de coesão do adesivo e a melhora da adesão sobre substratos de difícil colagem [20].

3.4. Polimerização de poliésteres termoplásticos

Polimerização é uma reação ou um conjunto de reações na qual os monômeros reagem entre si, formando macromoléculas de alta massa molecular. Durante este processo, algumas variáveis são mais ou menos importantes dependendo de sua influência na qualidade do polímero formado. Assim, a temperatura, pressão, tempo, presença e tipo de iniciador ou catalisador bem como a agitação são considerados variáveis importantes [7].

Os polímeros foram originalmente classificados por Carothers, em polímeros de condensação e de adição, baseado na diferença composicional entre o polímero e os monômeros dos quais foram sintetizados. Polímeros de condensação são aqueles polímeros que foram formados por sucessivas condensações dos grupos funcionais reativos, com a eliminação de moléculas de baixa massa molecular como, por exemplo, água, metanol e ácido clorídrico [21].

O mecanismo de polimerização radicalar é formada por três estágios: iniciação, propagação e término. A iniciação se dá através do uso de iniciadores térmicos que decompostos dão origem a radicais. O radical ataca a ligação dupla do monômero, transferindo o centro ativo e dando origem à polimerização. Esta iniciação ocorre pela ação do calor ou pela ação de radiação [7].

A propagação ocorre com a transferência do centro ativo de monômero a monômero, com o crescimento da cadeia a uma velocidade alta e baixa energia de ativação. O término acontece com crescimento da cadeia e desaparecimento do centro ativo [7].

As reações de policondensação são as responsáveis pela obtenção dos poliésteres. Segundo Fradet e Tessier (2003), a velocidade da reação depende, dentre outros fatores, dos grupos funcionais dos álcoois envolvidos no processo (primários, secundários ou terciários), suas concentrações e proporcionalidade de reagentes, solubilidade, pressão e temperatura, além do uso de catalisadores [5].

A síntese de poliésteres ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, o ácido ou os ácidos utilizados reagem com um excesso de glicol na temperatura entre 200 e 240°C, em presença de catalisador, produzindo um pré-polímero de baixa massa molecular mais água (ou álcool metílico) como subproduto. Essa reação pode ser realizada à pressão atmosférica ou sob pressão. Por outro lado, na segunda etapa, é realizada a policondensação na qual o pré-polímero é aquecido a 240 - 270°C sob vácuo, na presença de um catalisador de transesterificação. Neste estágio ocorre o aumento gradual da massa molecular do polímero [2].

Os poliésteres saturados termoplásticos são obtidos pela policondensação a 200°C de diácidos saturados como, ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido ftálico e outros, com diálcoois também saturados, no caso, glicóis, etilenoglicol, propilenoglicol, butanodiol, hexanodiol, entre outros. Estes polímeros

apresentam cadeias lineares e podem apresentar-se no estado líquido ou sólido, dependendo do tamanho da massa molecular e do ponto de fusão alcançado [4].

Os poliésteres termoplásticos, categoria mais importante dentre os poliésteres, são preparados por dois métodos figura 3.11. O processo mais usual é em 2 etapas: transesterificação para formar um oligômero e posterior policondensação. No caso do PET, na primeira etapa são reagidos o DMT e o etilenoglicol formando um éster e eliminando metanol. A razão molar DMT/ etilenoglicol é geralmente 1:2,1 a 1:2,2, neste caso se tem um excesso do polioli que é retirado na segunda etapa da reação. A reação ocorre em 180 – 210°C na presença de catalisador que pode ser acetatos de amônio, bário, cálcio, magnésio, titânio, mais comumente o acetato de zinco, formando o bis(2-hidroxietyl)tereftalato (BHET) [23].

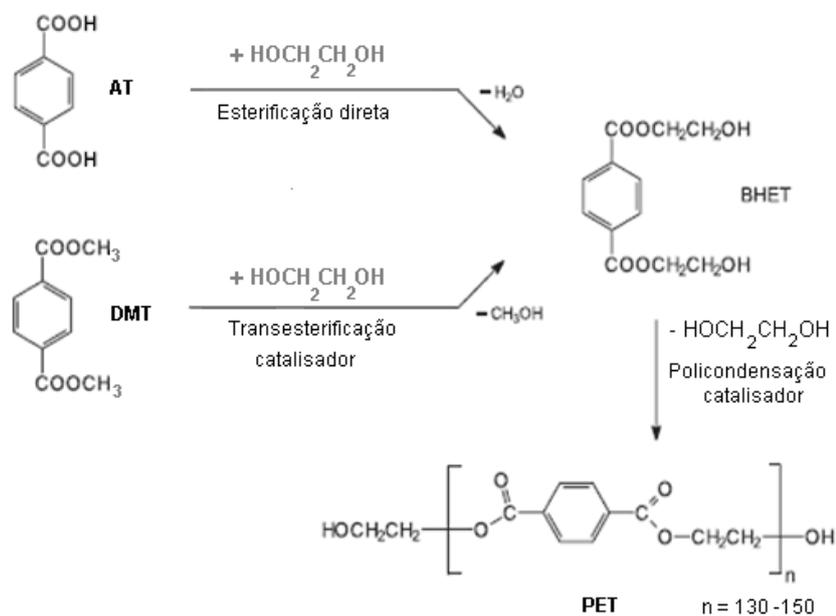


Figura 3.11 Métodos de obtenção do PET (adaptado de Pang, 2006).

Na segunda etapa, a reação ocorre em temperaturas de 270 – 285°C com o uso de vácuo com pressão inferior a 0,13KPa. O catalisador usual nesta etapa é trióxido de antimônio ou dióxido de germânio. Em virtude da temperatura e tempo de

vácuo recomenda-se o uso de pequenas quantidades de antioxidantes (fosfitos, fosfatos, fenóis, etc.) para promover resistência térmica e estabilidade ao ar [2].

Outra forma de obtenção é pela esterificação direta onde são reagidos o AT e o EG. Esta é uma reação heterogênea em virtude da dificuldade de solubilização do AT no EG. A relação molar AT:EG usada é de 1:1,5 a 1:3,0 e a temperatura usual é de 240 – 260°C. Comercialmente este processo não é utilizado em virtude da dificuldade de solubilização do ácido tereftálico [22].

O PBT também é polimerizado em dois estágios como mostra a figura 3.12. No primeiro estágio, o bis(4-hidroxibutil)tereftalato (BHBT) é formado pela transesterificação do DMT com o 1,4 butanodiol. A relação de DMT/BD é de 1:1,3 a 1:1,5 e a temperatura de processo é aumentada gradativamente de 150 – 210°C. No segundo estágio, o BHBT formado sofre um aumento de massa molecular pela policondensação, resultando no homopolímero de PBT com a eliminação do excedente de 1,4 butanodiol. A relação é entre DMT/ 1,4 butanodiol é de 1:1,15 a 1:1,30. O catalisadores mais indicados são os titanatos ou os compostos de organoestanhos [2],[23].

A policondensação é realizada em temperaturas de 250 – 260°C com a utilização de pressão reduzida (<1 mBar) e com a eliminação do 1,4 butanodiol como subproduto [23].

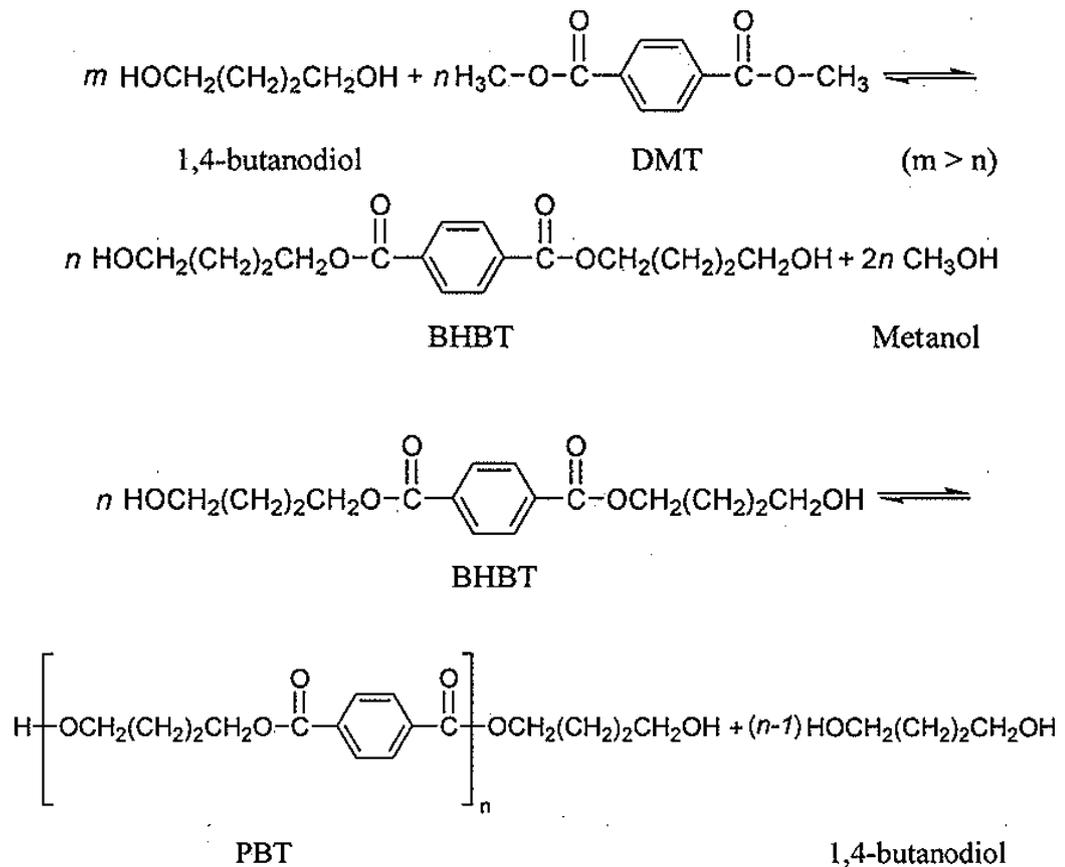


Figura 3.12 Formação do BHTB por transesterificação e posterior policondensação do BHTB formando o PBT (adaptado de Jansen, 2005)

3.4.1. Transesterificação do PET

A reação de transesterificação é uma reação muito utilizada em poliésteres, no qual os diésteres são reagidos com dióis para formar novas macromoléculas. A reação ocorre na presença de catalisador ácido ou base. Os catalisadores de titanatos orgânicos têm sido muito utilizados neste tipo de reação [5].

A reação ocorre preferencialmente em temperaturas de 185 – 240°C na presença de catalisador e com excesso do polioli. O éster mais utilizado neste processo é o PET, em virtude dos trabalhos realizados em reciclagem de materiais. A relação usual de polioli/PET é de 1:1,5 [2], [33].

Uma das formas de obtenção do PBT é através da reação de transesterificação do PET com 1,4 butanodiol, como é mostrado na fig.3.13.

