



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DÉBORA EVELYN DE OLIVEIRA ALMEIDA

CRISTALIZAÇÃO E MORFOLOGIA DOS SISTEMAS PBT/PCL E PC/PCL

João Pessoa - PB

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DÉBORA EVELYN DE OLIVEIRA ALMEIDA

CRISTALIZAÇÃO E MORFOLOGIA DOS SISTEMAS PBT/PCL E PC/PCL

Trabalho de conclusão de curso apresentado à coordenação de Engenharia de Materiais, Universidade Federal da Paraíba, para apreciação da banca examinadora como pré-requisitos para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a.Dr^a. Renate Maria Ramos Wellen

João Pessoa - PB

2019

A447c Almeida, Debora Evelyn de Oliveira.
Cristalização e morfologia dos sistemas PBT/PCL e PC/PCL /
Debora Evelyn de Oliveira Almeida. – João Pessoa, 2019.
80 f.

Orientadora: Prof. Dra. Renate Maria Ramos Wellen.
Monografia (Curso de Graduação em Engenharia de Materiais)
Campus I - UFPB / Universidade Federal da Paraíba.

1. Blendas poliméricas. 2. PBT/PC. 3. PC/PCL. 4. Tenacificação. 5.
Morfologia. 6. Propriedades térmicas. I. Título.

BS/CT/UFPB

Débora Evelyn de Oliveira Almeida

CRISTALIZAÇÃO E MORFOLOGIA DOS SISTEMAS PBT/PCL E PC/PCL

Data de defesa: 02 de maio de 2019.

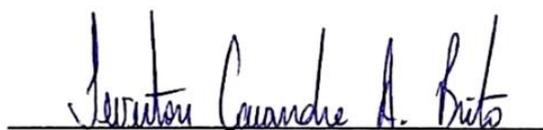
Período: 2018.2

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora:



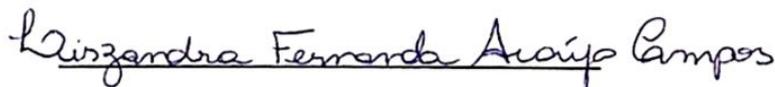
Prof. Dr^a. Renate Maria Ramos Wellen

DEMAT/CT/UFPB



Prof. Dr. Ieverton Caiandre Andrade Brito

DEMAT/CT/UFPB



Prof. Dr^a. Lizandra Fernanda Araujo Campos

DEMAT/CT/UFPB

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, o Rei do meu coração, pelo seu amor e cuidado incondicionais. Ele que em sua infinita bondade e misericórdia me conduziu em cada passo, me fortalecendo, me enchendo de paz e perseverança para que eu não desistisse diante de todas as adversidades neste caminho de graduação. Não sou merecedora, mas a graça dele me alcançou e não há palavras que possam expressar a minha gratidão.

Aos meus pais, Braz e Elzenir, os meus maiores exemplos, obrigada por todo esforço que fizeram para que eu chegasse até aqui. Aos meus irmãos Bruna e Jonas, e ao meu cunhado Ramon. Sem dúvidas os meus maiores incentivadores e apoiadores. À tia Divina, que também é mãe, sempre presente, cuidando de mim de maneira tão especial.

A toda família Oliveira e Almeida, em especial aos meus avós, Jonas, Esmeraldina, Raimundo e Elza, é um privilégio ser neta de vocês, obrigada por sempre orarem por mim.

Ao meu namorado Renato Felipe, amigo e companheiro excepcional. Cujas presença foi fundamental na conclusão dessa etapa.

À prezada Prof^ª. Dr^ª. Renate Wellen, que me orientou ao longo deste trabalho. Obrigada por sua disponibilidade em me orientar, por toda a ajuda nesses meses e por todos os conhecimentos que me transmitiu.

Aos técnicos do DEMAT pelas análises: André, Joelma, Larissa, Lucas e Meyson. E à Ananda e Ingrid, que me ajudaram com os gráficos de DSC e TG. Sou grata por toda a ajuda!

Aos meus queridos amigos e amigas que me acompanharam até hoje.

E a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

O policarbonato (PC) é um termoplástico amorfo muito utilizado por possuir propriedades excelentes, como alta transparência e boa estabilidade dimensional. No entanto, esse polímero tem algumas propriedades que limitam seu uso em muitas aplicações, como a sensibilidade ao entalhe, que pode ser solucionada por meio da mistura do PC com um ou mais polímeros que apresentem boa ação plastificante. Por sua vez, o Poli(butileno tereftalato), PBT, é um poliéster termoplástico semicristalino que possui uma boa estabilidade térmica, excelentes propriedades de processamento e rápida taxa de cristalização. De mesmo modo, algumas de suas propriedades indesejadas podem ser significativamente melhoradas através da sua mistura com outros polímeros. A vista disso, foi realizada as misturas destes com a Poli(ϵ -caprolactona) (PCL), este polímero possui regularidade em sua estrutura molecular tornando-se altamente cristalizável e essas entidades cristalinas reforçam o material, melhorando suas propriedades mecânicas. Sendo assim, o objetivo geral desse trabalho é produzir blendas de PBT/PCL e PC/PCL, buscando avaliar a cristalização, observar a morfologia e estudar a tenacificação das mesmas. As blendas foram preparadas num misturador interno de laboratório Haake Rheomix 600. As morfologias e o comportamento de fratura foram investigados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através dessa técnica também foi possível analisar o efeito da tenacificação da PCL quando adicionada às blendas com PBT. Para o sistema PBT/PCL, estudou-se o comportamento de fusão e cristalização por meio da calorimetria exploratória diferencial (DSC), e a sua estabilidade térmica foi avaliada por meio da Termogravimetria (TG). Não foi observada degradação no processamento das blendas, e estas apresentaram positiva compatibilidade. Verificou-se que a tenacificação do PC pode ser atingida com adição de PCL, enquanto que a cristalinidade e, portanto as propriedades das blendas PBT/PCL podem ser controladas pelas taxas de aquecimento/resfriamento como também pela adição da PCL.

Palavras-chave: Blendas poliméricas, PBT/PC, PC/PCL, Tenacificação, Morfologia e Propriedades Térmicas.

ABSTRACT

Polycarbonate (PC) is an amorphous thermoplastic very known for its excellent properties, such as high transparency and good dimensional stability. However, it has some drawbacks which limit its use in several applications, such as notch sensitivity; these can be solved by mixing PC with polymers which have a higher plasticizer action. Polybutylene Terephthalate (PBT), is a semi-crystalline polymer that has good thermal stability, excellent processing properties and fast crystallization rate. Also, some of its undesired properties can be improved by mixing with other polymers. Therefore, in this work, blends of these polymers with poly(ϵ -caprolactone) (PCL), which has macromolecular regularity becoming highly crystallizable and thus improving its mechanical properties. Based on above mentioned, the objective of this work was producing PBT/PCL and PC/PCL blends, evaluating crystallization, observing the morphology and studying their toughening. The blends were prepared in an internal Haake Rheomix 600 laboratory mixer. The morphologies and fracture behavior were investigated by scanning electron microscopy (SEM), through this technique it was also possible to analyze the effect of PCL toughening when added to PC. For PBT/PCL system, the melting and crystallization phase transitions were studied by differential scanning calorimetry (DSC), and its thermal stability was evaluated by Thermogravimetry (TG). No degradation signs were verified during blends processing, and these presented positive compatibility. It has been found that PC toughening can be achieved upon PCL addition, while the crystallinity and properties of PBT/PCL blends can be controlled by the heating/cooling rates as well as through PCL addition.

Keywords: Polymer blends, PBT/PC, PC/PCL, Toughening, Morphology and Thermal properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do PBT	18
Figura 2 - Comportamento das T_g para vários tipos de blendas poliméricas. Fonte: SADI, et al. (2010).....	26
Figura 3 - Curva de DSC típica de PBT no aquecimento/resfriamento/reaquecimento a 10 °C/min (picos exotérmicos para cima).	30
Figura 4 – Curvas de torque em função do tempo para o sistema PBT/PCL.....	32
Figura 5 – Curva de temperatura em função do tempo para o sistema PBT/PCL.....	32
Figura 6 - Curvas de torque em função do tempo para o sistema PC/PCL.....	33
Figura 7 - Curvas de temperatura em função do tempo para o sistema PC/PCL	33
Figura 8 – Micrografias de MEV para 100 PBT.	34
Figura 9 - Micrografias de MEV para 100 PC.	35
Figura 10 - Micrografias de MEV para 100 PCL.	35
Figura 11 - Micrografias de MEV para o sistema PBT/PCL. Esquerda: 90PBT10PCL e Direita: 97PBT3PCL.	36
Figura 12 - Micrografias de MEV para o sistema PC/PCL. Esquerda: 90PC10PCL e Direita: 97PC3PCL.	36
Figura 13 – Curvas de DSC durante o primeiro ciclo de aquecimento para 95PBT5PCL.	37
Figura 14 – Curvas de DSC durante o primeiro ciclo de aquecimento, evidenciando a fusão da PCL.....	38
Figura 15 - Curvas de DSC durante o primeiro ciclo de aquecimento, evidenciando a cristalização a frio e a primeira fusão do PBT.....	38
Figura 16 - Fusão relativa adquirida durante o primeiro ciclo de aquecimento, Esquerda: Fusão do PBT e Direita: Fusão da PCL.....	39
Figura 17 - Taxa de fusão, C, adquirida durante o primeiro ciclo de aquecimento. Esquerda: Fusão do PBT e Direita: Fusão do PCL	39
Figura 18 – Curvas de DSC durante o ciclo de resfriamento, mostrando a cristalização a partir do fundido. Esquerda: Evidenciando a taxa de aquecimento; Direita: Evidenciando a composição.	41
Figura 19 – Cristalinidade relativa (Esquerda) e taxa de cristalização (Direita), adquiridas durante o ciclo de resfriamento.	41

Figura 20 – Curvas de DSC adquiridas durante o segundo ciclo de aquecimento. Evidenciando a segunda fusão da PCL, a segunda e terceira fusões do PBT (Inferior).	43
Figura 21 – Curvas de DSC adquiridos durante o segundo ciclo de aquecimento, mostrando a segunda e terceira fusões do PBT em relação à composição das blendas.	44
Figura 22 – Curvas de TG obtidas a partir das misturas de PBT/PCL nas taxas de aquecimento investigadas.	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
ΔH_c	Calor latente de cristalização
ΔH_m	Calor latente de fusão
PC	Policarbonato
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)
PBT	Poli (butileno tereftalato)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Φ	Taxa de aquecimento
T_m	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
$T_{0.01\%}$	Temperatura na qual 0.01% do material está cristalizado/fundido (início do evento)
$T_{50\%}$	Temperatura na qual 50% do material está cristalizado/fundido
$T_{99.9}$	Temperatura na qual 99.9% do material está cristalizado/fundido (final do evento)
T_{mp}	Temperatura de pico da fusão
T_c	Temperatura de pico da cristalização
c_{max}	Taxa de cristalização/fusão máxima
$\tau_{1/2}$	Tempo necessário para que 50% do material seja cristalizado/fundido
ΔX_c	Variação da cristalinidade durante o evento (estimado a partir dos calores latentes assumidos para PBT e PCL $\Delta H_m^o = 140 - 145 \text{ Jg}^{-1}$) ¹

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	15
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1. Polibutileno tereftalato (PBT).....	17
3.2. Policarbonato (PC).....	19
3.3. Poli (ϵ -caprolactona) (PCL)	20
3.4. Blendas Poliméricas.....	22
3.4.1. Blenda PBT/PCL.....	26
3.4.2. Blenda PC/PCL	27
4. METODOLOGIA	28
4.1. Materiais	28
4.2. Preparação das misturas.....	28
4.3. Caracterizações	29
4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
4.3.2. Termogravimetria (TG).....	29
4.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1. Reometria de Torque	31
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	37
5.4. Termogravimetria (TG)	44
6. CONCLUSÕES	46
REFERÊNCIAS	47
ANEXOS	51
ANEXO 1: Curvas e tabelas com informações das curvas de DSC do PBT e das blendas PBT/PCL.....	52
ANEXO 2 - Tabelas obtidas a partir das curvas de Termogravimetria (TG)	79

1. INTRODUÇÃO

A busca por materiais com propriedades cada vez mais específicas ocorre devido à procura incessante do ser humano por novas alternativas tecnológicas que lhe permitam maior conforto e prazer, bem como a contínua necessidade de ampliação do conhecimento. Nesse cenário, a ciência dos materiais ganha importância no processo de produção de novos materiais e na modificação de materiais já existentes com o objetivo de adequá-los às novas aplicações (WELLEN, 2007).

Atualmente, os polímeros vêm substituindo gradativamente os materiais convencionais em quase todos os setores da economia, não só devido a seu baixo custo, mas também em virtude do aprimoramento de sua funcionalidade. Além do aspecto visual comercialmente interessante, as suas propriedades fazem deles tecnologicamente atraentes e dentre estas propriedades destaca-se a durabilidade dos materiais poliméricos. No entanto, é esta mesma propriedade que gera discussões acerca de seus impactos sobre o meio ambiente, uma vez que, grande parte dos polímeros convencionais é resistente a ataques químicos e biológicos, o que faz com que a decomposição destes materiais leve mais de uma centena de anos para acontecer. Sendo assim, um sério problema surge em paralelo ao crescente uso dos polímeros no mercado: a enorme quantidade de resíduos produzidos nas comunidades sociais, principalmente nos grandes centros urbanos. Conscientes dessa realidade a comunidade científica vem buscando alternativas *saudáveis* ao meio ambiente, como é o caso do uso de polímeros biodegradáveis (SADI, 2010).