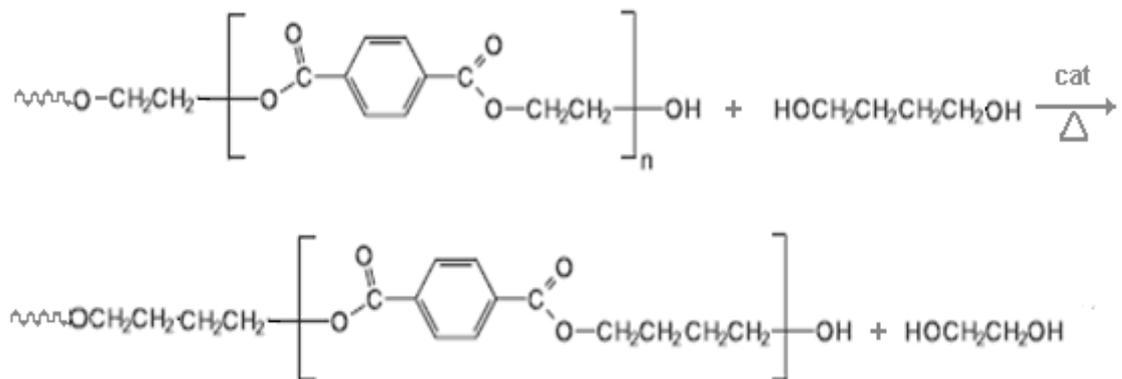


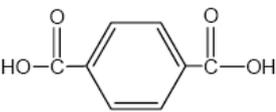
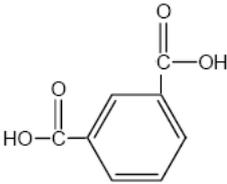
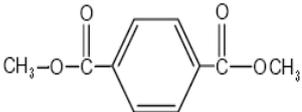
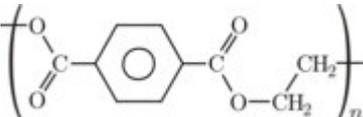
Figura 3.13 Transesterificação do PET e formação do PBT (adaptado de Pang, 2006)

3.4.2. Matérias-Primas Utilizadas na Síntese de Poliésteres Termoplásticos

3.4.2.1. Poliacidos

A Tabela 3.2 apresenta algumas características químicas dos poliacidos mais utilizados para a fabricação do poliéster termoplástico.

Tabela 3.2 Poliacidos utilizados na síntese de poliésteres.

Poliácido	Estrutura química	Massa Molar	Ponto de Fusão
a) Ácido tereftálico		166	402°C
b) Ácido isoftálico		166	345°C
c) Ácido Adípico	HOOC-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -COOH	146	152°C
d) Dimetil tereftalato		194	141°C
e) Politereftalato de Etileno		22000	250°C

Fontes a) [24]; b)[25]; c) [26]; d) [27];e) [28].

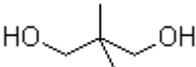
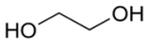
O ácido tereftálico é um dos principais ácidos utilizados na síntese de termoplásticos devido as suas propriedades e ao seu preço. Produz polímeros de estrutura linear, com ótima flexibilidade e resistência à hidrólise. O alto ponto de fusão e baixa reatividade é sua principal desvantagem, pois dificulta a esterificação, e por esta razão, normalmente é substituído pelo DMT, que apresenta como maior vantagem seu baixo ponto de fusão, facilitando sua incorporação através da transesterificação. Já o ácido isoftálico não tem um consumo tão expressivo, mas também tem participação na produção de termoplásticos, principalmente quando se necessita de uma diminuição da cristalização do polímero [17].

O ácido adípico tem seu maior uso em poliésteres elastoméricos, é reativo e confere flexibilidade aos poliésteres devido a sua estrutura linear [17].

3.4.2.2. Polióis

A Tabela 3.3 apresenta algumas características químicas dos polióis mais utilizados para a fabricação do poliéster termoplástico.

Tabela 3.3 Polióis utilizados na síntese de poliésteres

Polióis	Estrutura química	Massa Molar	Ponto de Ebulição
a) 1,4 Butanodiol		90	230°C
b) 1,6 Hexanodiol		118	253°C
c) Neopentilglicol		104	208°C
d) Etilenoglicol		62	197°C

Fontes a) [29]; b) [30]; c) [31]; d) [32].

Dentre os polióis citados o etilenoglicol com certeza é o polioliol mais utilizado em plásticos com elevado desempenho mecânico devido ao seu uso na fabricação do PET. Os filmes de poliéster produzidos com o etilenoglicol conferem elevada resistência mecânica, excelentes propriedades dielétricas e baixa higroscopicidade [32].

Um dos polióis mais versáteis na área de polímeros é o 1,4 butanodiol, pois seu uso está associado a poliésteres termoplásticos, plásticos de engenharia, adesivos *hot melt* e plastificantes. Quando reagido com ácidos dicarboxílicos forma poliésteres com uma estrutura linear de boa cristalinidade e considerável resistência à hidrólise [29]. Já o 1,6 hexanodiol tem seu uso mais específico na produção de

poliésteres para elastômeros de poliuretano, tintas e alguns adesivos. Apresenta como maiores vantagens alta resistência à hidrólise, flexibilidade, boa adesão sob superfícies duras e polímeros com alta cristalinidade [30].

Como o neopentilglicol apresenta duas hidroxilas primárias, sua reatividade como intermediário é bastante aumentada, bem como sua configuração melhora de resistência hidrolítica e térmica [31].

3.4.2.3. Catalisadores

Reações de esterificação são catalisadas por ácidos na ausência de um ácido forte, uma segunda molécula do ácido carboxílico atua como catalisador. Porém, outros compostos também atuam como catalisadores como os complexos de metais de transição [5]. Diferentes íons metálicos têm se mostrado eficientes catalisadores em reações de esterificação, como zinco(II), cádmio(II), titânio(IV), estanho(II), etc. Os catalisadores mais utilizados nos processos industriais de esterificação e transesterificação de alcoóis com ácidos ou ésteres carboxílicos são os compostos de estanho e os titanatos [5].

Composto organoestanhos derivados de óxidos e halogênios tem atividade similar, embora os derivados de halogênios tenham atividade catalítica levemente maior [34]. O óxido de dibutilestanho (IV) é um catalisador muito utilizado pelo fato de ter baixo custo e não produzir ácido clorídrico. O mecanismo de reação destes processos catalisados envolve a complexação do ácido carboxílico com o alcóxido de estanho seguido por ataque nucleofílico, como mostra a figura 3.14 [34].

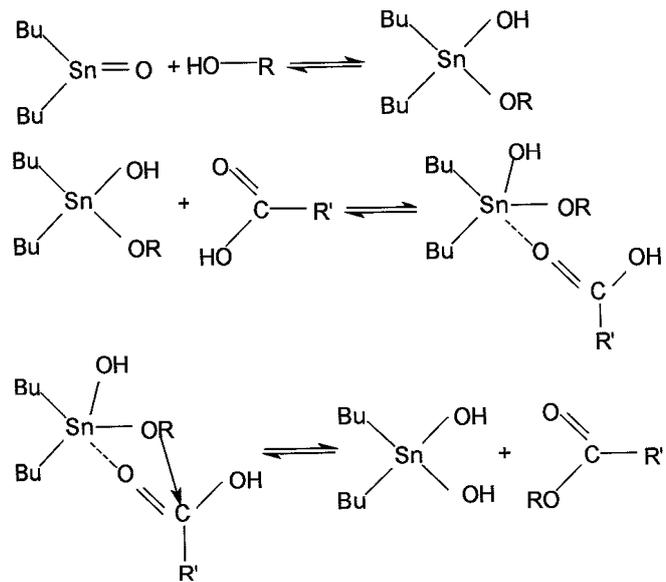


Figura 3.14 Mecanismo de reação para processos catalisados por organoestanhos (adaptado de Oliveira, 2000).

As duas estruturas mais comuns para esta aplicação são os tetralquil titanatos representados pela fórmula $Ti(OR)_4$ e os titanatos quelatos, representados na fig.3.15 [35].

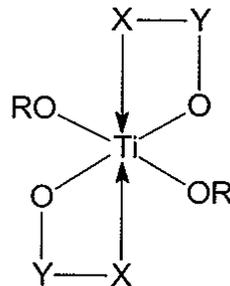


Figura 3.15 Representação da estrutura de quelatos de titanato (adaptado de Dupont, 2001).

Catalisadores orgânicos de titanato são normalmente utilizados na faixa de 50-300 ppm do metal Ti sobre o DMT ou TA. Concentrações mais elevadas promovem uma taxa mais rápida de polimerização, mas podem causar maior amarelecimento no produto final [35]. Em alguns casos pode se adicionar ácido fosfórico ou outros compostos de fósforo em conjunto com o titanato ou, imediatamente, após a reação de polimerização. Este é um procedimento utilizado

para controlar a cor provocada por complexos residuais de titanato [35]. A adição destes agentes complexantes invariavelmente diminui a ação do catalisador de tal forma que, a sua utilização deve ser cuidadosamente controlada. Em alguns casos, se faz necessária a adição de promotor de reatividade, como por exemplo, o ácido p-toluenosulfônico ou um ácido carboxílico, como ácido succínico, que é adicionado na polimerização para aumentar a reatividade do catalisador. Este aumento de reatividade diminui o tempo de processo e minimiza a formação de THF [35].

3.4.2.4. Antioxidantes

Os antioxidantes são usados para retardar a reação de materiais orgânicos com o oxigênio da atmosfera. Algumas reações causam degradação mecânica, amarelecimento e pode haver incremento de viscosidade e acidez. Alguns polímeros como borracha natural e óleos poliinsaturados requerem altas concentrações de antioxidantes, já polímeros saturados tem grande estabilidade oxidativa e requerem baixas concentrações. Os compostos 2,6-di-terc-butil-p-cresol, conhecidos como BHT's são considerados antioxidantes primários, ou seja, possuem efeito de estabilização térmica exclusivamente sobre os radicais livres como mostra a fig.3.16. Neste caso, o composto BHT(1) reage com os radicais livres gerando compostos finais provenientes da ação antioxidante do composto inicial BHT [36], [37]

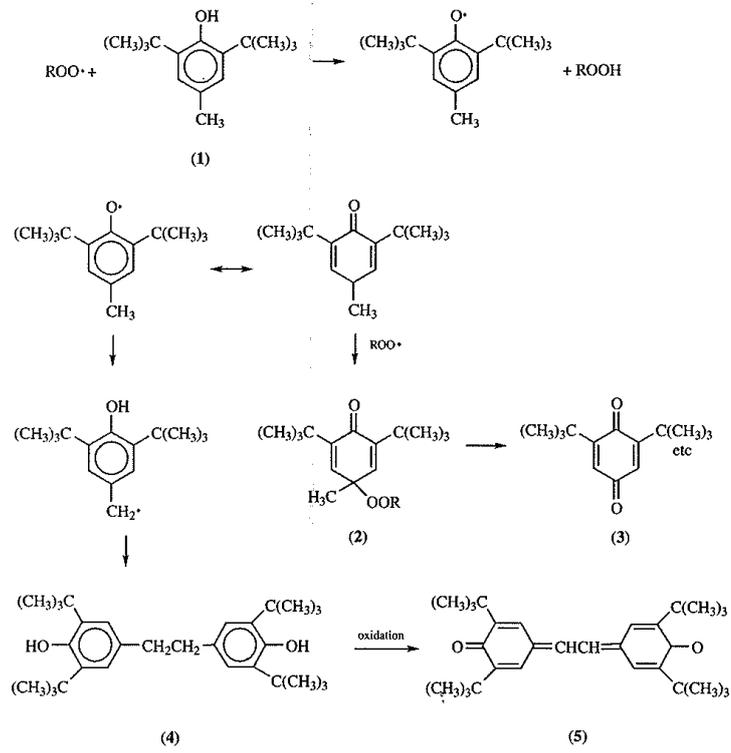


Figura 3.16 Transformação química do 2,6-di-terc-butil-p-cresol como antioxidante(adaptado de Thomas, 2000).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

As reações de sínteses dos poliésteres foram realizadas no Laboratório de Organometálicos e Resinas na Faculdade de Química – PUCRS e as caracterizações dos poliésteres obtidos foram feitas no Laboratório de Caracterização de Materiais–PUCRS e na empresa Killing S.A. Tintas e Adesivos.