O método de misturar dois ou mais polímeros, gerando blendas, foi identificado como o método mais versátil e econômico para produzir novos materiais poliméricos multifásicos capazes de satisfazer as demandas complexas de desempenho (HARRATS et al., 2006). É uma alternativa para obtenção de materiais poliméricos com propriedades que, em geral, não são encontradas em um único polímero (OLIVEIRA, 2009). Segundo a IUPAC uma blenda polimérica é uma mistura macroscopicamente homogênea de duas ou mais espécies diferentes de polímeros e será um sistema monofásico se os seus componentes forem miscíveis, esta miscibilidade também é definida pela IUPAC como a capacidade de uma mistura formar uma única fase em certas faixas de temperatura, pressão e composição (DE PAOLI, 2008). No caso das blendas de polímeros imiscíveis, é possível que estas apresentem propriedades inadequadas, as quais são resultado da fraca interação entre os segmentos

moleculares dos seus componentes, e em sua maioria, exibe alta tensão interfacial, morfologia instável e grosseira das fases durante o processamento (OLIVEIRA, 2015).

Em relação ao aspecto econômico, a fabricação de blendas é um processo mais barato que a produção ou síntese de novos polímeros. Já no aspecto técnico, essas misturas possuem propriedades que representam o sinergismo entre seus diferentes componentes, resultando em um material extremamente versátil com uma série de aplicações (SADI, 2010). Além disso, permite obter sistemas de polímeros de alto desempenho, conseguindo-se combinações úteis misturando os materiais em um único produto. Geralmente, polímeros com alta temperatura de transição vítrea e com característica de transparência são atrativos para a engenharia de polímeros industriais em consequência dos fortes benefícios econômicos que advém de suas aplicações utilitárias (WANG *et al.*, 2016).

O policarbonato (PC) é um termoplástico amorfo amplamente utilizado por possuir propriedades excelentes, como alta transparência, estabilidade dimensional, resistência ao impacto, alta temperatura de distorção de calor e ser retardante à chama e a temperaturas de serviço muito amplas. No entanto, algumas características do PC, como a sensibilidade ao entalhe, limitam seu uso em muitas aplicações. Além destes, o PC tem uma alta viscosidade de fusão e é difícil de fabricar (NANJEGOWDA *et al.*, 2013). No entanto, estudos apontam que as suas propriedades mecânicas melhoram à medida que a massa molar também aumenta, por isso, para produzir policarbonatos com características especiais torna-se necessário o uso de modificantes que melhorem suas propriedades. Como característica desse polímero, tem-se que a sua dureza e resistência ao impacto são consideravelmente mais altas que as dos outros termoplásticos amorfos, apesar de ser um material duro e rígido, em temperaturas inferiores a - 10°C a sua fratura muda de dúctil para frágil, sendo aconselhável a mistura com outros polímeros. A respeito da sua degradação, tem início entre 320 e 340 °C e a sua temperatura de amolecimento está situada entre 225 e 240°C. (BERGAMINI, 2015).

O poli(tereftalato de butileno) (PBT) é um poliéster termoplástico semicristalino, com uma ampla faixa de propriedades, tais como, resistência química, propriedades elétricas estáveis, rigidez, resistência mecânica, além de possuir baixo coeficiente de atrito e alta resistência à abrasão, o que favorece a sua utilização na indústria automotiva, eletroeletrônica, entre outros (HARATA; WIEBECK, 2003). Devido a essas características, o mercado de PBT está crescendo rapidamente. No entanto, este polímero puro apresenta alta rigidez - comportamento frágil - com baixa resistência à tração e ao impacto, por isso, é necessário

melhorar a resistência/impacto, a fim de ampliar o campo de aplicação e a relação custo/benefício. A mistura dele com um ou mais polímeros provou ser uma maneira útil de superar algumas destas desvantagens sem comprometer significativamente suas vantagens (Lin *et al.*, 2015).

A poli(ϵ -caprolactona) (PCL) foi estudada devido à sua capacidade de formar blendas e copolímeros compatíveis com uma vasta gama de outros polímeros comerciais miscíveis (RUDNICK, 2008). É um poliéster altamente hidrofóbico, biodegradável e semicristalino com um grau de cristalinidade em torno de 50% (COULEMBIER, *et al.*, 2006). Devido à sua grande miscibilidade ou compatibilidade mecânica com outros tipos de polímeros, é capaz de formar blendas com diversos polímeros, além de ser solúvel em vários solventes orgânicos (ALVES, 2008). E por isso, tem sido utilizada como forma de melhorar as propriedades mecânicas, processabilidade e permeabilidade dos materiais, expandindo as suas aplicações. Além do mais, foi reconhecida como um material biodegradável e não tóxico. Como desvantagem da PCL, pode-se citar o seu baixo ponto de fusão, contudo, isto pode ser superado misturando-a com outros polímeros ou por processos de reticulação de radiação, resultando em propriedades aprimoradas para uma ampla gama de aplicações (RUDNICK, 2008). No presente trabalho foi proposta a produção de sistemas de blendas com a adição da Poli(ϵ -caprolactona) (PCL), um polímero biodegradável de fonte sintética.

A blenda PBT/PCL foi investigada anteriormente a respeito da sua miscibilidade, propriedades térmicas e mecânicas (DI LORENZO, *et al.*, 2007), como também foi estudado a influência da massa molecular da PCL na fusão e no comportamento de cristalização do PBT (RIGHETTI MC, *et al.*, 2007). Relativamente poucos estudos foram desenvolvidos quanto à blenda de PC/PCL. (BALSAMO, 2001; DEZHU, 1995) avaliaram sua miscibilidade, homogeneidade, e a ação da PCL como agente plastificante do sistema.

Haja vista que há pouca referência na literatura sobre esses temas, foi sugerido neste trabalho analisar a blenda PBT/PCL visando responder as seguintes questões norteadoras da pesquisa: Qual o efeito da adição de PCL no fenômeno da cristalização e no comportamento de fusão do PBT? E qual o efeito da adição de PCL na tenacificação do PC? Espera-se que, para este sistema PBT/PCL, o PBT contribua para o aumento da resistência mecânica, da estabilidade térmica, enquanto que o PCL contribua para o aumento da resistência ao impacto, tenacidade e biodegradabilidade. No caso do sistema PC/PCL espera-se que o PCL seja um agente plastificante macromolecular eficaz.

2. OBJETIVOS

Nesse trabalho, o objetivo geral é produzir blendas de PBT/PCL e PC/PCL, buscando avaliar a cristalização, observar a morfologia e estudar a tenacificação das mesmas. Este trabalho possui como objetivos específicos:

- Analisar o comportamento de fusão e cristalização das blendas PBT/PCL através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Investigando o efeito da adição da PCL nessas mudanças de fase. Com este intuito foram feitas misturas de PBT/PCL nas composições 90/10, 95/05 e 97/03, empregando taxas de aquecimento/resfriamento de 5, 10, 15, 20 e 25°C/min;
- Analisar a morfologia e o comportamento de fratura das blendas PC/PCL, com este intuito foram feitas misturas de PC/PCL nas composições 90/10, 95/05 e 97/03;
- Avaliar a estabilidade térmica da blenda PBT/PCL por Termogravimetria (TG) em ambiente inerte, empregando taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min;
- Investigar a microestrutura e morfologia das composições com os polímeros puros e das blendas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Observar o efeito de tenacificação da PCL quando adicionada às blendas, através da análise da sua microestrutura por MEV.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O homem, ao longo do tempo, tem retirado da natureza os elementos essenciais à sua existência, bem como inúmeros outros produtos que são utilizados para seu conforto e para a melhoria de sua qualidade de vida. Dessa forma, a natureza vem sendo explorada em nome do bem estar do ser humano, quando se percebeu a riqueza em matérias primas que apresentava e que vários produtos por ela disponibilizados podem ser sintetizados, na maioria das vezes. Nesse contexto de busca por novos materiais, o uso de polímeros tem se tornado cada vez mais frequente. Os polímeros estão presentes em quase a totalidade dos utensílios de uso cotidiano, desde garrafas de refrigerantes, sacos de supermercados, tubos de encanamento, recipientes de poliestireno expandido, revestimentos de painéis, tinta para parede, escova de dente, tapetes, cobertores, pneus, entre outros (PANTANO *et al.*, 2002)

Alguns dos materiais que mais utilizamos provêm de recursos não renováveis, incluindo alguns metais e a maioria dos polímeros cuja matéria-prima principal é o petróleo. Esses recursos não renováveis vão se tornando cada vez mais escassos, exigindo: A descoberta de reservas adicionais, o desenvolvimento de novos materiais que possuam propriedades que apresentem um impacto ambiental menos adverso, a intensificação dos esforços de reciclagem e o desenvolvimento de novas tecnologias de reciclagem. Visando os aspectos econômicos e ecológicos, torna-se cada vez mais importante considerar o ciclo de vida completo dos materiais, levando em consideração o processo global de fabricação (CALLISTER, 2018).

Por ação dos problemas gerados pelo lixo plástico, muito se tem investido na biodegradabilidade dos polímeros por meio de ligeiras modificações de suas estruturas, justamente com o intuito de sanar esses problemas ambientais e atender às exigências do mercado. Um polímero é dito biodegradável se todos seus componentes orgânicos sofrem uma biodegradação total (MEI, L.H.I. 2006), (PELLICANO, 2008).

Para melhor gerenciamento dos problemas decorrentes da poluição ambiental gerada pelos resíduos plásticos, são propostas três soluções: reciclagem, incineração e uso de polímeros biodegradáveis. Dentre essas alternativas, os polímeros biodegradáveis têm alcançado uma posição de destaque. Dessa maneira, as pesquisas em torno desses materiais também têm adquirido fundamental importância. Além do aspecto ambiental, o esgotamento da principal fonte de matéria-prima para os polímeros sintéticos – o petróleo – implica em se acelerar a busca por alternativas viáveis (ROSA; FILHO, 2003).

Neste cenário, destacam-se os poliésteres termoplásticos que, são polímeros que possuem grupos funcionais ésteres em suas estruturas e são facilmente atacadas por fungos através de hidrólise e sendo assim apresentam certa biodegradabilidade (PANTANO *et al.*, 2002). Devido a sua estrutura regular e compacta, possuem excelentes propriedades mecânicas, especialmente quanto à dureza, baixo coeficiente de atrito, rigidez, tenacidade e resistência à fluência. A rigidez da sua cadeia polimérica com a presença do anel benzênico e o alto grau de cristalinidade são responsáveis pela elevada resistência térmica dos poliésteres, tal como o polibuteno tereftalato (PBT) (COELHO, 2002).

A produção comercial de termoplásticos teve início na década de 30. Nas décadas posteriores a partir da evolução dos processos de polimerização e dos sistemas de catálise foi possível o desenvolvimento de uma série enorme de novos polímeros comercialmente

disponíveis. Mostrou-se também que seria tecnologicamente e economicamente vantajoso o desenvolvimento de técnicas para modificar polímeros já existentes, como a fabricação de blendas poliméricas (OLIVEIRA, 2014).

3.1. Polibutileno tereftalato (PBT)

O mercado do PBT vem se expandindo rapidamente, em consequência de suas excelentes características e propriedades como alta regularidade estrutural, elevada tendência à cristalização, boa resistência mecânica, térmica e química, além de boa estabilidade dimensional. Em contrapartida, como visto, este polímero puro apresenta baixa resistência à tração e ao impacto, sendo necessária a melhoria dessa propriedade a fim de ampliar o campo de aplicação e a relação custo/benefício do mesmo (CANEVALORO, 2004). Como também, ele exibe elevado módulo elástico, alta resistência à tração e alta temperatura de fusão cristalina (DUPONT, 2004). Este polímero ainda apresenta baixa absorção de água e bom isolamento elétrico, como é esperado dos materiais com estruturas hidrocarbônicas. É muito utilizado em peças para automóveis como: Calotas, cinzeiros, grades, palhetas dos limpadores de para-brisa, para-lama, relés, entre outros (HEMAIS, 2003), sendo um dos poliésteres termoplásticos mais importantes para o setor de plásticos juntamente com o poli (tereftalato de etileno), PET. Pode ser também aplicado na indústria eletrônica, de telecomunicação, eletrodomésticos e pode ser empregado na fabricação de peças de precisão. (HARADA; WIEBECK, 2003).