A Tabela 4.1 apresenta os reagentes utilizados na síntese dos poliésteres termoplásticos. Os reagentes utilizados nas sínteses não sofreram nenhum tratamento prévio de purificação ou secagem.

Tabela 4.1 Reagentes utilizados nas sínteses dos poliésteres

Produto	Origem	Pureza (%)
Dimetil tereftalato	Quimpetrol	99,6
1,4 Butanodiol	Rudnik	99,4
1,6 Hexanodiol	Rudnik	99,8
PET reciclo	M&G	-
Ácido tereftálico	Comarplast	98,0
Ácido isoftálico	Princeton	98,9
Ácido Adípico	Rudnik	99,8
Óxido de dibutilestanho	Miracema Nuodex	47,7 ativo
Tetra n-butiltitanato	Du Pont	14% ativo
Clorofórmio	Vetec	99,8
Hidróxido de potássio	Vetec	95,0

4.1. Síntese dos poliésteres

As reações foram realizadas em um reator de vidro de 1L, equipado com agitação mecânica, controle de temperatura, coluna recheada com anéis de vidro, condensador de refluxo, controle de temperatura de topo, recolhimento de destilados e entrada de gás inerte (N_2). A Figura 4.1 apresenta o sistema reacional utilizado na síntese dos poliésteres.



Figura 4.1 Reator utilizado na síntese do poliéster termoplástico

Todas as sínteses dos poliésteres termofundíveis foram conduzidas em duas etapas: a) etapa de síntese do pré-polímero com baixa massa molar; b) polimerização em massa (policondensação para obtenção do poliéster com alta massa molar).

a) Síntese do pré-polímero: nesta etapa foram usadas diferentes fontes de ácido carboxílico: ácido tereftálico, DMT, ácido isoftálico, ácido adípico, e excesso de 1,4-butanodiol ou 1,6-hexanodiol pelo processo de esterificação. O catalisador utilizado

nestes experimentos foi o óxido de dibutilestanho e o antioxidante foi o 2,6-di-terc-butil-p-cresol. As reações foram conduzidas em temperaturas de 210 - 230°C, o término da reação desta etapa foi verificado através da medida do índice de acidez.

b) Polimerização em massa: nesta etapa efetuou-se o aumento da massa molar com o uso de pressão reduzida em temperaturas de 220 - 240°C.

A composição e as relações estequiométricas entre os componentes foram modificadas com o intuito de avaliar as propriedades e o tempo de processo.

Em um segundo momento, substituiu-se o ácido tereftálico que apresentava dificuldade de solubilização no meio reacional devido ao seu alto ponto de fusão, pelo uso de PET de reciclo. Com esta alteração foi necessário ajustes no processo de síntese, onde se incluiu o processo de transesterificação do PET e posteriormente a realização da esterificação com os ácidos. A transesterificação do PET com o BD foi realizada com um excesso de butanodiol da ordem de 1:1,5 PET/BD em temperaturas de 220°C e na presença do catalisador de tetrabutiltitanato, o acompanhamento desta etapa ocorreu através do recolhimento do etilenoglicol.

A esterificação ocorreu em temperaturas de 210 – 230°C na presença do catalisador óxido de dibutilestanho e para aumento da massa molar utilizou-se pressão reduzida.

4.2. Técnicas de acompanhamento de reação

Durante o processo de síntese foi determinado o índice de acidez para controle da evolução da reação.

4.2.1. Índice de Acidez

A etapa de esterificação foi acompanhada pelo índice de acidez do produto até valor constante. O método baseia-se na massa de hidróxido de potássio, expresso em miligramas, gastos na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra do material.

Foram retiradas amostras de 2,0 gramas de poliéster e solubilizadas em 20mL de clorofórmio PA. A amostra solubilizada foi titulada com solução de hidróxido de potássio 0,3M na presença do indicador fenolftaleína.

O índice de acidez é calculado através da Equação 4.1.

$$IA = \frac{V \times N \times fc \times 56,10}{p} \quad (4.1)$$

Onde:

V = volume de KOH gasto em mL;

N = normalidade do KOH;

fc = fator de correção do KOH;

p = massa da amostra em g.

4.3. Técnicas de caracterização do produto final

4.3.1. Ponto de amolecimento

É uma técnica utilizada para materiais sólidos que serão utilizados fundidos na sua aplicação ou que sofrerão algum processo de extrusão. O ensaio se baseia

no acompanhamento da temperatura em que o material começa a amolecer até o ponto em que há um escorrimento do mesmo.

As amostras do poliéster foram colocadas em cápsulas de metal e fundidas em chapa de aquecimento com temperatura de 200°C. Depois de fundidas foram vertidas dentro dos acessórios, resfriadas e então analisadas. A norma utilizada para neste ensaio é a NBR 9424 [38].

4.3.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As amostras foram solubilizadas em clorofórmio P.A., concentração de 5,0mg/mL (agitação por 20 min) e analisados por GPC para determinação da massa molar. As análises foram realizadas através de cromatógrafo equipado com uma bomba isocrática-1515 (eluente: clorofórmio, fluxo: 1mL/min) e detector de índice de refração-2414 da Waters Instruments com coluna Styragel e o padrões de calibração são de poliestireno.

4.3.3. Viscosidade Brookfield

As amostras do poliéster foram analisadas no Viscosímetro Brookfield Digital modelo DVD II com o uso do acessório Thermocel, acessório que serve para fundir a amostra na temperatura desejada.

Antes da análise a amostra é seca em estufa à 110°C por um período de 2 horas para que seja retirada toda a sua umidade, posteriormente a amostra é fundida na temperatura de 225°C e analisada com o spindle 29 a uma rotação de 20rpm. Para a avaliação do comportamento reológico, são registrados os valores de viscosidade de minuto a minuto nos primeiros 5 min de análise e posteriormente a cada 5 min até o tempo final de 20 min de cisalhamento. Os valores utilizados para comparação entre os experimentos foi o valor final de viscosidade, ou seja,

após os 20 min de cisalhamento. A norma utilizada para este ensaio é a ASTM D 3236 [39].

4.3.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As amostras de poliéster foram analisadas no calorímetro modelo Q20 TA Instruments, para obtenção dos valores de T_m e ΔH_m , as faixas de temperatura utilizadas foram entre -20°C até 300°C e a taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob atmosfera de nitrogênio seco. Para a obtenção dos valores de T_c e ΔH_c utilizou-se o calorímetro Universal V3 8A TA Instruments com faixas de temperatura de -50°C até 300°C com taxas de resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e 10°C por min. O grau de cristalinidade dos poliésteres foi obtido a partir da Equação 4.2 [40].

$$\% X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (4.2)$$

Onde a entalpia de fusão para o PBT 100 % cristalino (ΔH_m^0) é de 145 J/g e ΔH_m é a entalpia de fusão do poliéster sintetizado [40]. O (ΔH_m^0) do PBT foi utilizado como padrão para o cálculo de todos os poliésteres sintetizados.

4.3.5. Resistência de Colagem

As amostras de poliéster foram fundidas na temperatura de 250°C , temperatura usual das máquinas que aplicam o hot melt, e aplicadas para a colagem de substratos de couro *versus* couro. O material fundido foi aplicado sobre o substrato e imediatamente foi unido ao outro, a prensagem foi realizada com o uso de um rolo de metal com o peso de $1,0 \text{ Kg}$. Após o período de 1 hora os corpos de prova foram abertos em máquina de ensaio universal Emic DL-500 com célula de carga 500Kgf , velocidade de $100 \text{ mm}/\text{min}$ em temperatura de $23 \pm 3^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50 \pm 5\%$. Os testes foram realizados em triplicata e os valores obtidos são expressos em N/cm .

4.3.6. Ensaio de Tensão *versus* Deformação

As amostras dos poliésteres foram fundidas na temperatura de 250 °C, e aplicadas sobre um papel siliconado com o uso de extensor de 300µm para formação de filmes. Estes filmes depois de solidificados foram recortados no tamanho de 5,0 mm x 5,0 mm x 0,2 mm e analisados pela técnica de análise dinâmico-mecânica através de um equipamento DMTA Q800 TA Instruments. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente utilizando o método de tensão/deformação (do inglês, *stress/strain*) com uma rampa de 2N/min até atingir a força máxima de 18N (força limite do equipamento).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os poli(alquilenos tereftalatos) possuem uma ampla faixa de propriedades como resistência térmica, resistência química, propriedades elétricas estáveis, rigidez e resistência mecânica [6]. Estas propriedades fazem com que este material seja muito utilizado na indústria automotiva, eletro-eletrônico, plásticos de engenharia, computadores, etc.

O trabalho de síntese e caracterização dos polímeros PBT e do poli(hexileno tereftalato) (PHT) foram realizados com o intuito de obter-se um polímero termoplástico com características similares a um poliéster comercial de PBT (padrão), cujas as características físicas e químicas estão descritas na tabela 5.1.

Tabela 5.1 Características do poliéster comercial

η (mPa.s)	PA (°C)	T _m (°C)	M_n e M_w (g/mol)	Resistência Colagem (N/cm)
21600	175	172	15350 e 51000	20

5.1. Influência da composição na síntese dos poliésteres

Inicialmente, as sínteses do poliésteres foram conduzidas utilizando como matérias-primas o AT, IPA, AD e DMT reagidas com o BD ou HD [21].

A tabela 5.2 apresenta a composição de cada poliéster sintetizado, os parâmetros de processo utilizados, valores de massa molecular e de viscosidade dos poliésteres sintetizados.

As reações de transesterificação (1ª etapa) dos poliácidos ou derivados destes com o diol foram realizadas a 220°C por um período de 6 horas e o acompanhamento da reação foi feito pelo índice de acidez. Os valores de índice de acidez que são apresentados na tabela 5.2 são os valores obtidos no final da transesterificação. Na segunda etapa, as reações de policondensação foram feitas a 220°C para os experimentos com AT (experimentos 1 e 2, tabela 4.1) e a de 200°C para os experimentos com DMT (experimentos 3, 4 e 5, tabela 4.1). O aumento da massa molecular foi obtido na segunda etapa utilizando-se uma pressão reduzida de 600 mmHg. A relação molar entre os ácidos foi mantida nos quatro primeiros experimentos (AT:IPA:AD de 70:20:10 e DMT:IPA:AD de 70:20:10), sendo alterado no experimento 5 (DMT:IPA de 75:25). Estas relações foram baseadas em dados da literatura [41].

5.2. Influência da fonte ácida no poliéster sintetizado

Inicialmente, as sínteses do poliéster PBT foram conduzidas utilizando-se matérias-primas tradicionais na síntese de poliésteres, como AT, IPA, AD e DMT reagidos com o BD ou HD. A reação de esterificação dos poliácidos ou derivados destes com o diol foram realizados em temperaturas de 220°C por um período de 6 horas e o acompanhamento da reação foi feito pelo índice de acidez. Os valores de índice de acidez que constam na tabela 5.2 são os valores obtidos no final da esterificação. Na segunda etapa de reação, a temperatura usada foi de 220°C para os experimentos com AT (experimentos 1 e 2, tabela 5.2) de 200°C para os experimentos com DMT (experimentos 3, 4 e 5, tabela 5.2). O aumento da massa molecular foi obtido através da polimerização em massa utilizando-se uma pressão reduzida de 600 mmHg no sistema reacional.

A tabela 5.2 apresenta a composição de cada poliéster sintetizado, os parâmetros de processo utilizados e valores de massa molecular e viscosidade dos destes poliésteres.

Tabela 5.2 Características dos poliésteres obtidos a partir de diferentes fontes ácidas.

EXPERIMENTOS					
	1	2	3	4	5
COMPOSIÇÃO					
ÁCIDOS/ ESTER	AT/IPA/AD	AT/IPA/AD	DMT/IPA/AD	DMT/IPA/AD	DMT/IPA
DIOL	BD	BD	BD	BD	HD
OH/COOH	2,1	1,2	2,2	1,2	1,2
1ª Etapa					
IA (mgKOH/g)	5,10	-	6,30	5,28	4,08
% conversão da reação	99,6	-	99,5	99,6	99,7
2ª Etapa					
Temperatura (°C)	220	-	200	200	200
Tempo (h)	25	-	10	12	15
η_{final} (mPa.s)	3100	-	60	17800	5300
M_n (g/mol)	9331	-	2376	6360	17738
M_w (g/mol)	28064	-	3973	24895	32578
IP	3,0	-	1,7	3,9	1,8

Como mostra a tabela 5.2, os experimentos 1 e 2 apresentam a mesma composição com diferentes relações OH/COOH= 2,1 e 1,2, respectivamente. Esta modificação foi feita com o propósito de aumentar a viscosidade do poliéster, a fim de obter um polímero com características de viscosidade similar ao poliéster padrão (21600 mPa.s). Entretanto, verificou-se que mesmo com um tempo de 25 horas de policondensação a viscosidade do poliéster obtido no experimento 1 foi pequena (3100 mPa.s). Já no experimento 2, não se obteve um polímero, pois não foi

possível dar prosseguimento a reação devido dificuldade de solubilização do monômero inicial, o AT, no BD. Os demais ácidos IPA e AD solubilizaram no meio, mas em virtude das pequenas quantidades utilizadas não ajudaram a solubilização do AT. Esta dificuldade de realizar experimentos com o AT em função de seu alto ponto de fusão e de sua dificuldade de solubilização em teores mais baixos de diol é confirmada pelos dados de literatura que mostram que na obtenção do PET a relação mínima de AT/EG é 1:1,5-3 devido a dificuldade de solubilizar o AT no diol [21].

Nos experimentos 3, 4 e 5, descritos na tabela 5.2, os poliésteres foram sintetizados com o DMT no lugar do AT. O uso do DMT torna o processo de transesterificação mais fácil, devido a sua maior solubilidade e menor ponto de fusão (141°C) quando comparado com o AT (427°C). A troca do AT por DMT tornou possível a síntese destes poliésteres em temperaturas mais baixas (200 °C) e com a possibilidade de ajustar a relação OH/COOH para um valor com pequeno excesso de diol (razão molar OH/COOH=1,2).

Com a diminuição da razão molar OH/COOH= 1,2, diminuiu-se a quantidade do diol o que propiciou uma maior velocidade de reação entre os monômeros iniciais. Esta alteração gerou viscosidades e massas molares maiores nos poliésteres dos experimentos 4 e 5 quando comparados ao experimento 3 (tabela 5.2).

No experimento 5 (tabela 5.2), utilizou-se como diol, o HD obtendo-se um poliéster com massa molecular maior ($M_n=17738$ g/mol e $M_w=32578$ g/mol), do que aquele obtido com o BD ($M_n=6360$ g/mol e $M_w=24895$ g/mol, experimento 4, tabela 5.2), evidenciando que o tamanho da cadeia do diol influencia na massa molecular do poliéster obtido. Entretanto, a viscosidade do polímero obtido com HD é menor (5300 mPa.s) do que aquela obtida com BD (17800mPa.s).

Para um melhor entendimento sobre o comportamento viscosimétrico dos poliésteres sintetizados foram medidas as viscosidade dinâmicas (viscosidade Brookfield) em função do tempo (figura 5.1).

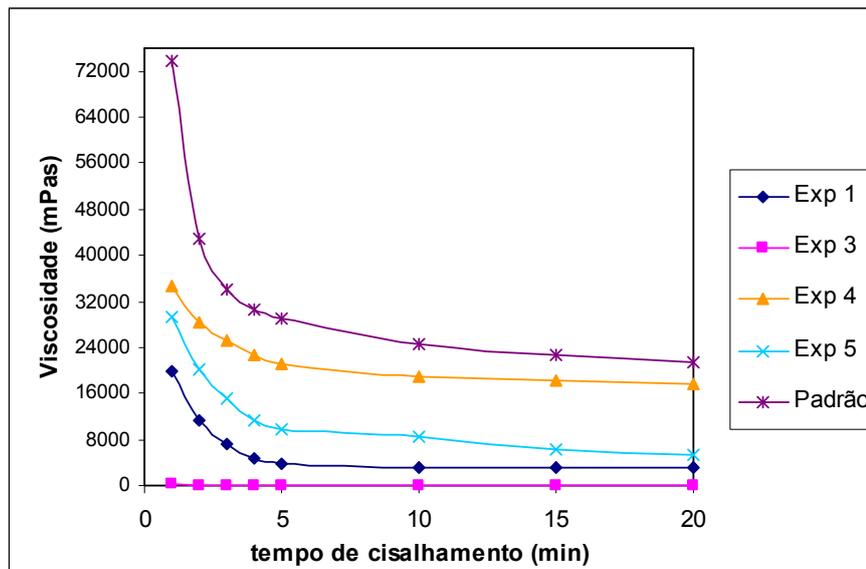


Figura 5.1 - Comportamento da viscosidade em função do tempo dos poliésteres obtidos a partir de AT ou DMT.

Como podem ser observadas na figura 5.1, as viscosidades de todos os poliésteres diminuem com o tempo de cisalhamento da mesma forma que ocorre com o poliéster padrão. O experimento 4 apresentou um comportamento um pouco diferenciado dos demais, pois nos primeiros minutos de análise a queda da viscosidade não foi tão evidente.

A utilização do AT e do DMT como fonte de ácido tereftálico não se mostrou tão eficaz na otimização da síntese do poliéster termoplástico PBT em função do longo tempo para obtenção de um poliéster com características adequadas para uso como adesivo *hot melt*. Como forma de melhorar o processo, buscou-se outra fonte de ácido tereftálico, que surgiu através da transesterificação do PET com diol.

5.3. Influência do PET nos poliésteres sintetizados

A tabela 5.3 apresenta a composição dos poliésteres sintetizados com PET, os parâmetros de processo utilizados, valores de massa molecular e viscosidade.

As sínteses apresentadas na tabela 5.3, foram realizadas através da transesterificação do PET com BD ou HD com uma relação molar diol/PET de 1,5 em temperaturas de 230°C por um período de 2 horas na presença do tetra n-butiltitanato. A relação molar final entre OH/COOH foi mantida em torno de 1,2, relação que foi utilizada nos experimentos anteriores e propiciou uma otimização do processo reacional (item 5.2). As demais condições reacionais na transesterificação e posterior policondensação foram as mesmas utilizadas nas sínteses anteriores. A razão molar do poliéster do experimento 6 foi de (70/20/10 PET/IPA/AD), do poliéster do experimento 7 (75/25 PET/IPA) e dos experimentos 8 e 9 (75/25 PET/DMT).

Tabela 5.3 – Parâmetros de síntese e características dos poliésteres utilizando PET.

EXPERIMENTOS				
	6	7	8	9
COMPOSIÇÃO				
ÁCIDOS/ ESTER	PET/IPA/AD	PET/IPA	PET/DMT	PET/DMT
% PET s/ massa	44	46	36	34
DIOL	BD	BD	BD	HD
OH/COOH	1,2	1,2	1,2	1,2
1ª Etapa				
IA (mgKOH/g)	4,02	4,05	nd*	nd*
% conversão da reação	99,7	99,7	99,6	99,5
2ª Etapa				
Tempo (h)	5	5	5	6
η_{final} (mPa.s)	54100	54800	10700	13100
M_n (g/mol)	10455	24698	24230	17253
M_w (g/mol)	37348	55843	46451	33879
IP	3,6	2,3	1,9	1,9

* nd = não determinado

No experimento 6 (tabela 5.3) obteve-se um poliéster com viscosidade alta (54100 mPa.s), bem superior à viscosidade do poliéster comercial (21600 mPa.s), mas com massa molecular mais baixa ($M_n=10455$ g/mol e $M_n= 15350$ g/mol do poliéster comercial), que deve estar relacionado ao uso do ácido adípico.

Para verificar a influência do ácido adípico na estrutura do poliéster sintetizado, realizou-se a síntese de um poliéster sem o mesmo, experimento 7 (tabela 5.3), nas mesmas condições do experimento 6. O poliéster obtido sem ácido adípico apresentou um valor de viscosidade similar (54800 mPa.s), ao poliéster obtido do exp. 6 (54100 mPa.s), mas com um aumento significativo da massa molecular ($M_n= 24698$ g/mol, exp.7, tabela 5.3). Este fato mostra que a adição do ácido adípico influencia na massa molecular do poliéster, diminuindo-a, como era de se esperar, já que poliésteres com segmentos alifáticos advindos de dióis ou diácidos alifáticos produzem poliésteres com baixas ou moderadas massas moleculares [42].

No experimento 8 o percentual de PET foi diminuído e compensado com um aumento proporcional do DMT, a relação final de OH/COOH se manteve a mesma dos experimentos anteriores. Esta diminuição do percentual de PET foi com o objetivo de diminuir a viscosidade final do poliéster sintetizado. A partir deste experimento o controle de reação não foi mais realizado através do índice de acidez, mas pela coleta dos subprodutos formados etilenoglicol e metanol durante a reação, esta quantidade coletada foi comparada com a quantidade calculada previamente. Com esta modificação obteve-se um poliéster com massa molecular elevada ($M_n= 24230$ g/mol) e com uma viscosidade mais baixa (10700 mPa.s) comparada as experimentos 6 e 7 (tabela 5.3). Isto se deve a introdução de segmentos aromáticos na cadeia do poliéster, conforme descrito na literatura [42].

O experimento 9 foi realizado com a substituição do BD (diol) pelo uso do HD, mantendo os demais parâmetros de reação do experimento 8. Esta alteração gerou um poliéster com massa molecular ($M_n=17253$ g/mol) inferior ao experimento 8,

situação semelhante ao ocorrido com o experimento 6 (uso de ácido adípico, cadeia alifática). A viscosidade obtida no experimento foi de 13100 mPas.

Da mesma forma que nos experimentos descritos no item 5.1, também foi feito um acompanhamento da viscosidade dos poliésteres obtidos em função do tempo (figura 5.2).