Esse polímero apresenta composição química da unidade estrutural repetitiva $C_{10}H_8O_4$, como observada na fórmula estrutural apresentada na Figura 1 (BRAZ, 2016). Quando comparado a outro poliéster termoplástico, como o PET, este polímero é mais flexível e menos polar devido à longa sequência de grupos metílenos na cadeia da unidade repetidora. Estes fatores conferem ao PBT valores de temperatura de fusão (T_m) igual a 224 °C, de transição vítrea (T_g) entre 22 e 43 °C, e sendo assim, possui menores temperaturas de processamento e de distorção ao calor. Dispõe ainda de boa estabilidade aos hidrocarbonetos alifáticos, como os álcoois e éteres, é resistente aos éteres de baixa massa molar, às cetonas e aos hidrocarbonetos parcialmente halogenados. Alguns fenóis complexos, como o-clorofenol, dissolvem o PBT (NUNES; SANTOS, 2015)

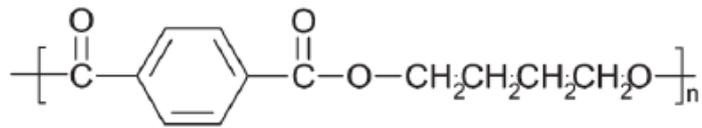


Figura 1 - Fórmula estrutural do PBT

O PBT sendo um polímero termoplástico de engenharia, pode ser reciclado mecanicamente, ou seja, pode ser moído e retornar novamente à máquina injetora ou extrusora. Algumas empresas evitam reciclar o PBT, porque ele sofre significativa queda nas propriedades mecânicas. Esse problema acontece porque esse material é um poliéster e absorve umidade. Além disso, se não for efetuada a secagem antes do processamento haverá hidrólise, ou seja, as moléculas de água ligadas à estrutura do PBT irão provocar a quebra das ligações primárias das macromoléculas (NUNES; SANTOS, 2015).

Como desvantagens, este polímero puro tem baixa resistência ao impacto entalhado, por isso, é necessário melhorar significativamente esta resistência, a fim de atender os requisitos de campo. Misturar dois ou mais polímeros provou ser uma maneira útil de superar algumas destas desvantagens sem comprometer significativamente suas vantagens (LIN *et al.*, 2015). A adição de plastificante promove aumento na tenacidade através da redução da T_g do polímero e do aumento da ductilidade, ou da transição de comportamento frágil para dúctil (CANEVALORO, 2006). Alterar a tenacidade de um polímero também promove alterações em outras propriedades como a estrutura da fração cristalina e grau de cristalinidade (SILVEIRA, 2015).

Outra forma de aumentar a baixa resistência ao impacto de corpos de prova não entalhados é através da substituição de parte do ácido tereftálico por ácidos dicarboxílicos de cadeia longa por meio da introdução de copolímeros baseados em PBT, melhorando as propriedades do homopolímero (NUNES; SANTOS, 2015).

3.2. Policarbonato (PC)

Por sua vez, o policarbonato é um termoplástico amorfo que possui excelente combinação de propriedades, como boa processabilidade, baixa densidade, alta transparência e boa resistência. O PC transparente tem sido usado em várias aplicações industriais, como painéis de tela plana para dispositivos eletrônicos portáteis, lentes de óculos, discos compactos e janelas de segurança (CHARITIDIS, et al., 2004). São poliésteres lineares, derivados da reação do ácido carbônico com compostos di-hidroxilados aromáticos ou alifáticos, que recebem a denominação de policarbonatos em razão da presença dos grupos carbonatos. Este termoplástico tem se tornado muito conhecido por ser transparente como o vidro e resistente como o aço (HARADA; WIEBECK, 2003). Pertence à classe dos poliésteres, com composição química $C_{16}H_{14}O_3$ da unidade estrutural repetitiva (BRAZ, 2016). Por possuir módulo de elasticidade elevado, mesmo a altas temperaturas (NANJEGOWDA *et al.*, 2013), os policarbonatos tornam possíveis a substituição dos materiais tradicionais, como consequência das excelentes propriedades que apresentam, juntamente com seu peso reduzido, facilidade de fabricação, processamento, eliminação de tratamento anticorrosivo, menor custo de fabricação e custos reduzidos de acabamento (HEMAIS, 2003).

O PC é ainda auto-extinguível, possui boa estabilidade dimensional, é resistente a sais e oxidação, mas suscetível à abrasão, fissuras por tensão e a ataques com solventes, ácido e alcalino. A sua T_g é $149^\circ C$, mas a transição dúctil-frágil é $0 - 10^\circ C$ (UTRACKI, 2003). Os grupos carbonatos são extremamente sensíveis à hidrólise e isto pode provocar a sua degradação, causando redução da massa molar e consequente queda da resistência ao impacto e outras propriedades (HARADA; WIEBECK, 2003). Possuem amplas aplicações que vão de para-brisas de aviões, máscaras astronáuticas, vidros arquitetônicos, aparelhos e instrumentos médicos (WANG *et al.*, 2016). O que justifica seu amplo emprego na indústria é justamente a sua alta resistência ao calor, alta transparência e baixa inflamabilidade (BERGAMINI, 2015).

Apesar de suas boas propriedades físicas e ópticas, este polímero tem aplicações limitadas devido às suas características de resistência a riscos e abrasão. Além destes, possui alta viscosidade de no estado amolecido, e é de difícil fabricação. Essas desvantagens podem ser superadas misturando o PC com outros polímeros, sendo modificado e adaptado de várias maneiras, expandindo suas aplicações. Espera-se que com essas misturas, haja um aumento na

tenacidade e uma redução na viscosidade do material fundido, minimizando as dificuldades de processamento e reduzindo a sua sensibilidade ao entalhe (WANG *et al.*, 2016). O PC requer atenção graças às tensões residuais do processo de fabricação que ocorrem devido à alta viscosidade do polímero e da alta temperatura de processamento (NANJEGOWDA *et al.*, 2013).

A degradação térmica do PC inicia-se entre 320 e 340°C e sua temperatura de amolecimento está situada entre 225 a 240°C. Este polímero exibe um comportamento favorável tanto na reciclagem mecânica quanto na química. Apresenta baixa resistência química para algumas aplicações automotivas como peças em contato direto com óleo ou gasolina. É solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, clorados e substâncias fortemente alcalinas, sensível à hidrólise, e, quando submetido permanentemente ao contato com água, em temperaturas elevadas, sofre degradação em decorrência da perda de massa molar (BERGAMINI, 2015). Durante sua produção, o policarbonato tende a absorver umidade da atmosfera, e como descrito anteriormente, os carbonatos são sensíveis à hidrólise que pode provocar a degradação. Assim, os grânulos devem ser sempre secos antes do processamento. São aplicados em segmentos industriais, tais como, construção civil e equipamentos de segurança, computadores, iluminação e automobilística (HARADA; WIEBECK, 2003).

3.3. Poli (ϵ -caprolactona) (PCL)

A PCL é um termoplástico biodegradável elaborado a partir de derivados do petróleo. Compõe-se de uma sequência de unidades de metileno, entre os que se formam grupos éster. A regularidade em sua estrutura molecular torna a PCL altamente cristalizável e as entidades cristalinas reforçam o material e aumentam suas propriedades mecânicas, é um polímero com baixa temperatura de transição vítrea, em torno de -60 °C, é frequentemente adicionada a polímeros de alta temperatura de transição vítrea, a fim de torná-los mais flexíveis e reduzir a fragilidade; tais substâncias. É interessante que estes polímeros apresentam miscibilidade, favorecendo as interações químicas e aperfeiçoando as propriedades, nestes casos a PCL tende a atuar como efetivo agente plastificante (EASTMOND, 2000).

Além disto, a PCL é um polímero sintético, de cadeia linear, pertencente aos poliésteres alifáticos, com fusão a uma temperatura de 60°C. É flexível, tenaz e tem um grau

de cristalinidade de 50% (CANEVAROLO, 2006). Este polímero foi investigado em virtude também de suas características biodegradáveis, sendo um poliéster altamente hidrofóbico e semicristalino, possuindo um grau de cristalinidade em torno de 50% (COULEMBIER, *et al.*, 2006). Devido à sua grande miscibilidade ou compatibilidade mecânica com outros tipos de polímeros, é capaz de formar blendas com diversos polímeros, além de ser solúvel em vários solventes orgânicos (ALVES, 2008). Tais blendas têm sido amplamente pesquisadas, tanto no que diz respeito à produção destas com propriedades físicas ou mecânicas melhoradas, como a plastificação de polímeros rígidos com um plastificante polimérico que não irá lixiviar do seu substrato (EASTMOND, 2000). A principal desvantagem da PCL é seu baixo ponto de fusão, que pode ser superado misturando-o com outros polímeros ou por processos de reticulação de radiação, resultando em propriedades aprimoradas para uma ampla gama de aplicações (RUDNICK, 2008).

A poli (ϵ -caprolactona) é formada pela polimerização por adição de anel da ϵ -caprolactona, normalmente iniciada por um álcool ou diol na presença ou ausência de um catalisador. O polímero tem uma estrutura regular e é cristalizável, tanto no estado puro como em misturas. A cristalização da PCL e a sua morfologia resultante no estado cristalino estão de acordo com padrões clássicos de cristalização do polímero. Tem uma temperatura de transição vítrea muito baixa, e normalmente é misturada com polímeros de temperatura transição vítrea superior em sistemas miscíveis, portanto age como plastificante, reduzindo a T_g de outro componente. É importante notar que a PCL é um plastificante polimérico útil, que não é volátil e, portanto, não é suscetível à evaporação lenta (EASTMOND, 2000).

A PCL é muito utilizada na medicina, em sistemas de liberação controlada de medicamentos, suturas, talas ortopédicas e em implantes, devido à sua biocompatibilidade. No cotidiano, ele é utilizado em revestimentos superficiais, adesivos, indústria automível (componentes da suspensão), indústria de calçado, impressões dentárias e sacos biodegradáveis. Devido à sua baixa T_g e flexibilidade da cadeia, a PCL tem sido usada como plastificante polimérico (AMORIM, 2011). Por não possuir preço competitivo, em relação aos polímeros convencionais, uma opção eficaz é a produção em forma de blendas de PCL com polímeros de baixo custo (MEIER, 2004).

O estudo da degradação térmica da PCL indica que o início de degradação se dá em torno de 320°C (AOYAGIA, 2002). Como a sua temperatura de degradação térmica é muito

superior à sua temperatura de fusão, não há problemas de degradação durante seu processamento (ALVES, 2008).

3.4. Blendas Poliméricas

O desenvolvimento de blendas poliméricas consistindo da mistura de dois ou mais componentes apresenta-se como uma tecnologia alternativa para a produção de uma variedade de sistemas poliméricos, pois permite a combinação das propriedades de cada componente da mistura em materiais poliméricos com características próprias não encontradas em um único polímero, sendo um método atrativo para se adquirir novos materiais e atender as novas aplicações no mercado (PAUL, 1978). Além disto, esta técnica favorece inovações tecnológicas como alternativa de sanar limitações apresentadas por esses polímeros quando usados individualmente (CANEVAROLO JR, 2006).

Podem-se citar os seguintes benefícios relacionados a blendas: Fornece materiais com um conjunto completo de propriedades desejadas pelo menor preço; Expande o desempenho de resinas de engenharia; Melhora propriedades específicas, como resistência ao impacto ou resistência a solventes; Fornece os meios para a reciclagem de resíduos plásticos industriais e/ou municipais. A mistura também beneficia o fabricante, oferecendo: Melhor processabilidade, uniformidade do produto e redução de desperdício; Mudanças rápidas de formulação; Flexibilidade de planta e alta produtividade; Redução do número de notas que precisam ser fabricadas e armazenadas; Reciclagem inerente, entre outros (UTRACKI, 1990).

A substituição da reciclagem de polímeros puros por blendas descartadas é interessante economicamente; já que a reciclagem gera quebra das cadeias do polímero puro, prejudicando suas propriedades. A mistura de dois ou mais polímeros descartáveis pode resultar em um material de baixíssimo custo e com propriedades atraentes, como também se torna uma alternativa inteligente para o aproveitamento do lixo (HARADA, WIEBECK, 2003). Essa mistura pode acontecer de forma física e/ou mecânica, sem que haja um grau elevado de ligações químicas entre seus componentes. Para ser chamada de blenda, o segundo componente deve estar presente em pelo menos 2% em massa da composição total da mistura. Contudo, apenas o processo de mistura dos polímeros e/ou copolímeros não garante a formação de uma blenda com as propriedades desejadas, o que determina as propriedades

finais da blenda é a miscibilidade ou grau de interação entre os componentes aliada a fatores como morfologia e adesão interfacial entre as fases (PAUL, 1978)

Há duas formas de se obter estas misturas: Em um misturador, no qual a temperatura de trabalho é suficientemente alta para fundir ou amolecer os componentes poliméricos sem causá-los degradação; ou dissolvendo os polímeros em um solvente comum aos componentes e deixando que o solvente evapore posteriormente (HARADA; WIEBECK, 2003).

A respeito da sua morfologia, irá depender de vários fatores, tais como, temperatura de processamento, cinética do processo de mistura, viscosidade, presença de aditivos, dentre outros (AKCELRUD, 2007). Como também dependerá da concentração da mistura. Em baixa concentração de qualquer um dos componentes, a fase dispersa forma gotas quase esféricas e, em seguida, em carga mais alta, formam-se cilindros, fibras e folhas. Assim, pode-se classificar a morfologia em dispersa em ambas as extremidades da escala de concentração e co-contínua na faixa intermediária (UTRACKI, 1990). Quando se tem quantidades aproximadamente iguais dos componentes da blenda é possível ocorrer um estado morfológico co-contínuo no qual não é possível observar uma única fase dispersa isolada, já que ambos componentes encontram-se mutuamente dispersos. (LAURINDO, 2012).