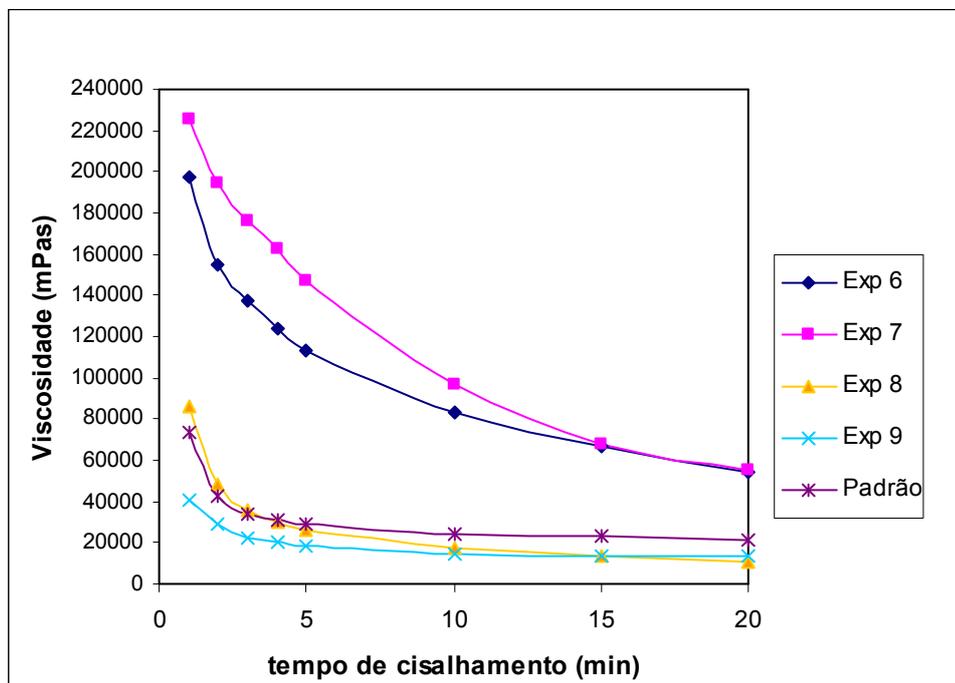


Figura 5.2 - Comportamento da viscosidade em função do tempo dos poliésteres obtidos a partir do PET.

Como pode ser observado na figura 5.2, as viscosidades de todos os poliésteres diminuem com o tempo da mesma forma que no poliéster padrão. Os poliésteres obtidos nos experimentos 6 e 7 possuem viscosidades maiores do que a do padrão em todo o tempo de análise. Isto indica que para estes poliésteres podem ter processamento difícil. Já os poliésteres obtidos nos experimentos 8 e 9 possuem comportamento viscosimétrico semelhante ao padrão, indicando que estes podem ser processados nas mesmas condições do poliéster padrão.

5.3.1. Propriedades térmicas dos poliésteres sintetizados

Uma parte importante deste estudo foi avaliar os poliésteres sintetizados segundo suas características de adesivo termofundível e as suas propriedades térmicas. Os termogramas obtidos através das análises de DSC dos poliésteres sintetizados com PET são mostrados na figura 5.3.

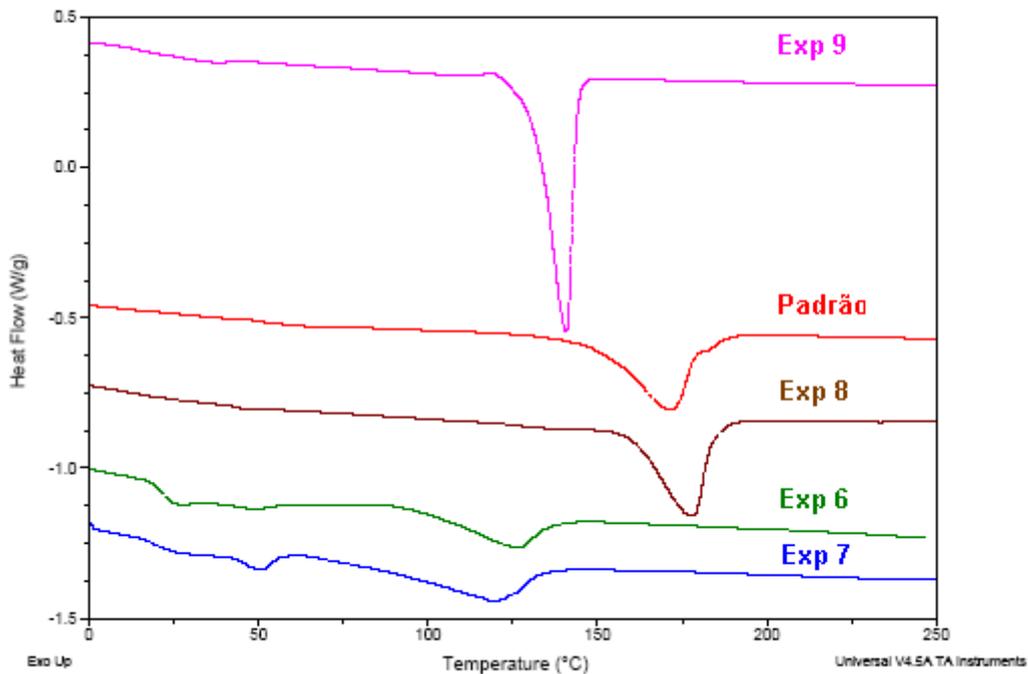


Figura 5.3 Termogramas dos poliésteres obtidos nos experimentos com PET.

A tabela 5.4 apresenta os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), os valores de entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade ($\%X_c$) obtidos a partir dos termogramas da figura 5.3. As temperaturas de amolecimento (PA) dos poliésteres sintetizados com PET também são apresentadas na tabela 5.4.

Tabela 5.4 Resultados obtidos com análise térmica dos poliésteres sintetizados com PET e do poliéster padrão.

EXPERIMENTOS					
	6	7	8	9	Padrão
ΔH fusão(J/g)	13,5	20,0	26,8	43,7	28,0
T_m (°C)	126,0	120,8	178,2	140,7	172,2
T_g (°C)	22,3	44,0	43,5	14,6	49,0
% X_c	9,3	13,8	18,5	30,2	19,3
P A (C°)	130	120	181	139	175

Os poliésteres obtidos nos experimentos 6 e 7 (tabela 5.4) apresentam os menores valores de temperaturas de fusão (126°C e 120,8°C, respectivamente), bem diferentes da temperatura de fusão do poliéster comercial (172,2 °C). Na figura 5.3 é possível observar que os poliésteres obtidos destes dois experimentos não apresentam um pico de fusão bem evidenciado como os demais experimentos, apresentando um comportamento de um polímero amorfo. Os valores obtidos para o %X_c destes poliésteres (9,3% e 13,8%, respectivamente experimentos 6 e 7) evidenciam a sua baixa cristalinidade. Tal comportamento pode ser explicado, com base nas diferentes composições das cadeias de ácidos (PET/IPA/AD e PET/IPA). Estas diferenças na composição da fração ácida dificultam a organização e ordenação da cadeia, prejudicando o seu empacotamento. Na literatura este fato é bastante discutido, onde é mostrado que segmentos alifáticos dificultam a regularidade da estrutura polimérica, que junto com a massa molecular baixa ou moderada, citada anteriormente, produz um polímero com baixo grau de cristalinidade, comprimento de cadeia limitado e com baixas propriedades mecânicas [40]. A adição somente de unidades aromáticas na estrutura do poliéster não aumenta significativamente o grau de cristalinidade do poliéster final, pelo contrário, pode provocar uma diminuição do mesmo [42].

O poliéster obtido no experimento 8 apresentou uma temperatura de fusão e grau de cristalinidade (178,2 °C e 18,5%) semelhantes ao do poliéster comercial

(172,2°C e 19,3%), o que demonstra a similaridade entre estes poliésteres. Fato esperado já que a composição utilizada no experimento 8 teve como fonte de ácido tereftálico, o PET e o DMT e como diol o BD. Esta composição é descrita na literatura para a obtenção do PBT [2]. Entretanto, o poliéster obtido no experimento 9 apresenta valores de T_m e %Xc bastante distintos (140,7 °C e 30,2 %) que refletem a influência do HD no lugar do BD na cristalização. A T_m encontrada para este poliéster está de acordo com a literatura que mostra que o aumento do número de grupos (CH₂) o ponto de fusão é afetado consideravelmente [13].

Uma das características de grande importância na utilização de poliésteres termoplásticos como adesivos termofundíveis está relacionada com a sua cristalização, que afetam consideravelmente a sua posterior processabilidade. A fim de verificar a influência da taxa de resfriamento no comportamento de cristalização dos poliésteres sintetizados foram realizados ciclos de resfriamentos com taxas diferentes de 5°C/min e 10°C/min. Os termogramas obtidos são mostrados na figura 5.4 e os valores de T_c e a ΔH_c são apresentados na tabela 5.5.

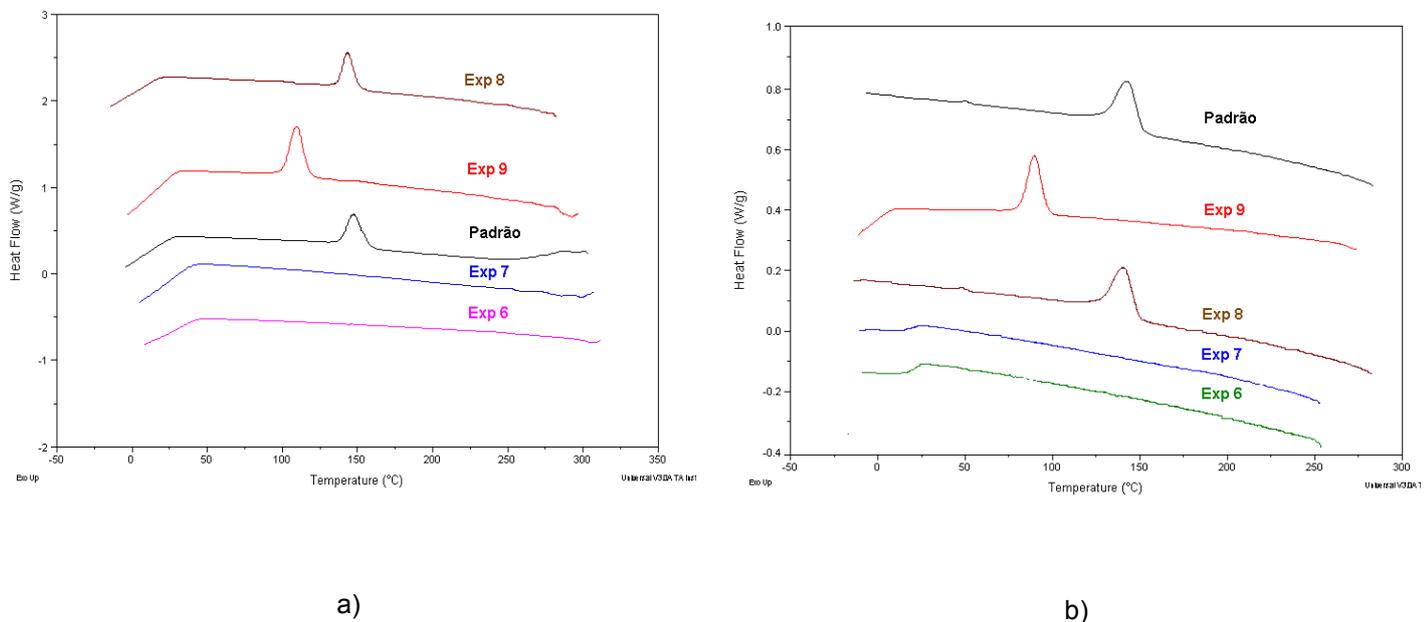


Figura 5.4. Termogramas dos poliésteres obtidos com PET em diferentes taxas de resfriamento a) taxa de 10°C/min e b) taxa de 5°C/min

Tabela 5.5 Resultados de T_c e ΔH_c obtidos dos termogramas com taxas de 5°C e 10°C/min

EXPERIMENTOS					
	6	7	8	9	Padrão
Taxa 5°C/min					
T_c (°C)	nd*	nd*	145,4	101,0	145,9
ΔH_c (J/g)	nd*	nd*	21,0	36,8	19,1
Taxa 10°C/min					
T_c (°C)	nd*	nd*	142,7	98,2	137,7
ΔH_c (J/g)	nd*	nd*	20,1	35,8	24,4

* não determinado

Como pode ser observado na tabela 5.5 e na figura 5.4, os poliésteres obtidos nos experimentos 6 e 7 não apresentaram temperaturas de cristalização em ambas as taxas de resfriamento. Isto se deve ao comportamento amorfo destes poliésteres, corroborando com os resultados mostrados quando estes poliésteres foram submetidos a uma etapa de aquecimento (figura 5.3 e tabela 5.4).