Em uma blenda polimérica, a morfologia indica o tamanho, a forma e a distribuição espacial de um componente em relação a outro na mistura. Como está bem estabelecido que a maioria das propriedades mecânicas, ópticas, reológicas, dielétricas e propriedades de barreira das blendas são fortemente influenciadas pela estrutura da fase, o estudo do controle dessa morfologia surgiu como área de interesse contínuo para os cientistas de materiais poliméricos nas últimas décadas (HARRATS et al., 2006).

De acordo com PAOLI (2008) é possível classificar as blendas em: completamente miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis. Como a miscibilidade está fortemente ligada à interação entre os seus componentes, ela também está relacionada com a interação ou não dos processos de degradação destes componentes. No caso de uma blenda imiscível, o grau de interação química entre os seus componentes, a compatibilidade, pode ser controlada usando agentes compatibilizantes. Os compatibilizantes são moléculas de baixa massa molar ou copolímeros que auxiliam na formação de uma interface entre os componentes da blenda.

A miscibilidade pode ser comparada a solubilidade e está relacionada também ao estado termodinâmico da mistura. Quando uma blenda é miscível, um componente é solúvel no outro, e sendo assim é possível misturar os polímeros tão bem a ponto de suas cadeias

estarem em contato íntimo, gerando uma única fase com comportamento físico-químico intermediário ao comportamento de cada componente individual, não apresentando separação de fases (CANEVAROLO, 2006; LAURINDO, 2007). Blendas completamente miscíveis são aquelas nas quais há variação negativa da entalpia de mistura devido a interações intermoleculares entre os seus componentes e apresentam apenas uma transição vítrea (PAOLI 2008).

No entanto, a maioria dos polímeros é termodinamicamente imiscível, sua morfologia apresenta dispersão de gotas de um polímero em uma matriz de outro polímero, apresentando duas fases distintas. Quando a miscibilidade entre os componentes da blenda é baixa, tem-se uma alta tensão interfacial, fragilizando a estrutura da blenda. Em virtude disto, os materiais que constituem a blenda precisam apresentar certo grau de compatibilidade entre seus componentes (SOARES, 2016). Sendo assim, pode-se ter um sistema polimérico imiscível, porém, compatível.

As interações específicas que podem ser de origem física ou química são responsáveis pela miscibilidade entre polímeros por contribuírem para que o calor de mistura seja negativo. Entretanto, a maior parte dos polímeros é imiscível termodinamicamente, o que significa que o processo de mistura produz um aumento da energia livre do sistema. Os polímeros imiscíveis quando misturados formam um produto não homogêneo, que apresenta duas ou mais fases distintas, de fraca adesão entre os componentes. Em muitas aplicações este fato não representa problema, já que a miscibilidade não é uma condição desejável. Na presença de duas ou mais fases, pode-se controlar melhor as propriedades da mistura, monitorando-se a evolução da sua morfologia que, por sua vez, condiciona as propriedades das mesmas (DERMAQUETTE, 1999).

O processo de compatibilização serve para: Reduzir a tensão interfacial, gerando uma dispersão mais fina; Estabilizar a morfologia contra efeitos térmicos; Fornecer uma boa adesão entre as fases, melhorando as propriedades (UTRACKI, 1990). Segundo a IUPAC uma blenda compatível é “blenda polimérica imiscível que exibe propriedades físicas de modo macroscopicamente uniforme em toda a sua extensão”. Em termos práticos, o termo compatível é usado para designar uma blenda macroscopicamente homogênea, miscível ou não, que, após a mistura tenha atingido uma propriedade física desejável para uma determinada aplicação (PAOLI, 2008).

Compatibilizantes são espécies macromoleculares que exibem atividades interfaciais em misturas de polímeros imiscíveis. O papel do compatibilizante é atuar na interface para aumentar a adesão entre dois componentes diferentes do polímero através da redução da tensão interfacial. Uma boa adesão interfacial entre os componentes da mistura resulta em uma morfologia refinada e estabilizada, além de melhorar o material proporcionando propriedades benéficas de ambos os componentes. Misturas imiscíveis tornaram-se comercialmente bem sucedidas após serem eficientemente compatibilizadas com compatibilizantes adequados (MANJUNATHA, et al., 2013).

Nestes sistemas imiscíveis, a fase dispersa irá aglomerar, podendo formar uma morfologia grosseira, resultando em falhas como delaminação, fragilidade e baixa resistência mecânica. Estas blendas são consideradas incompatíveis, já que suas propriedades são inferiores quando comparadas com aquelas dos polímeros puros. Acredita-se que há compatibilidade entre os seus componentes, através de um efeito de aditividade para as propriedades, quando as blendas apresentam propriedades intermediárias às dos polímeros puros. Se estas blendas apresentarem propriedades superiores à dos componentes puros, existe o processo de compatibilidade devido à ocorrência de um efeito de sinergismo entre as propriedades dos materiais puros, independentemente de sua concentração na blenda (OLIVEIRA, 2014).

Alguns autores consideram estados de mistura intermediários, ou seja, sistemas com miscibilidade parcial cuja miscibilidade é restrita a uma dada faixa de composições (LAURINDO, 2007). A blenda parcialmente miscível apresenta duas temperaturas de transição vítrea, porém deslocadas para valores de temperatura intermediários entre os valores das temperaturas de transição vítrea de seus componentes na forma pura (PAOLI, 2008).

A adição de um compatibilizante contribui para a existência de uma “miscibilidade parcial” entre dois componentes imiscíveis de uma mistura (é importante frisar que esta “miscibilidade parcial” não envolve a miscibilidade termodinâmica dos polímeros, o que resultaria num material homogêneo). A “miscibilidade parcial” se traduz por uma interpenetração das moléculas de ambos os polímeros na interface e por um aumento da espessura da mesma, assim como por uma diminuição da tensão interfacial entre os dois componentes formadores da mistura (DERMAQUETTE, 1999). As principais implicações morfológicas da adição de um compatibilizante são a redução do tamanho da fase dispersa e a

redução da coalescência entre as gotas, o que causa uma estabilização na morfologia obtida (SADI, 2010).

A miscibilidade pode ser analisada através da T_g (temperatura de transição vítrea) dos compostos, como ilustrado na Figura 2. Em blendas miscíveis, há uma homogeneidade molecular e o polímero apresenta uma T_g intermediária às T_{gs} dos constituintes da blenda. Nas que são parcialmente miscíveis, apenas uma parte é dissolvida no outro componente e a blenda apresenta duas T_{gs} intermediárias e dependentes da concentração de cada fase. Nas blendas imiscíveis, há uma separação das fases dos polímeros, e como consequência, a blenda apresenta duas T_{gs} distintas, referentes a cada polímero puro (SOARES, 2016).

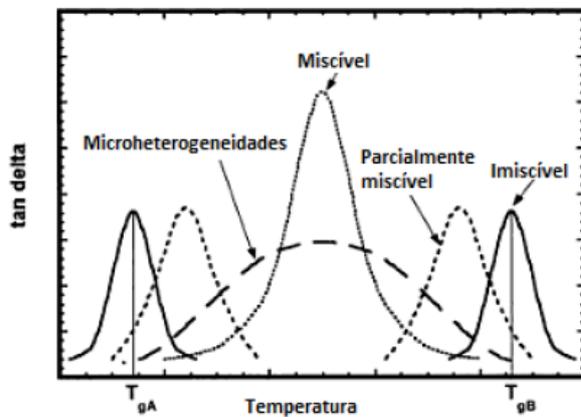


Figura 2 - Comportamento das T_g para vários tipos de blendas poliméricas. Fonte: SADI, et al. (2010).

3.4.1. Blenda PBT/PCL

DI LORENZO *et al.* (2007), investigaram as relações entre os graus de reações de troca éster e/ou a interação entre os grupos funcionais dos componentes, e as propriedades físico-químicas de blendas PBT/PCL, na dependência da massa molecular da PCL. Foram estudadas blendas de PBT/PCL obtidas sem ocorrência de reações químicas entre seus grupos funcionais. A miscibilidade entre PBT e PCL de massa molar baixa foi atribuída a interações favoráveis entre os grupos terminais – OH da PCL e os grupos éster de PBT. Verificou-se que as blendas de PBT/PCL são compatíveis, independentemente da massa molecular, exibindo propriedades melhoradas em comparação ao PBT puro.

RIGHETTI MC, *et al.* (2007), para completar o estudo sobre misturas de PBT/PCL, investigaram o efeito da massa molecular da PCL na cristalização e o comportamento de fusão do PBT. Quando polímeros cristalizáveis são misturados, as propriedades das misturas resultantes são determinadas não apenas por miscibilidade ou compatibilidade dos componentes, mas também depende, em grande parte da sua estrutura e morfologia cristalina. A adição de um segundo polímero afeta as propriedades da fase cristalina do componente cristalizável, incluindo a cristalinidade global, a morfologia do cristal, as dimensões dos cristalitos e seus agregados, bem como a interface de cristal amorfo. Daí uma compreensão completa do processo de cristalização em misturas poliméricas, são resultados de grande importância tecnológica e científica. Percebeu-se que o comportamento de fusão e cristalização das blendas são determinados pela miscibilidade e estrutura da fase do sistema, que, por sua vez, dependem da massa molar dos componentes.

3.4.2. Blenda PC/PCL

A PCL é compatível com vários polímeros e a mistura deste polímero com o PC foi realizada. Através do processo, as melhorias das propriedades térmicas e mecânicas eram esperadas (HIROTSU *et al.*, 2000). Verificou-se que a blenda PC/PCL também apresenta característica de miscibilidade (DEZHU *et al.*, 1995). Este é um exemplo de dois polímeros cristalizáveis que se misturam homoganeamente em todas as composições. Neste caso, uma transição vítrea pode ser detectada porque, após o resfriamento, a fase amorfa permanece uma mistura homogênea de ambos os polímeros. Quando a PCL é o componente principal, a baixa transição vítrea permite que o PC amoleça a uma taxa relativamente alta. De fato, a PCL atua como um plastificante macromolecular muito eficaz. Dependendo da composição e da temperatura, várias transições de fases, e estados de homogeneização podem ser atingidos. O sistema de mistura PC/PCL exibe um comportamento de solução crítica mais baixa, com uma temperatura crítica em torno de 260 °C (BALSAMO *et al.*, 2001).

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Os polímeros usados neste estudo foram o policarbonato (PC), o polibutileno tereftalato (PBT) e a poli(ϵ -caprolactona) (PCL). O PC utilizado foi o Lexan 102L, produzido pela Sabic (Bergen op Zoom/Holanda), na forma de grânulos na cor natural transparente. O PBT (Valox 195) foi fornecido pela Sabic com resistência a tração de 55,9 MPa, módulo de flexão 2,38 GPa e é encontrado na forma de pó na cor natural branco perolado. A PCL (nome comercial CAPA 6500) foi adquirida pela Perstorp Winning Formulas (Suécia) e utilizada sem qualquer tratamento adicional.

4.2. Preparação das misturas

As blendas poliméricas foram produzidas em um misturador interno HaakeRheomix 600 laboratorial equipado com rotores de alta intensidade (tipo *roller*). A temperatura da câmara foi de 250°C, velocidade de 60 rpm e tempo de mistura de 10 min. Os materiais puros foram previamente secos por 16h a 80°C em uma estufa a vácuo, exceto o PCL que foi utilizado como recebido, e a massa utilizada em cada batelada foi de 50g. Essa etapa foi realizada no Laboratório de Polímeros da UFPB.

A quantidade de cada polímero adicionado foi calculada em massa tendo-se 50g de amostra por batelada, dessa forma para a blenda 90PBT10PCL, por exemplo, foi usado 45 gramas de PBT e 5 gramas de PCL e assim sucessivamente. As misturas produzidas estão detalhadas na Tabela 1. Todas as composições foram feitas em duplicatas.

A partir desta preparação, foram obtidas a reometria de torque e conseqüentemente as curvas de torque em função do tempo e em função da temperatura, resultados apresentados no subtópico 5.1.

Tabela 1: Blendas obtidas e suas nomenclaturas

Blendas obtidas	Nomenclaturas
100% de PBT	100PBT
90% de PBT com 10% de PCL	90PBT10PCL
95% de PBT com 5% de PCL	95PBT5PCL
97% de PBT com 3% de PCL	97PBT3PCL
100% de PCL	100PCL
95% de PCL com 5% de PC	95PCL5PBT
100% de PC	100PC
97% de PC com 3% de PCL	97PC3PCL
95% de PC com 5% de PCL	95PC5PCL
90% de PC com 10% de PCL	90PC10PCL

4.3. Caracterizações

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através dessa técnica analisou-se a morfologia das seguintes blendas: 100PBT, 100PC, 100PCL, 90PC10PCL; 97PC3PCL; 90PBT10PCL e 97PBT3PCL. Foi utilizado o equipamento microscópio da marca FEI modelo QUANTA 450 com tensão de 5kV. As amostras foram previamente fraturadas em nitrogênio líquido para análise da superfície de fratura. Em seguida foram revestidas com uma camada de ouro de 1-10 nm, pelo método de sputtering, usando um Sputter Coater de plasma de argônio da EMITECH, a fim de se evitar acúmulo de carga negativa.

4.3.2. Termogravimetria (TG)

As análises de TG foram obtidas no equipamento Shimadzu TGA 60H sob um fluxo de nitrogênio de 50 ml/min, com taxas de aquecimento de 5, 10, 15 e 20°C/min. As análises foram obtidas da temperatura ambiente até 500°C. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB.