Os poliésteres dos experimentos 8 e 9 e o poliéster comercial apresentaram valores semelhantes de T_c e ΔH_c em diferentes taxas de resfriamento (tabela 5.5), mostrando que diferentes taxas de resfriamento não interferiram na cristalinidade do polímero, pois não foi evidenciado alteração na altura dos picos nem formação de picos diferentes.

5.3.2. Propriedades Mecânicas

Os poliésteres sintetizados a partir do PET foram avaliados com relação a suas propriedades de resistência à tração através do teste de resistência de colagem e com o ensaio de tensão x deformação.

5.3.2.1. Resistência de Colagem

Os resultados de colagem dos poliésteres sintetizados com PET estão descritos na tabela 5.6.

Tabela 5.6 Resultados da resistência de colagem dos poliésteres sintetizados com PET

	EXPERIMENTOS				
	6	7	8	9	Padrão
Resistência colagem (N/cm)	nd*	nd*	15	27	20

* não determinado

Para os poliésteres dos experimentos 6 e 7 não foi possível realizar o teste de colagem devido à alta viscosidade destes poliésteres, que gerou dificuldade para o escorrimento destes poliésteres sob o substrato de couro.

Na realização do ensaio de colagem para o poliéster do experimento 8, verificou-se que quando vertido sobre o couro iniciou a sua solidificação um pouco antes do poliéster padrão, o que ocasionou uma diminuição do processo de adesão com o outro substrato de couro. Resultando em um valor de colagem (15 N/cm) inferior ao padrão (20 N/cm). Já para o poliéster do experimento 9 observou-se que o polímero fundido quando vertido sob o substrato de couro demorou um tempo superior aos demais para a sua solidificação. Tal situação contribuiu para a obtenção de um valor de colagem de (27 N/cm).

Os resultados de colagem não se restringem somente as observações realizadas no ensaio sobre a penetração nos substratos, mas em dois fenômenos que já foram descritos anteriormente, e que são decisivos para uma obtenção de uma boa colagem: a adesão e a coesão. O poliéster do experimento 9 apresenta um percentual de cristalinidade de 30,2% contra 19,3% do padrão e 18,2% do exp.8. Um maior grau de cristalinidade contribui para uma maior coesão do poliéster e

sendo requerida uma maior força para abrir o corpo de prova. Por outro lado, uma maior cristalinidade do polímero demanda um maior tempo para sua organização completa (caso do poliéster do exp. 9).

5.3.2.2. Ensaio de Tensão *versus* Deformação

A figura 5.5 apresenta as curvas de tensão x deformação dos poliésteres sintetizados com PET. Na tabela 5.7 são mostrados os valores de tensão e deformação máximos e de ruptura e módulo de elasticidade obtidos através do ensaio de tensão x deformação.

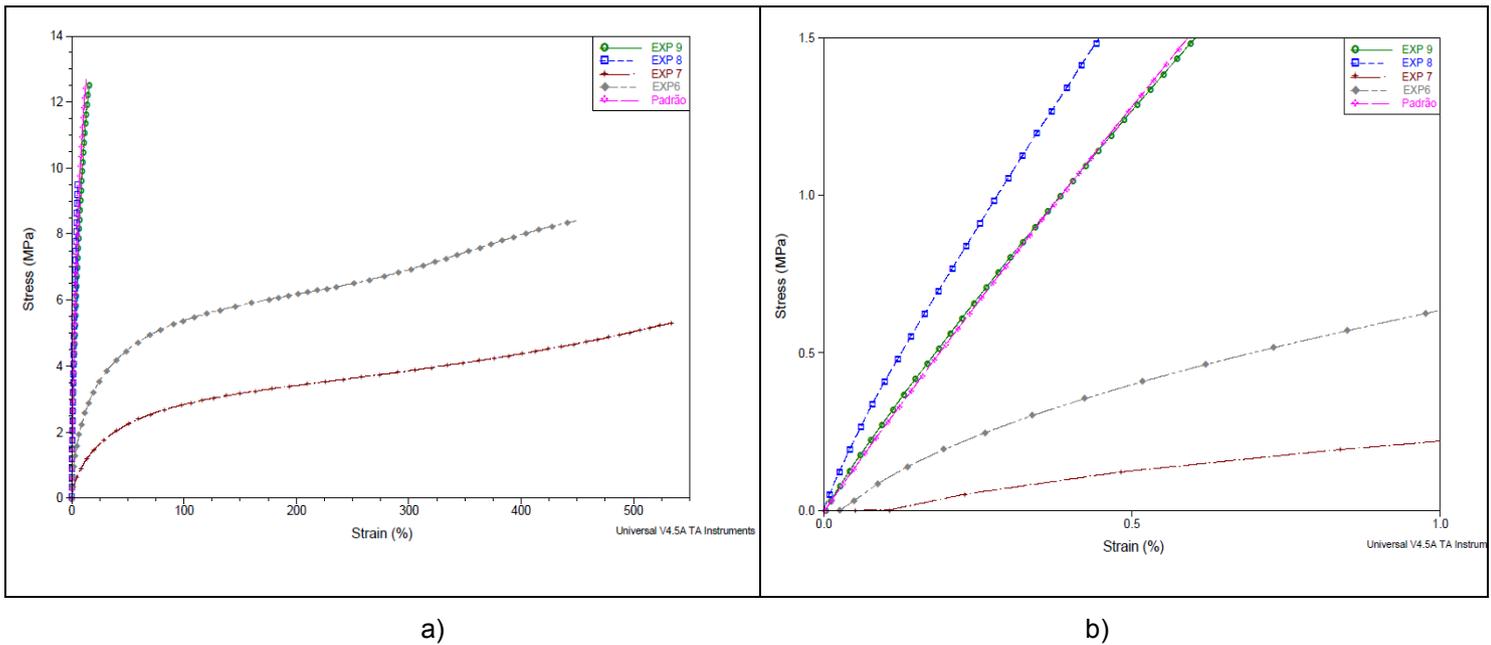


Figura 5.5. a) Curva tensão x deformação dos poliésteres sintetizados com PET b) Curva tensão x deformação ampliada na região inicial de deformação

Tabela 5.7 Resultados obtidos com o ensaio de tensão x deformação dos poliésteres sintetizados com PET.

EXPERIMENTOS					
	6	7	8	9	Comercial
	Valores máximos		Valores no ponto de ruptura		
Tensão (MPa)	8,4	5,3	9,6	12,5	12,7
Deformação (%)	448,3	533,5	5,3	15,8	13,0
Força (N)	10,4	5,0	8,9	17,2	17,1
E(GPa)	0,2	0,7	4,0	2,7	2,7

Analisando a figura 5.5.a é possível verificar que os poliésteres 6 e 7 apresentam um comportamento tipicamente plástico, ou seja, são materiais mais dúcteis e não apresentam ruptura. Os valores máximos de deformação obtidos para estes polímeros foram de 448,3% e 533,5% para os poliésteres do exp. 6 e 7, respectivamente (tabela 5.7). Estes polímeros possuem baixo módulo de elasticidade (0,2 e 0,7 GPa, respectivamente), baixa tensão de escoamento, porém elevada elongação.

O poliéster obtido do experimento 8 é o que apresenta um comportamento mais frágil, ou seja praticamente não há deformação plástica. Na tabela 5.7 é possível verificar o valor de E (4,0 GPa) bem superior aos demais poliésteres.

De acordo com a figura 5.5b e os valores no ponto de ruptura apresentados na tabela 5.7, o poliéster do exp.9 apresenta um comportamento mecânico muito similar ao comercial, onde a introdução de segmentos flexíveis alifáticos com um maior número de grupos CH₂ a partir do HD produz um poliéster mais flexível e com características termoplásticas.

5.4. Influência da mistura de dióis no poliéster termoplástico

Os poliésteres mostrados na tabela 5.8 foram obtidos a partir da mesma fonte ácida e com misturas dos dióis BD e HD (razão em massa). As condições de transesterificação do PET e posterior policondensação foram às mesmas descritas na tabela 5.2 e 5.3.

Tabela 5.8 Poliésteres com diferentes razões BD/HD

ÁCIDOS/ ESTER	EXPERIMENTOS		
	10	11	12
	COMPOSIÇÃO		
	PET/DMT	PET/DMT	PET/DMT
% PET	35	35	35
BD/HD	75/25	80/20	85/15
OH/COOH	1,2	1,3	1,3
2ª Etapa – policondensação			
Tempo (h)	4	4	4
η_{final} (mPa.s)	85100	51900	21000
M_n (g/mol)	17060	15770	17346
M_w (g/mol)	43930	36447	39400
IP	2,6	2,3	2,3

Os valores de massa molecular dos poliésteres obtidos das misturas de dióis foram similares (M_n , 17060; 15770 e 17346 g/mol, tabela 5.8), mostrando que pequenas variações na proporção de BD/HD não influenciaram no tamanho de cadeia do polímero final. No entanto, os valores obtidos para viscosidade final (tabela 5.8) apresentaram valores bastante diferentes, quanto maior a quantidade de HD na estrutura maior a viscosidade do poliéster final.

Na figura 5.6 pode ser observado o comportamento viscosimétrico destes poliésteres com o tempo.

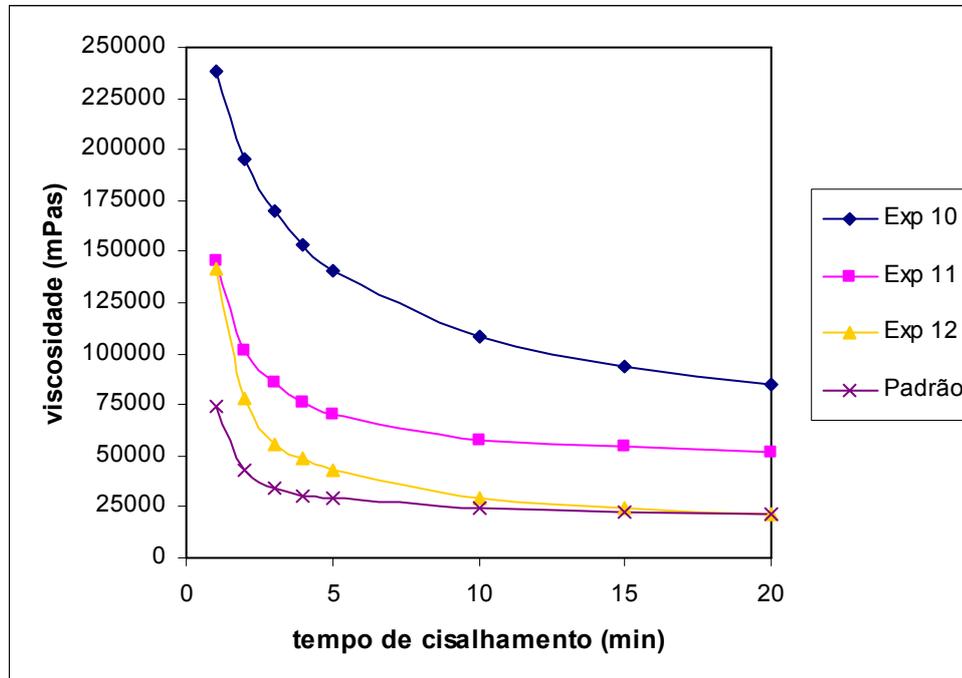


Figura 5.6 Comportamento da viscosidade em função do tempo dos poliésteres sintetizados com mistura de dióis

Através da figura 5.6, pode-se observar que todos os poliésteres sintetizados com misturas de BD/HD apresentaram viscosidades maiores do que aquela obtida com o poliéster comercial, mas o poliéster obtido da mistura com menor quantidade de HD (relação BD/HD= 85/15, experimento 12) apresentou um comportamento mais próximo ao do poliéster comercial, principalmente depois dos 10 minutos de análise (figura 5.6).