4.3.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de (DSC) foram realizadas no equipamento TA Instruments DSC Q20 V24,9, sob um fluxo de nitrogênio de 50 ml/min. O ciclo térmico do ensaio foi realizado sob 4 etapas, primeiramente as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente (em torno de 23°C) até a temperatura de 260°C (primeiro aquecimento); nesta temperatura as amostras permaneceram por 3 minutos (ciclo isotérmico) com intuito de remover toda cristalinidade residual e apagar toda a história térmica do material; posteriormente a massa fundida foi resfriada até 30°C (primeiro resfriamento); e por último a amostra foi aquecida até 260°C (segundo aquecimento). Os ensaios ocorreram sob taxas constantes de aquecimento/resfriamento 5, 10, 15, 20 e 25 °C/min.

A Figura 3 apresenta uma curva típica de DSC do PBT nos ciclos de aquecimento/resfriamento/aquecimento na taxa de 10°C/min, na qual é possível observar os eventos de mudanças de fases. No primeiro ciclo de aquecimento, é obtida a primeira fusão (F_1) do PBT. Em seguida, durante o resfriamento, ocorre a cristalização a partir do fundido (C_1). No segundo ciclo de aquecimento, são visualizados um pico exotérmico e um endotérmico, denominados como cristalização a frio (C_2) e segunda fusão (F_2), respectivamente.

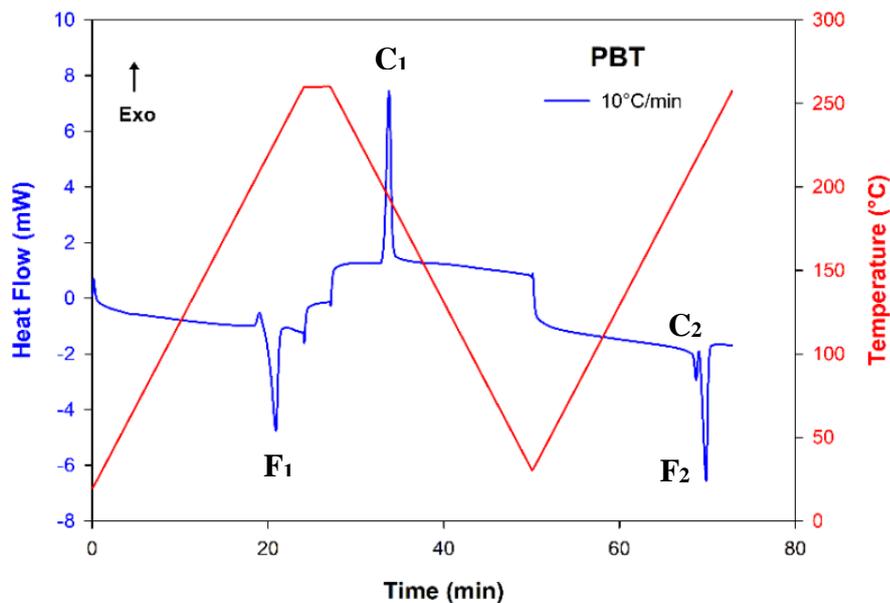


Figura 3 - Curva de DSC típica de PBT no aquecimento/resfriamento/reaquecimento a 10 °C/min (picos exotérmicos para cima).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Reometria de Torque

As Figuras 4 e 5 apresentam as curvas de torque em função do tempo e da temperatura, respectivamente, para o sistema PBT/PCL; observam-se picos iniciais resultantes de altos valores de torque (viscosidade) dos componentes, já que a princípio os polímeros estão no estado sólido, e conforme segue-se com o processamento há o aumento da temperatura, e conseqüente fusão destas blendas, que se completa aproximadamente no primeiro minuto de processamento, o qual pode ser visualizado por um *plateau* constante. Como foi discutido anteriormente, o PBT tem uma temperatura de fusão em torno de 230°C, e a PCL em torno de 60°C. Semelhantemente, o PC apresenta uma alta viscosidade e alta temperatura de processamento, com temperatura de amolecimento situada entre 225 a 240°C.

Na Figura 4, a curva da PCL pura (em vermelho) apresenta o menor torque, já que um menor torque é necessário para rotacionar a amostra, possivelmente a PCL apresenta menor viscosidade que o PBT, como também um processo de fusão em temperaturas inferiores, ou seja, ~ 60°C, comportamento similar pode ser verificado com as blendas 97PBT3PCL, 95PBT5PCL, 90PBT10PCL e 95PCL5PBT. DI LORENZO *et al.*, 2007 verificaram que a fusão completa dessas misturas se dá à temperatura de 270°C, e que a partir dessa temperatura, há degradação térmica dos componentes da mistura. Contudo, conforme visto nesse trabalho, o *plateau* constante que se observa nas Figuras 4 e 5, após 4 minutos de processamento, indica que não houve variação da viscosidade e da massa molar, conseqüentemente, ausência de degradação.

Em relação ao sistema PC/PCL, Figuras 6 e 7, comportamento semelhante pode ser verificado, onde a curva do PC puro exibe o maior pico do torque, o qual nota-se um decaimento conforme o teor de PC diminui e o de PCL aumenta. Do mesmo modo que o sistema PBT/PCL, o PCL apresentará o menor valor de pico. A fusão/amolecimento dos componentes também se completa aproximadamente no primeiro minuto, e após o quarto minuto também se estabelece um *plateau* constante, sugerindo ausência de degradação.

Como visto anteriormente, o PBT e o PC são materiais que absorvem umidade, nesse caso, a ausência de degradação indica que o processo de secagem foi realizado corretamente,

e estes materiais não sofreram hidrólise, a qual poderia provocar a degradação a partir da quebra das ligações primárias das macromoléculas.

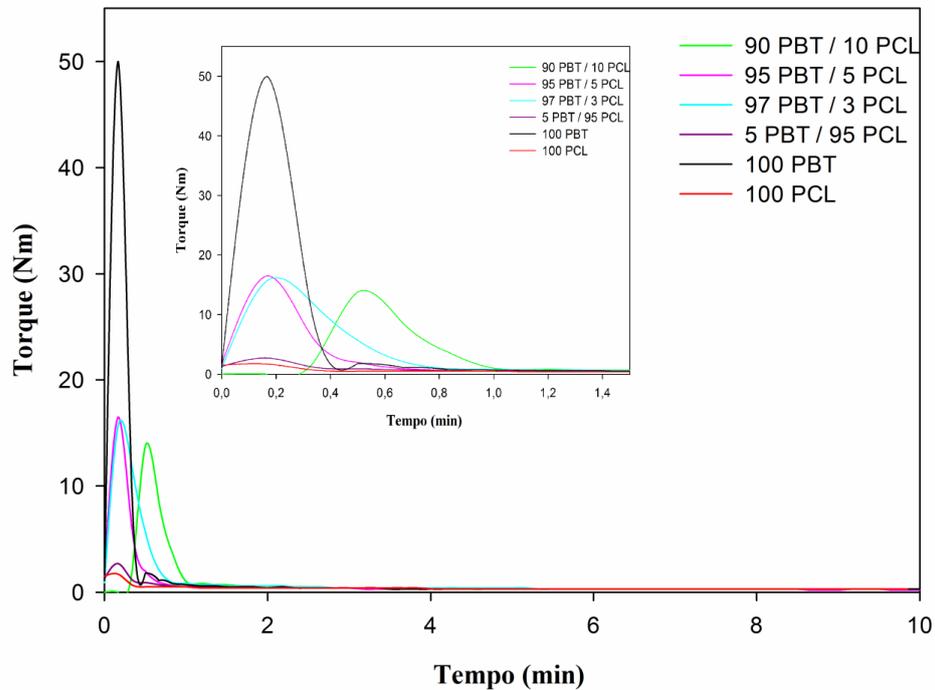


Figura 4 – Curvas de torque em função do tempo para o sistema PBT/PCL

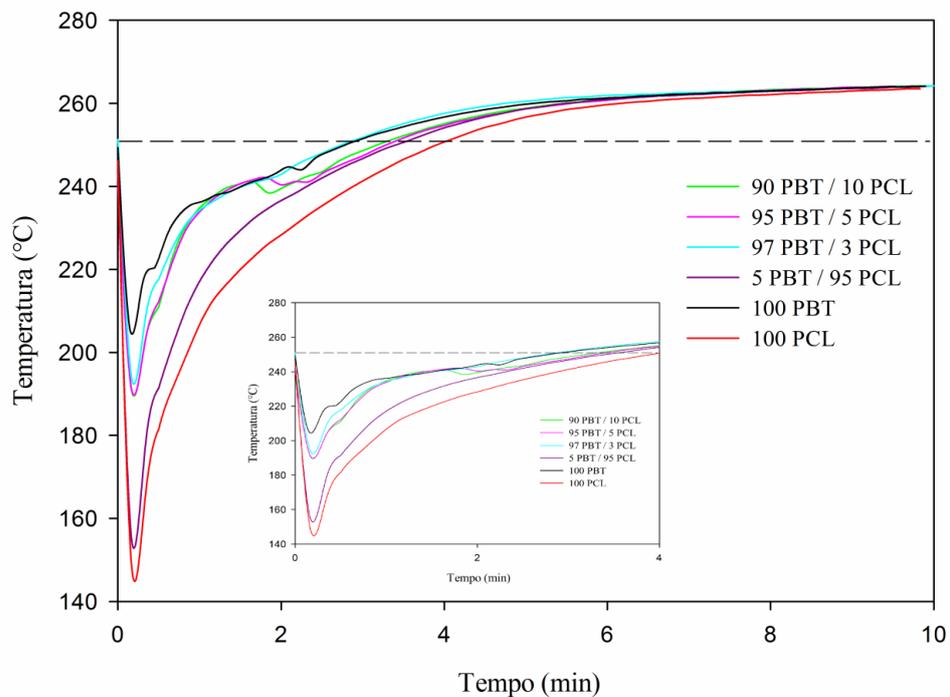


Figura 5 – Curva de temperatura em função do tempo para o sistema PBT/PCL

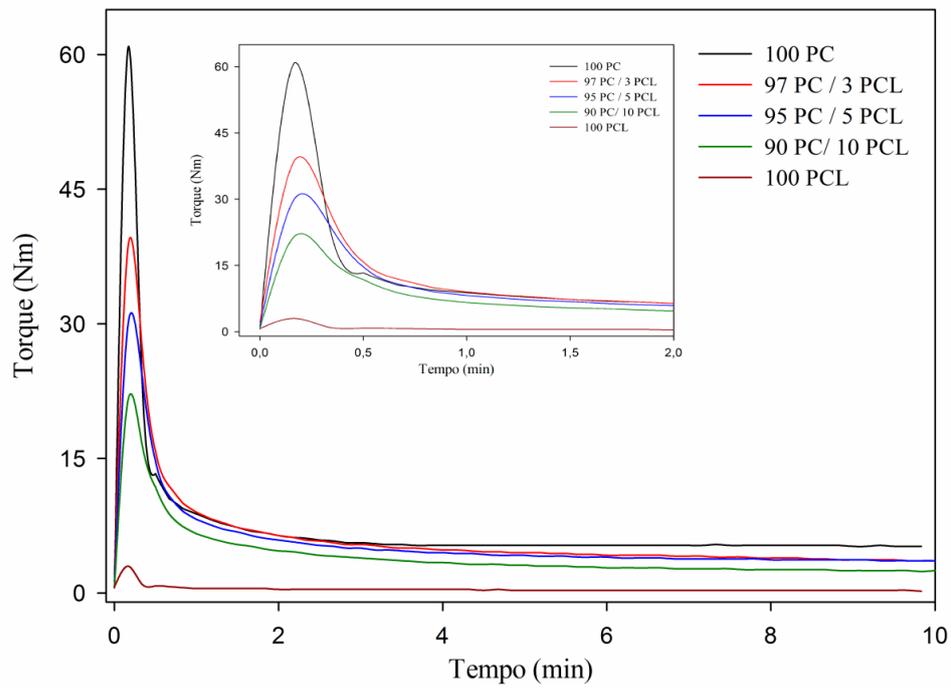


Figura 6 - Curvas de torque em função do tempo para o sistema PC/PCL

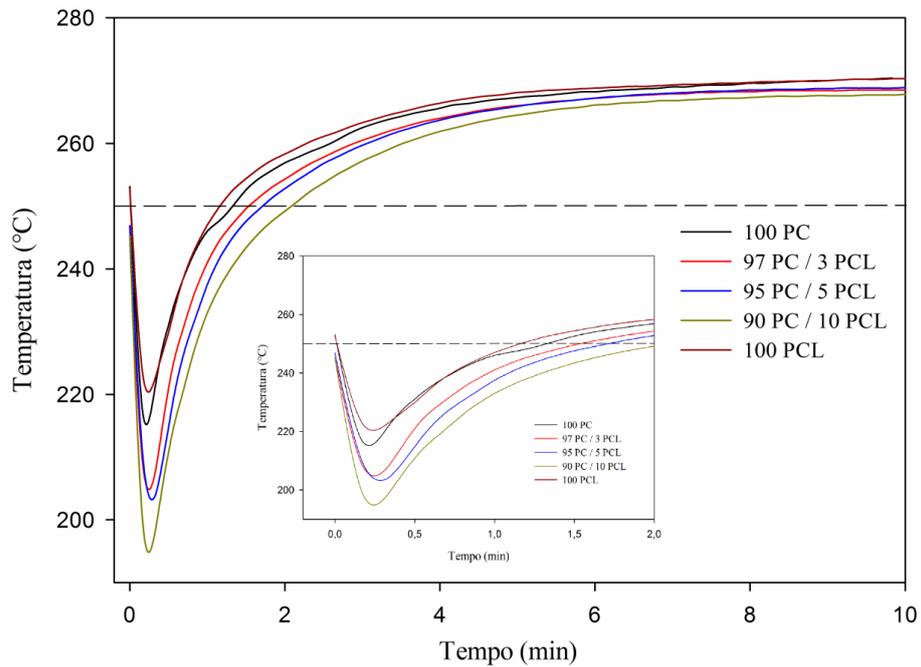


Figura 7 - Curvas de temperatura em função do tempo para o sistema PC/PCL

5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV tem como principal aplicação a análise da morfologia da superfície da amostra, fornecendo informações sobre a estrutura da topografia e sobre a respectiva composição química, quando presente o dispositivo de análise de Espectroscopia de raios X por Energia Dispersiva (EDS) (HARADA; WIEBECK, 2003). Neste trabalho, foram realizados ensaios para análise das superfícies crio-fraturadas dos polímeros puros PBT, PC e PCL (Figuras 8, 9 e 10) e das blendas PBT/PCL (Figura 11), PC/PCL (Figura 12).

Existem dois tipos de fratura, a dúctil que é precedida por uma apreciável deformação plástica e redução na área transversal da amostra, e a frágil que ocorre abruptamente sem redução na área transversal e com pouca ou nenhuma deformação plástica. (HARADA; WIEBECK, 2003).

As Figuras 8, 9 e 10 apresentam imagens de MEV para os polímeros puros. Observa-se uma superfície de fratura rugosa para o PBT, Figura 8, com presença de descamação (apontada pelas setas amarelas), indicando absorção de energia, e sendo assim não foi uma fratura frágil, já que esta ocorreu com certa deformação e provável consumo de energia, característica de materiais com ductilidade parcial. No caso do PC, Figura 9, sendo um polímero rígido, as superfícies são lisas, sem ondulações, características de materiais com fratura frágil. Logo, para esse polímero, a fratura aconteceu de forma frágil com pouca deformação. Para o PCL, as superfícies se revelaram rugosas, caracterizando fratura dúctil com alta deformação e absorção de energia.

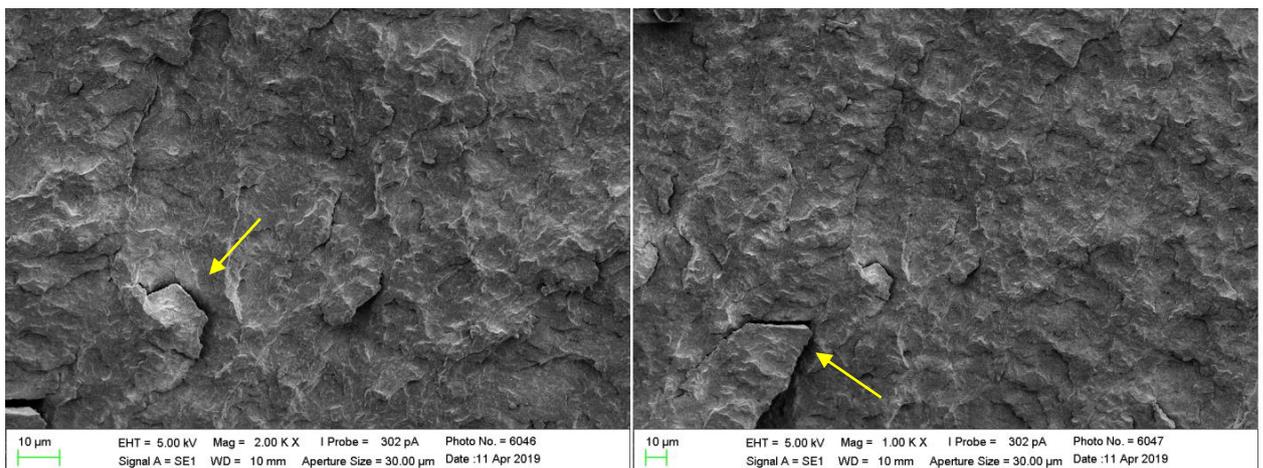


Figura 8 – Micrografias de MEV para 100 PBT.

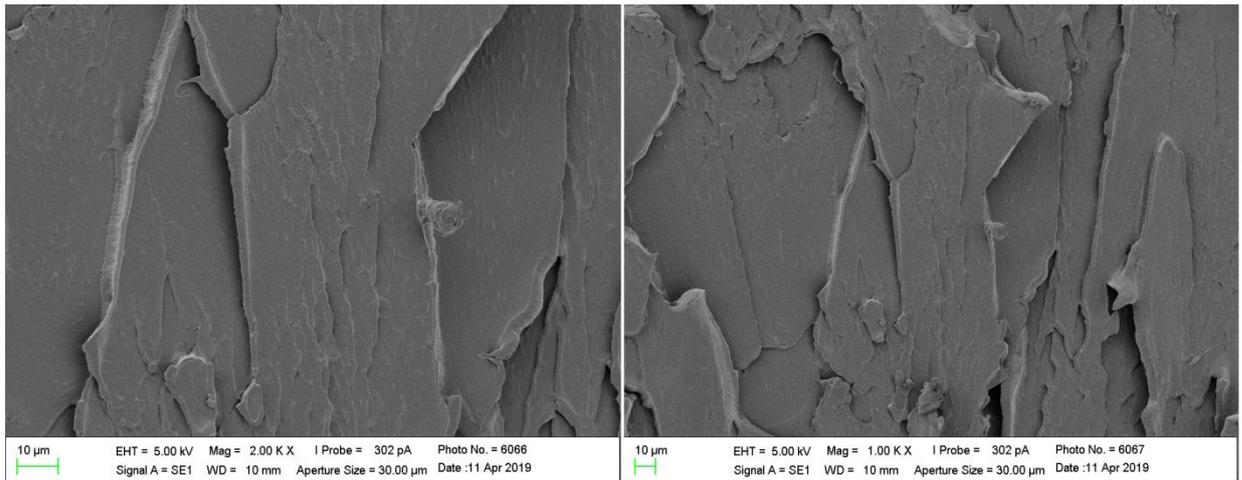


Figura 9 - Micrografias de MEV para 100 PC.

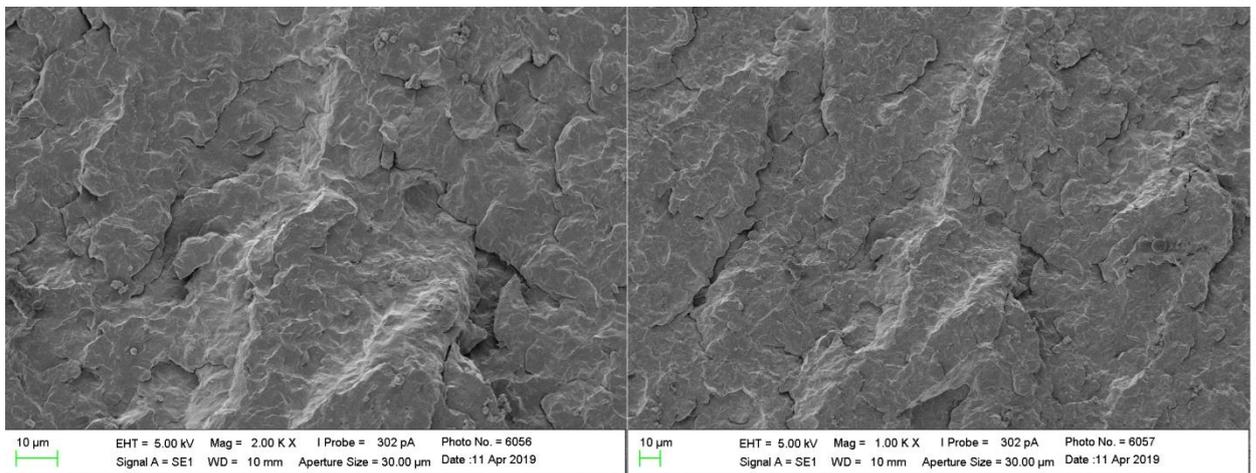


Figura 10 - Micrografias de MEV para 100 PCL.

Para o sistema PBT/PCL, Figura 11, como se esperava, já que o PBT puro apresenta certa ductilidade, o comportamento da mistura será semelhante ao do polímero puro, as superfícies apresentaram escamas, significando que ocorreram deformações caracterizando fraturas dúcteis. O sistema PC/PCL, Figura 12, apresentou uma morfologia diferente daquela previamente verificada para o PC puro, apresentando ranhuras (indicadas pelas setas amarelas), superfícies rugosas e descamação, ou seja, indícios de fratura dúctil. Estas observações podem ser assumidas como presença de tenacificação da PCL na fase PC, um dos objetivos do presente trabalho.

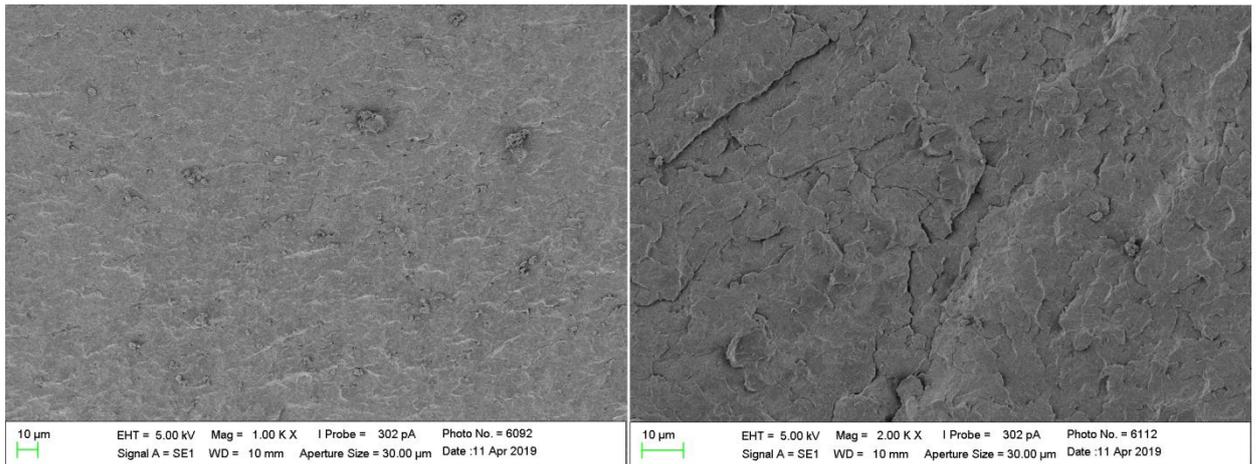


Figura 11 - Micrografias de MEV para o sistema PBT/PCL. Esquerda: 90PBT10PCL e Direita: 97PBT3PCL.

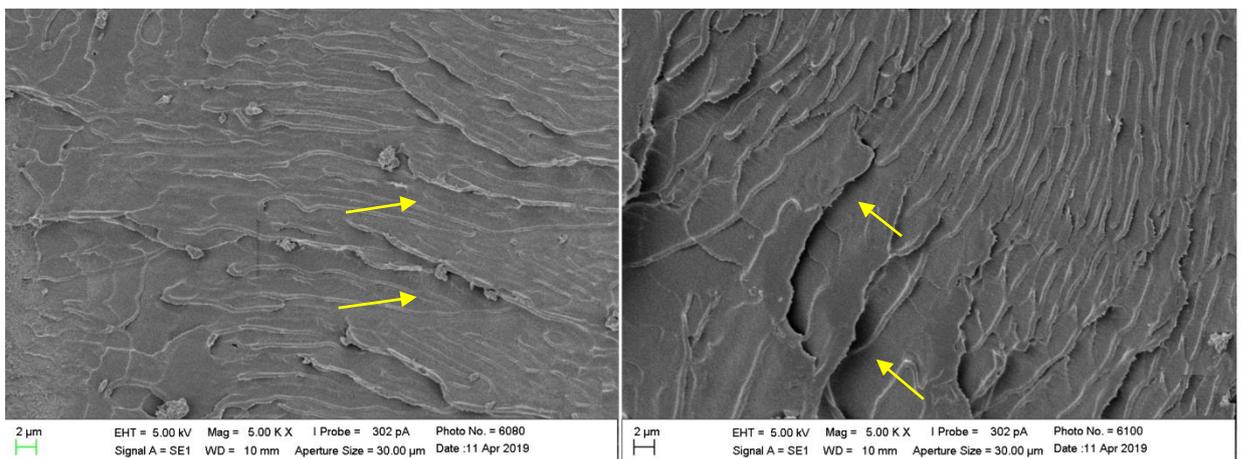


Figura 12 - Micrografias de MEV para o sistema PC/PCL. Esquerda: 90PC10PCL e Direita: 97PC3PCL.