5.4.1. Propriedades térmicas do poliéster sintetizado com mistura de dióis

Os termogramas obtidos através das análises de DSC dos poliésteres sintetizados com PET são mostrados na figura 5.7.

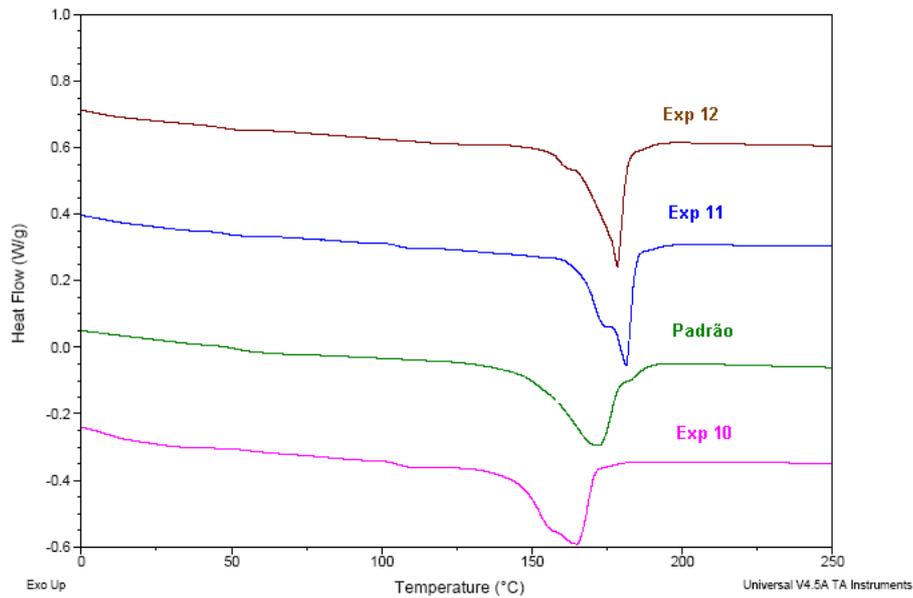


Figura 5.7 Termograma dos poliésteres sintetizados com mistura de dióis

A tabela 5.9 apresenta os valores de temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), os valores de entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade ($\%X_c$) obtidos a partir dos termogramas da figura 5.7. As temperaturas de amolecimento (PA) dos poliésteres sintetizados com PET também são apresentadas na tabela 5.9.

Tabela 5.9 Resultados obtidos com análise térmica dos poliésteres sintetizados com mistura de dióis

EXPERIMENTOS				
	10	11	12	Padrão
ΔH fusão(J/g)	23,81	23,21	22,25	28,0
T_m (°C)	164,7	178,3	181,4	172,2
T_g (°C)	43,6	46,9	48,5	49,0
$\% X_c$	16,4	16,0	15,3	19,3
P A (C°)	170	179	182	175

Como podem ser observados na tabela 5.9 os valores obtidos de T_m e T_g para os poliésteres dos experimentos 10,11 e 12 não apresentaram significativas diferenças entre si, mas apresentaram como tendência o aumento das temperaturas com a diminuição da quantidade de HD. Situação que foi verificada com o experimento 9 (só HD) onde os valores encontrados foram de (140,7°C e 14,6°C para T_g e T_m , respectivamente). Os resultados do PA destes mesmos polímeros seguiram esta mesma tendência. Observando a figura 5.7 é possível perceber que os picos da T_m dos poliésteres dos experimentos 10, 11 e 12 apresentam um pequeno ombro, que evidencia a presença de segmentos formados por hexanodiol e butanodiol na estrutura do polímero.

Os resultados de %Xc, descritos na tabela 5.9, apresentam valores de cristalinidade inferiores ao padrão (<19,3%) e para os poliésteres dos experimentos 8 e 9 foram de 18,5% e 30,2% sintetizados com BD e com HD, respectivamente. Fato que comprova a que a mistura dos dióis no poliéster altera a organização e a ordenação das cadeias no processo de cristalização

Da mesma forma que nos experimentos anteriores, realizou-se o ensaio de resfriamento dos poliésteres com diferentes taxas de resfriamento de 5°C/min e 10°C/min. Os termogramas estão demonstrados na figura 5.8.

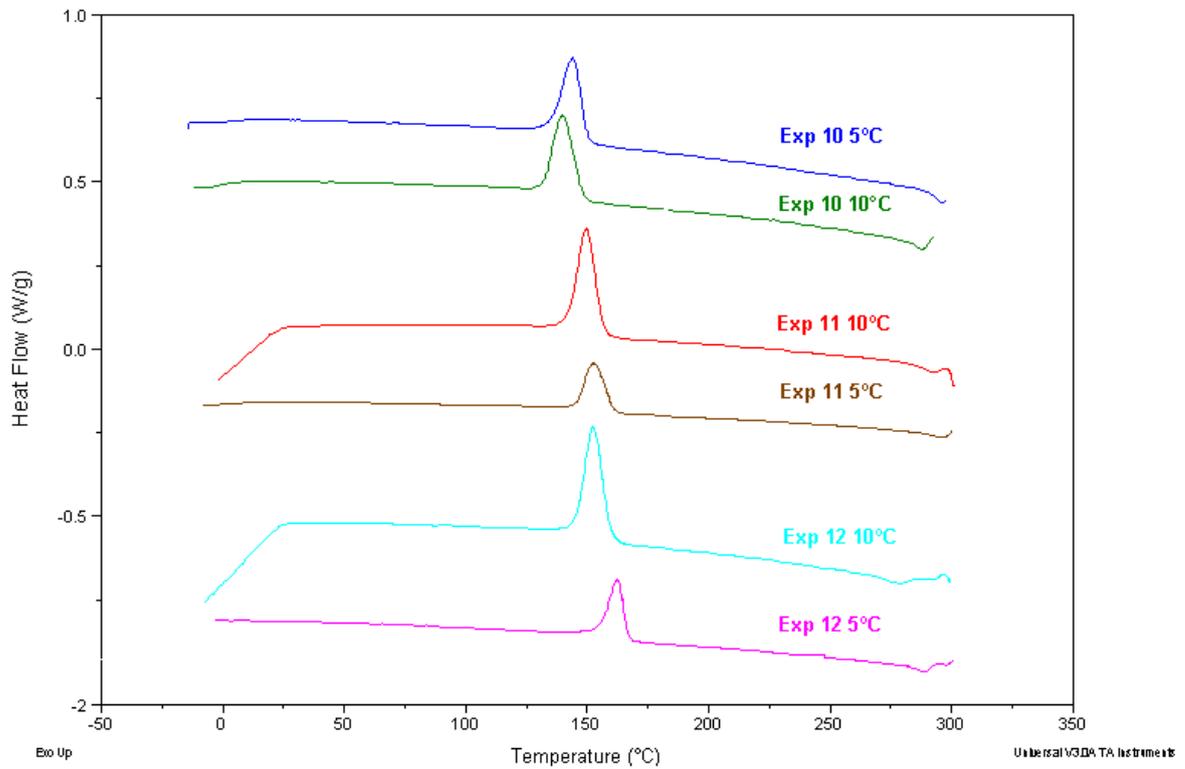


Figura 5.8 Termograma dos poliésteres com a mistura de dióis

Na tabela 5.10 estão demonstrados os valores obtidos de ΔH_c (J/g) e T_c (°C) dos poliésteres sintetizados com a mistura de dióis.

Tabela 5.10 Resultados de T_c com taxas de 5°C e 10°C/min nos poliésteres com mistura de dióis.

	10	11	12	Padrão
Taxa 5°C/min				
T_c (°C)	144,1	150,5	160,3	145,9
ΔH_c (J/g)	25,6	31,5	31,8	19,1
Taxa 10°C/min				
T_c (°C)	139,7	147,2	150,6	137,7
ΔH_c (J/g)	27,4	32,0	35,1	24,4

Como pode ser observado na tabela 5.10, o poliéster do experimento 10, apresentou T_c e ΔH_c semelhantes ao padrão, enquanto que os poliésteres dos experimentos 11 e 12 apresentaram valores de T_c e ΔH_c semelhantes entre si.

5.4.2. Propriedades Mecânicas

5.4.2.1. Resistência de Colagem

Os resultados obtidos no teste de colagem estão demonstrados na tabela 5.11.

Tabela 5.11 Resultados obtidos com análise térmica dos poliésteres sintetizados com mistura de dióis

	EXPERIMENTOS			
	10	11	12	Comercial
Resistência Final (N/Cm)	*nd	20	19	20

* não determinado

Não foi possível realizar o teste de colagem com o poliéster de experimento 10, devido à alta viscosidade do mesmo (85000mPas). Já os poliésteres dos experimentos 11 e 12 apresentaram valores de colagem similares ao padrão mostrando que pequenas variações na proporção de BD/HD parecem não afetar significativamente o balanço de forças coesivas e adesivas destes poliésteres.

5.4.2.2. Ensaio de Tensão *versus* Deformação

Os poliésteres sintetizados com as misturas de dióis também foram analisados no ensaio de tensão *versus* deformação, como mostra a figura 5.9.

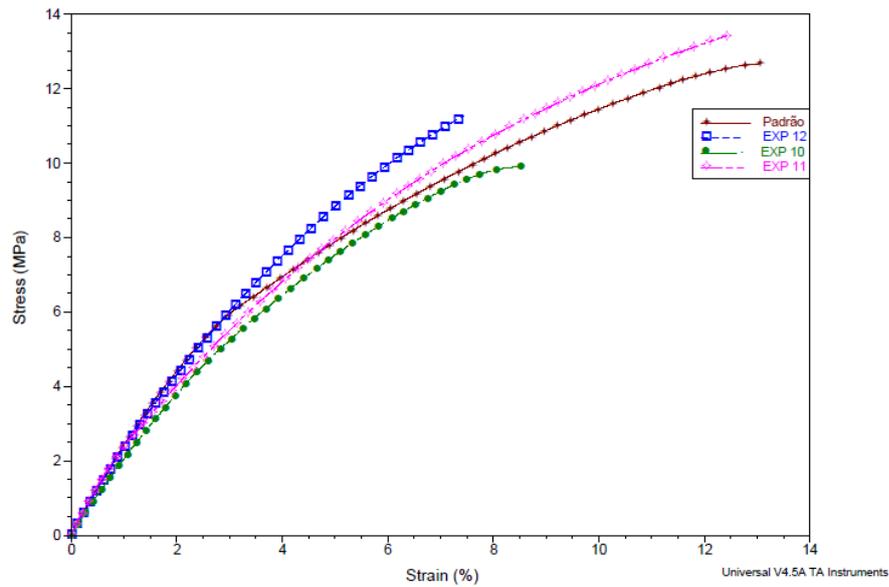


Figura 5.9 Curva tensão x deformação dos poliésteres sintetizados com a mistura de dióis

Os dados obtidos no ensaio de tensão *versus* deformação estão descritos na tabela 5.12.