5.3. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Figura 13 ilustra as endotermas da primeira fusão da blenda PBT95PCL5 em diferentes taxas de aquecimento resultante do primeiro ciclo de aquecimento, as demais composições estão no anexo 1. O primeiro evento endotérmico caracteriza a fusão da PCL, Figura 14, na qual nota-se um leve aumento na faixa de temperatura conforme o aumento da taxa de aquecimento. Este comportamento está relacionado com menor tempo disponível para a transição de fases quando altas taxas de aquecimento são aplicadas.

A Figura 15 apresenta um pico exotérmico precedido a fusão do PBT, tal evento está relacionado a cristalização a frio do PBT. Em razão de seu estado de maior desordenação necessita-se de temperaturas mais elevadas para ocorrência da cristalização. É possível também perceber que ambos o efeito da taxa de aquecimento e de composição não modificaram as faixas de temperaturas dos picos. Na Figura 15 (esquerda), verifica-se que o aumento das taxas de aquecimento promove um aumento do pico de cristalização prévio à fusão do PBT, em taxas mais altas tem-se menor tempo para os processos de ordenação cristalina os quais passam a ser observados em temperaturas mais elevadas. Em relação ao efeito da adição de PCL, Figura 15 (direita), variações significativas não foram observadas, ou seja, as blendas apresentaram comportamento da fusão similar.

Informações quantitativas sobre essas transformações de fase, nas taxas de aquecimento/resfriamento e composições investigadas neste trabalho são encontradas no Anexo 1.

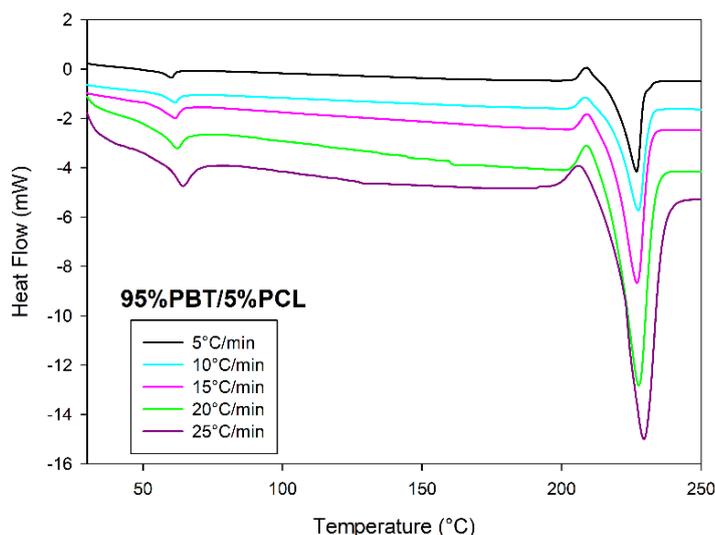


Figura 13 – Curvas de DSC durante o primeiro ciclo de aquecimento para 95PBT5PCL.

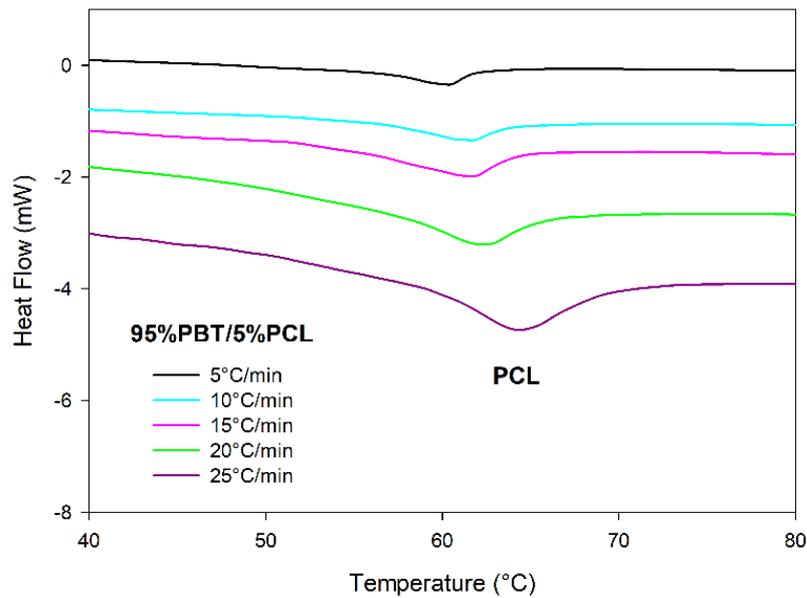


Figura 14 – Curvas de DSC durante o primeiro ciclo de aquecimento, evidenciando a fusão da PCL.

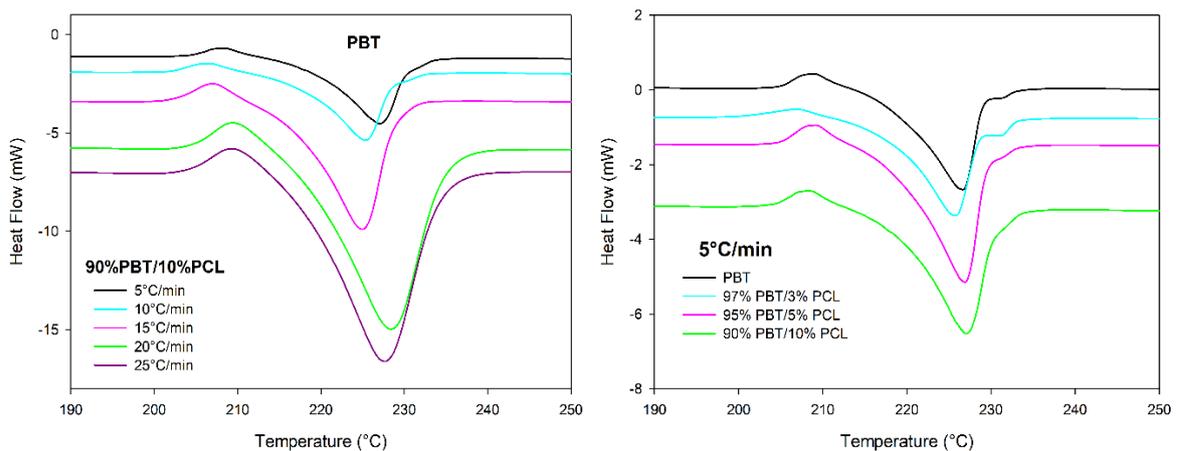


Figura 15 - Curvas de DSC durante o primeiro ciclo de aquecimento, evidenciando a cristalização a frio e a primeira fusão do PBT.

A fração fundida em função da temperatura na primeira fusão (F1) está mostrada na Figura 16. Observa-se que todas as composições apresentaram a forma sigmoidal. Essas curvas foram integradas a partir dos picos endotérmicos obtidos durante primeiro aquecimento das curvas de DSC, a Figura 16 (esquerda) apresenta as sigmoides de fusão do PBT e a Figura 16 (direita) as sigmoides da PCL, e são características de uma única fusão. O efeito da taxa de aquecimento e o teor de PCL não apresentaram uma influência significativa nas curvas de fusão do PBT.

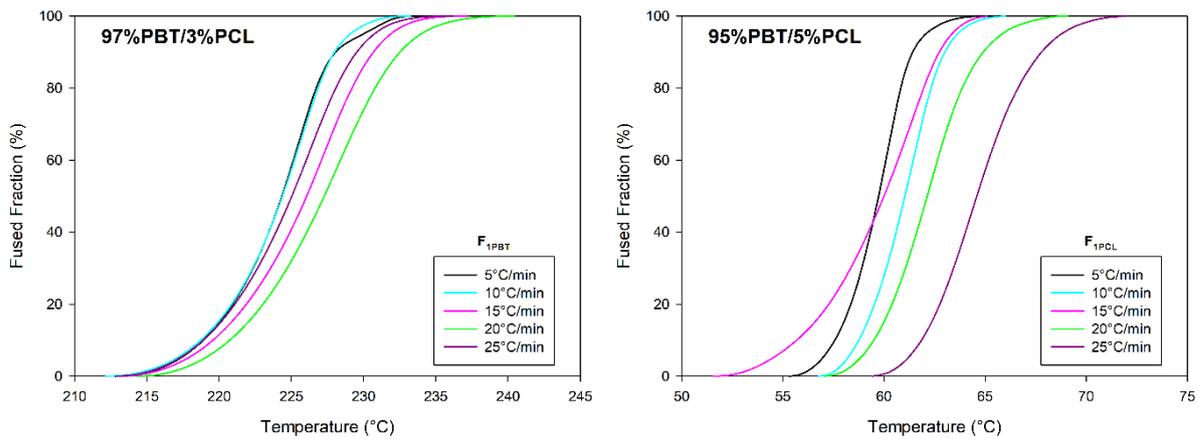


Figura 16 - Fusão relativa adquirida durante o primeiro ciclo de aquecimento, Esquerda: Fusão do PBT e Direita: Fusão da PCL.

Na Figura 17 observa-se a taxa de fusão, da primeira fusão (F1) do PBT e da PCL. Nota-se um aumento desse parâmetro quando se relaciona os seus efeitos às taxas de aquecimento utilizadas durante a análise. Por outro lado, verifica-se que o aumento do teor de PCL incorporada ao polímero não promoveu modificações significativas à taxa de fusão. O aumento da taxa de aquecimento provocou um aumento do C_{max} e uma diminuição do parâmetro $\tau_{1/2}$, indicando que a fusão ocorre mais rapidamente com a elevação da taxa de aquecimento, conforme se observa nas Tabelas 2 e 3.

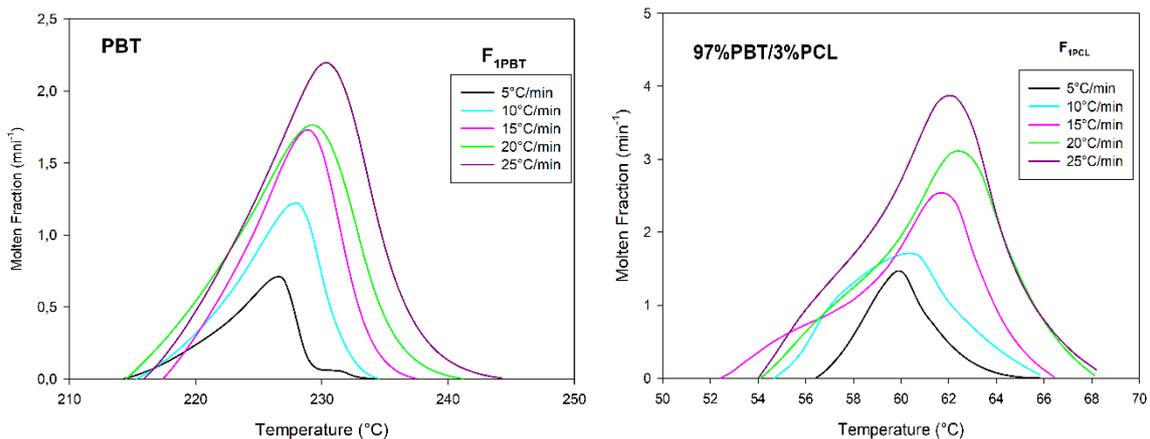


Figura 17 - Taxa de fusão, C , adquirida durante o primeiro ciclo de aquecimento. Esquerda: Fusão do PBT e Direita: Fusão da PCL.

Tabela 2 - Primeira Fusão do PBT (F1)

ϕ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_m	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_m	ΔX_c
($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	214.90	224.77	233.12	226.69	1.99	0.7115	48.16	34.40
10	215.93	226.34	233.77	227.94	1.05	1.2221	38.77	27.69
15	217.94	227.60	236.47	228.88	0.66	1.7319	41.64	29.75
20	215.18	227.71	239.73	229.25	0.64	53.4	53.45	38.18
25	216.61	229.01	242.77	230.34	0.51	2.1991	59.42	42.44

Tabela 3 - Primeira Fusão da PCL para a composição 97PBT3PCL (F1)

ϕ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_m	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_m	ΔX_c
($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	($^{\circ}\text{C}$)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	56.63	59.90	64.90	59.93	0.66	1.4762	17.58	12.13
10	54.96	59.86	65.74	60.33	0.49	1.7146	28.12	19.39
15	52.83	60.73	66.11	61.66	0.53	2.5454	41.68	28.74
20	54.47	61.74	67.84	62.41	0.37	3.1187	67.50	46.55
25	54.34	58.73	68.24	61.99	0.28	3.8864	71.35	49.21

O evento de cristalização a partir do fundido do PBT está ilustrado na Figura 18. O aumento das taxas de resfriamento provocou um deslocamento dos picos exotérmicos para temperaturas mais baixas, retardando a cristalização a partir do fundido. Isto está relacionado com a magnitude das velocidades de nucleação e crescimento cristalino. Em baixas taxas de resfriamento tem-se um maior tempo para que ocorra a cristalização, sendo assim a cristalização a partir do fundido é completada em maiores temperaturas (WELLEN, 2007). O teor de PCL não alterou de forma significativa as exotermas, porém observa-se que os picos foram levemente deslocados para temperaturas menores, quando comparado ao PBT puro. Sendo assim, pode-se obter um controle racional da cristalinidade através das velocidades de aquecimento/resfriamento utilizadas durante o processamento, visto que estas podem influenciar as propriedades finais dos produtos à base de PBT.