Tabela 5.12 Resultados obtidos com o ensaio de tensão x deformação dos poliésteres sintetizados com mistura de dióis.

EXPERIMENTOS				
	10	11	12	Padrão
Dados do ponto de ruptura				
Tensão (MPa)	9,9	13,4	11,3	12,7
Deformação (%)	18,5	12,4	7,4	13,0
Força (N)	14,7	16,8	17,9	17,1
E (GPa)	0,5	2,7	3,2	2,7

De acordo com os resultados da tabela 5.12, é possível verificar que a quantidade de HD influenciou diretamente nos valores de deformação e módulo, pois houve um maior percentual de deformação e um menor módulo (18,5% e

0,5GPa) para o poliéster do experimento 10 que possui em sua composição uma maior quantidade de HD razão 75/25. Nos poliésteres dos experimentos 11 e 12 esta mesma tendência foi verificada (12,4%, 1,52GPa e 11,3%, 2,68GPa, respectivamente) para as composições 80/20 e 85/15 BD/HD. .

6. CONCLUSÕES

O uso poliésteres termofundíveis tem sido cada vez mais, utilizados na área de adesivos. O grande interesse deste polímero está no fato de sua síntese ser isenta de solventes, isto é, um produto final com 100% sólidos (não-voláteis) proporcionando a minimização do impacto ambiental e tornando-se uma alternativa econômica de baixo custo, contribuindo assim, para a redução de custos da cadeia produtiva e conferindo competitividade a indústria nacional.

Em relação à síntese e caracterização dos poliésteres obtidos neste estudo, destaca-se:

Influência fonte Ácida

- A utilização de AT com relações de OH/COOH baixas é inviável devido à baixa solubilidade e alto ponto de fusão do mesmo;

- Uso de relações OH/COOH = 1,2 são ideais para o processo de síntese de poliésteres termoplásticos, relações de 2,0 geram poliésteres de baixa viscosidade;

Uso de PET

- A utilização do PET como fonte do ácido gerou poliésteres com massa moleculares e viscosidades mais adequadas a aplicação;

- O comportamento viscosimétrico dos poliésteres obtidos com PET/DMT foi semelhante ao do padrão (poliéster comercial), indicando que estes podem ser processados nas mesmas condições do poliéster padrão;
- O uso do ácido adípico nas composições dos poliésteres gera polímeros de baixa massa molécula (valores inferiores $M_n=10455$ g/mol);
- A redução do teor de PET para teores próximos a 35% sobre a massa, gerou poliésteres com viscosidades mais apropriadas;
- A mistura de ácidos (IPA/AD) produziram poliésteres amorfos e com alta viscosidade (54100 e 54800 mPas);
- O uso do butanodiol como diol (exp 8) gerou um poliéster com propriedades térmicas similares ao padrão;
- O uso de hexanodiol como diol (exp 9) gerou um poliéster com propriedades mecânicas semelhantes e até melhores que o padrão;
- O poliéster obtido com PET/DMT e HD apresentou um percentual de cristalinidade de 30,2% contra 19,3% do padrão e 18,2% do poliéster obtido com PET/DMT e BD. O maior grau de cristalinidade contribuiu para uma maior coesão do poliéster sendo requerida uma maior força para abrir o corpo de prova (27 N/cm);

Mistura de dióis

- O aumento da quantidade de HD nas fórmulas dos poliésteres aumentou a viscosidade dos polímeros;
- Os valores obtidos de T_m e T_g para os poliésteres obtidos das misturas de dióis não apresentaram significativas diferenças entre si, (T_m 164, 178 e 181°C e

Tg 44, 47 e 48°C) mas apresentaram como tendência o aumento das temperaturas com a diminuição da quantidade de HD;

- A mistura de dióis (BD e HD) diminui o grau de cristalinidade, devido à menor regularidade da cadeia, enquanto que os poliésteres obtidos somente com BD e HD apresentaram teores de cristalinidade de 18,5% e 30,2%, respectivamente.

- O poliéster obtido com mistura BD/HD (20% de HD) apresentou propriedades térmicas semelhantes ao padrão, porém sua viscosidade alta dificulta sua aplicação;

- Por fim, o poliéster obtido com 15% de HD apresentou um módulo de elasticidade similar ao do padrão ($\approx 2,7$ GPa), indicando que a mistura de dióis com este % de HD produz um poliéster com características de deformação semelhantes ao padrão.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para continuação deste trabalho sugerem-se:

- estudos de degradação e envelhecimento dos poliésteres sintetizados;
- estudos de processamento dos poliésteres para posterior aplicação;
- avaliação do processo de hidrólise comum nestes materiais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SKEIST, I. Ed. **Handbook of adhesives**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. 478-498 p.

[2] **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G. & Menges, G. John Wiley & Sons, New York, Vol.12, 1985. p.217-256.

[3] **Polyester**. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyester> >. Acesso em: jan 2008.

[4] PETRIE, E. M. **Synthetically Designed Hot melt Adhesives - Polyamides and Polyesters**. Disponível em: <<http://www.specialchem4adhesives.com/resources/articles/article.aspx>> Acesso em: dez 2008.

[5] FRADET, A., TESSIER, M. **Synthetic methods in Step-Growth Polymers**, Chapter 2: Polyesters, M. E. Rogers and T.E. Long Eds, Wiley-Interscience, 2003. 17-132p.

[6] PETRIE, E. M. **Handbook of Adhesives and Selants**. Mc Graw Hill 2 ed, 2006. 800p.

[7] CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. Arteliber, 2002. 183p.

[8] CALLISTER, W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais**. 5ª ed. LTC, 2000. 590p.

- [9] SOLLA, M. P. **Estudo da cristalização de sistemas poliméricos multifásicos**. Porto Alegre. 2005. 32p. Trabalho de Conclusão. Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [10] VILAR, Walter. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 3ª ed. Rio de Janeiro:Vilar Consultoria, 2005. 400 p.
- [11] AKCELRUD, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. Manole, 2007. 289p.
- [12] MICRONAL. **Transição Vítreá: Uma importante propriedade para caracterização de materiais**. Disponível em: <http://www.micronal.com.br/artigostecnicos/transicaovitrea.htm>. Acesso em: janeiro 2009.
- [13] BERTI, C.; et al. The effect of aliphatic length on thermal properties of poly(alkylene dicarboxylate)s. **e-Polymers**, v.57, p. 2-18, 2007.
- [14] CELLI, A.; et al. Thermal properties of poly(alkylene dicarboxylate)s derived from 1,12-dodecanedioic acid and even aliphatic diols. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 45, p. 1053-1067, 2007.
- [15] BARRETO, P. M. **Propriedades Físico-Químicas de soluções formadoras e de filmes de Caseinato de sódio plastificados por Sorbitol**. Santa Catarina. 2003. 114p. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina
- [16] CANEVAROLO, S. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. Arteliber, 2004.

[17] FAZENDA, R. (Coord.). **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia**. 3 ed. São Paulo: ABRAFATI, 2005.

[18] Hawley, G.G. **Condensed Chemical Dictionary**, 8ª ed. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1971. 364p.

[19] SILVA, S.A.; CARDOZO, N. Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades dos adesivos. **In: V-Oktober Fórum – PPGEQ: 2006**, Porto Alegre. 2006, p 1-6.

[20] HENNING M. General Bonding Process. **Technical Issue Bayer**. Germany,2003.

[21] MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1985.111p.

[22] PANG K. KOTEK A.,TONELLI A. Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. **Journal Progress in Polymer Science**, v. 31, p. 1009 - 1037, 2006.

[23] LOTTI N. ;et al. Synthesis and thermal characterization of poly(butylene terephthalate-co-thiodiethylene terephthalate) copolyesters.of conventional and novel polymerization processes for polyesters. **Polymer**, v. 43, p. 4355-4363, 2002.

[24] Terephthalic acid. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Terephthalic_acid. Acesso em: fevereiro 2009.

[25] PERSTORP. Isophtalic Acid. General Brochure. USA, 2003.

[26] RHODIA. Ácido Adípico. Boletim Técnico REFERÊNCIA: PI-FP-001/10, 2007.

[27] DIMETHYL TEREPHTHALATE. MSDS. Disponível em:
<http://chemicalland21.com/petrochemical/DIMETHYLTEREPHTHALATE.htm>
Acesso em fev. 2009.

[28] M&G Grupo. Polietileno Tereftalato de Reciclo. Boletim Técnico, 2008.

[29] BASF Group: Chemical Intermediates: BDO 1,4 Butanodiol. Disponível em:
<http://www2.basf.us/diols/pdfs/ddo_brochure.pdf > Acesso em fev.2009.

[30] BASF Group: **Chemical Intermediates: HDO 1,6 Hexanodiol**. Disponível em:
<http://www2.basf.us/diols/pdfs/hdo_brochure.pdf > Acesso em fev.2009.

[31] PARSONS T.E. Glycols, Other Glycols. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Disponível em:
<<http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/kirk/article/othepars.a01/current/pdf> >. Acesso em fev. 2009.

[32] OXITENO. Etilenoglicol. Boletim Informativo, 2004.

[33] DUPONT L. et al. Production of terephthalate esters by degradative transesterification of scrap or virgin terephthalate polyesters. Int Cl⁵ C07C 67/60. US005319128. 30 mar. 1992, 7 jun. 1994.

[34] OLIVEIRA, A. **Síntese e avaliação da atividade de catalisadores na obtenção de poliésteres a partir do ácido tereftálico e poliálcoois**. Porto

Alegre. 2000. 168p. Dissertação (Mestrado em Engenharia)-PPGE, PUCRS, 2000.

[35] DUPONT, Tyzor Organic Titanates. General Brochure. USA, 2001

[36] THOMAS, R., DEXTER, M., KING, R.E. Antioxidant, Polymers. vol 3. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Disponível em:

<<http://interscience.wiley.com/emrw/9780471238966/kirk/article/antiodex.pdf>.

Acesso em out 2008.

[37] RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. Arteliber, 2000. 247 p.

[38] Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT. NBR 9424 - Adesivos de fusão: Determinação de ponto de Amolecimento. Local, ano. Volume ou Página (s).

[39] ASTM D 3236 Standard Test Method for Apparent Viscosity of Hot melt Adhesives and Coating materials.

[40] Sanchez, E.M.S., Angelini, J.M.G., Degradação Térmica do PBT: Alterações na Cristalinidade e na Resistência ao Impacto, Anais da 21a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, v.1, QM 87, 1998

[41] IMAMURA K. et al. Hot melt Polyesters. Int Cl³ B32B 27/36. US004363853. Mar.10. 1981, dec. 14,1982.

[42] EDLUND, U.A.; ALBERSTSSON, C. Polyesters based on diacid monomers.

Advanced Drug Delivery reviews. v 55, p.585-609 , 2003.

[43] JANSEN, M.A.G. **Modification of poly(butylene terephthalate) by incorporation of comonomers in the solid state.** Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 2005.