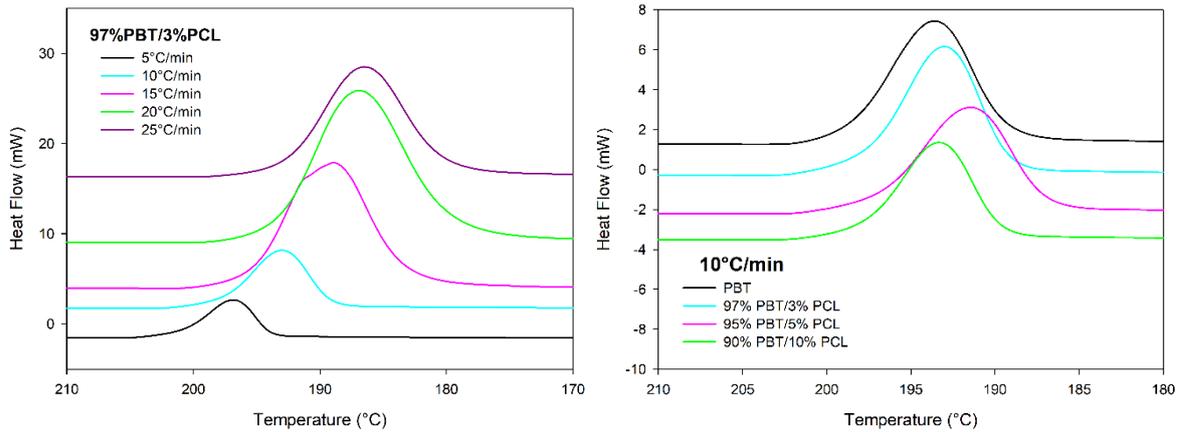


Figura 18 – Curvas de DSC durante o ciclo de resfriamento - Cristalização a partir do fundido. Esquerda: Evidenciando a taxa de aquecimento; Direita: Evidenciando a composição.

A Figura 19 apresenta a cristalinidade relativa e taxa de cristalização em função da temperatura para o PBT/PCL nas composições e taxas de resfriamento indicadas. Os dados para os plots das curvas foram obtidos a partir das varreduras térmicas de DSC durante a cristalização a partir do fundido, como indicado na Figura 16. Todas as curvas para cristalinidade relativa apresentaram a forma sigmoideal, característica da transformação de fase sem descontinuidades em polímeros. Observa-se o deslocamento das curvas para temperaturas mais baixas com o aumento das taxas de resfriamento. A respeito da taxa de cristalização máxima, C_{2PBT} , Figura 19 (direita), a taxa de cristalização aumentou com as taxas de resfriamento, o que significa uma cristalização mais rápida. As Tabelas 4 e 5 apresentam informações quantitativas obtidas a partir dessas curvas.

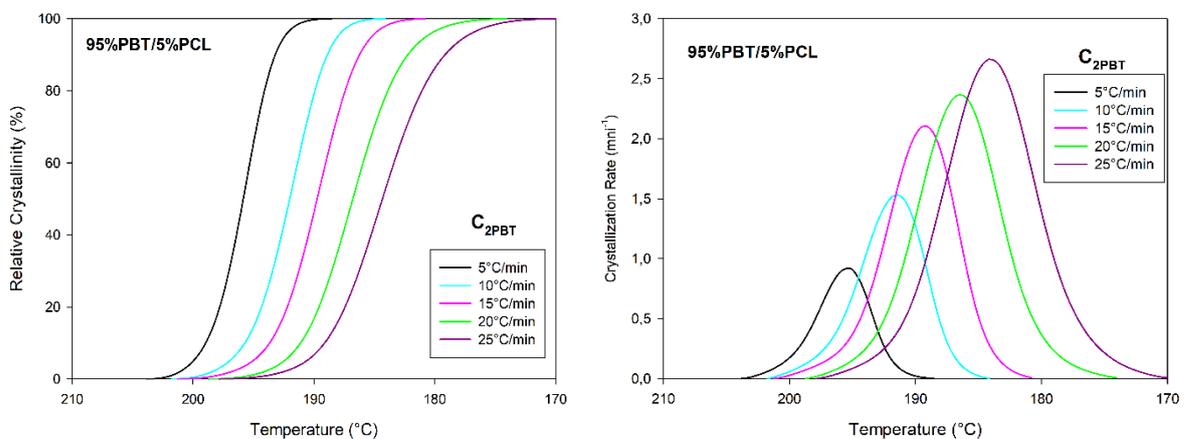


Figura 19 – Cristalinidade relativa (Esquerda) e taxa de cristalização (Direita), adquiridas durante o ciclo de resfriamento.

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos e entálpicos determinados para cristalização a partir do fundido do PBT puro

ϕ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_c	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_c	ΔX_c
(°C.min ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	204.12	198.33	192.66	197.84	1.19	1.0544	49.40	35.28
10	201.42	194.00	187.12	193.61	0.77	1.6605	47.81	34.15
15	199.46	190.51	179.96	190.40	0.63	1.8826	50.84	36.31
20	197.56	187.88	173.37	0.51	0.51	2.1773	58.56	41.83
25	196.96	185.64	167.42	185.78	0.48	2.4002	68.28	48.77

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos e entálpicos determinados para cristalização a partir do fundido para 90PBT10PCL

ϕ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_c	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_c	ΔX_c
(°C.min ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	202.84	196.13	188.99	195.70	1.38	0.9430	46.75	33.39
10	201.46	193.78	188.18	193.35	0.79	1.8775	53.14	37.95
15	199.85	191.70	184.55	191.30	0.57	2.5161	54.27	38.76
20	197.16	187.40	174.50	187.40	0.51	2.3948	51.52	36.80
25	196.53	186.25	173.58	186.13	0.43	2.9174	52.97	37.83

A Figura 20 ilustra o segundo ciclo de aquecimento do PBT puro e das blendas PBT/PCL. Nesta, a fusão da PCL, primeiro pico endotérmico só é possível ser observada para a blenda 90PBT10PCL, devido a esta blenda apresentar o maior teor deste polímero, não possibilitando a observação dessa fusão para as outras com teores mais baixos de PCL. No caso dos picos endotérmicos duplos representantes da fusão do PBT, o pico principal é precedido por um pico menor a uma temperatura mais baixa e isto pode estar relacionado à presença de cristais menores ou menos perfeitos, cadeias poliméricas com diferentes pesos moleculares ou cristais de diferentes morfologias. Além disso, pôde-se constatar que a linha base após a fusão foi mantida, o que é um indicativo de ausência de degradação durante os experimentos realizados (WELLEN; CANEDO, 2016).

Estes picos duplos são mais evidentes a taxas de aquecimento maiores de 15, 20 e 25°C/min. Em taxas maiores, a velocidade que o evento ocorre é mais rápida e dessa forma, o tempo não será suficiente para completar a primeira fusão do PBT (representado pelo pico menor), logo, esse pico menor se unirá ao pico maior, gerando um pico complexo, que possuirá duas temperaturas de pico. Em relação ao teor de PCL, por meio da Figura 21 observa-se que não houve forte influência desse fator nas curvas de fusão do PBT.

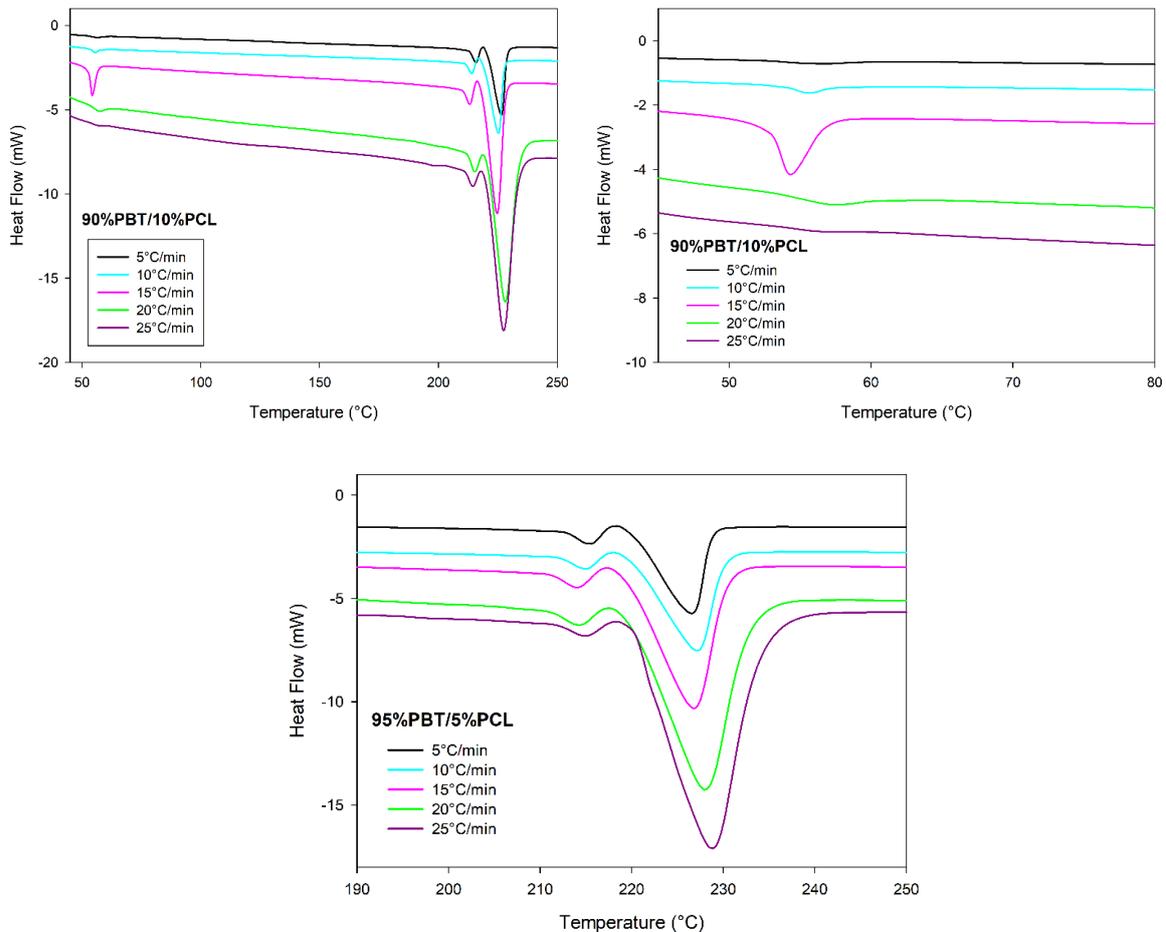


Figura 20 – Curvas de DSC adquiridas durante o segundo ciclo de aquecimento. Evidenciando a segunda fusão da PCL, a segunda e terceira fusões do PBT (Inferior).

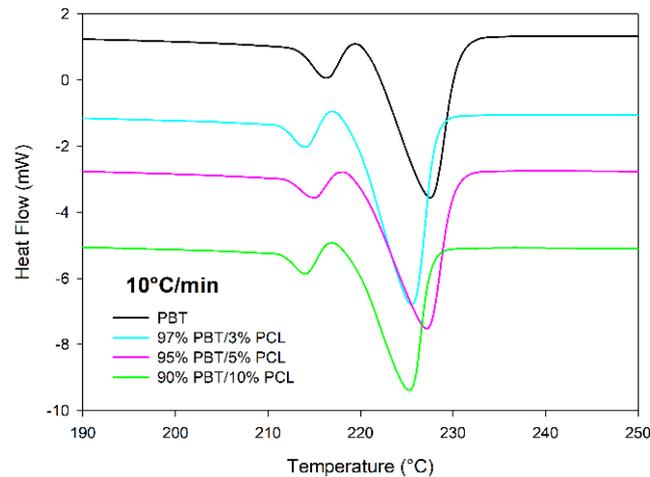


Figura 21 – Curvas de DSC adquiridos durante o segundo ciclo de aquecimento, mostrando a segunda e terceira fusões do PBT em relação à composição das blendas.

5.4. Termogravimetria (TG)

Experimentos de termogravimetria (TG) analisam a resistência e estabilidade térmica de uma amostra em função do aumento progressivo da temperatura. A resistência térmica é baseada na temperatura de decomposição, enquanto que a estabilidade térmica é obtida calculando a perda de peso total da amostra. A resistência térmica de um polímero indica a capacidade das cadeias na matriz do polímero para manter a sua forma original quando sujeitas a aquecimento contínuo. Quando a temperatura de decomposição é excedida, a amostra torna-se sensível ao calor e sofre deformação estrutural (THOMAS *et al.*, 2007).

Os termogramas para as amostras puras de PBT e PCL, e para as blendas PBT/PCL estão mostrados na Figura 22. Nestes, é notório que as curvas mais estáveis são para as blendas com maior teor de PCL – 5PBT95PCL (curva em roxo), além das composições com PCL puro (curva em vermelho). Todas as decomposições ocorreram em um único estágio, indicativo de um processo contínuo de perda de massa. O aumento das taxas de aquecimento deslocaram sutilmente as curvas de perda de massa para temperaturas mais elevadas, isso ocorre porque quando em taxas mais elevadas há um menor tempo para as reações e processos degradativos, os quais passam a ocorrer em temperaturas mais altas; em relação à adição de PCL conforme mencionado, contribuiu para um aumento da estabilidade térmica do PBT, além de adicionar influência plastificante no modo de fratura conforme ilustrado na Figura 11.

As tabelas com informações quantitativas calculadas a partir das curvas de TG estão apresentadas em anexo.

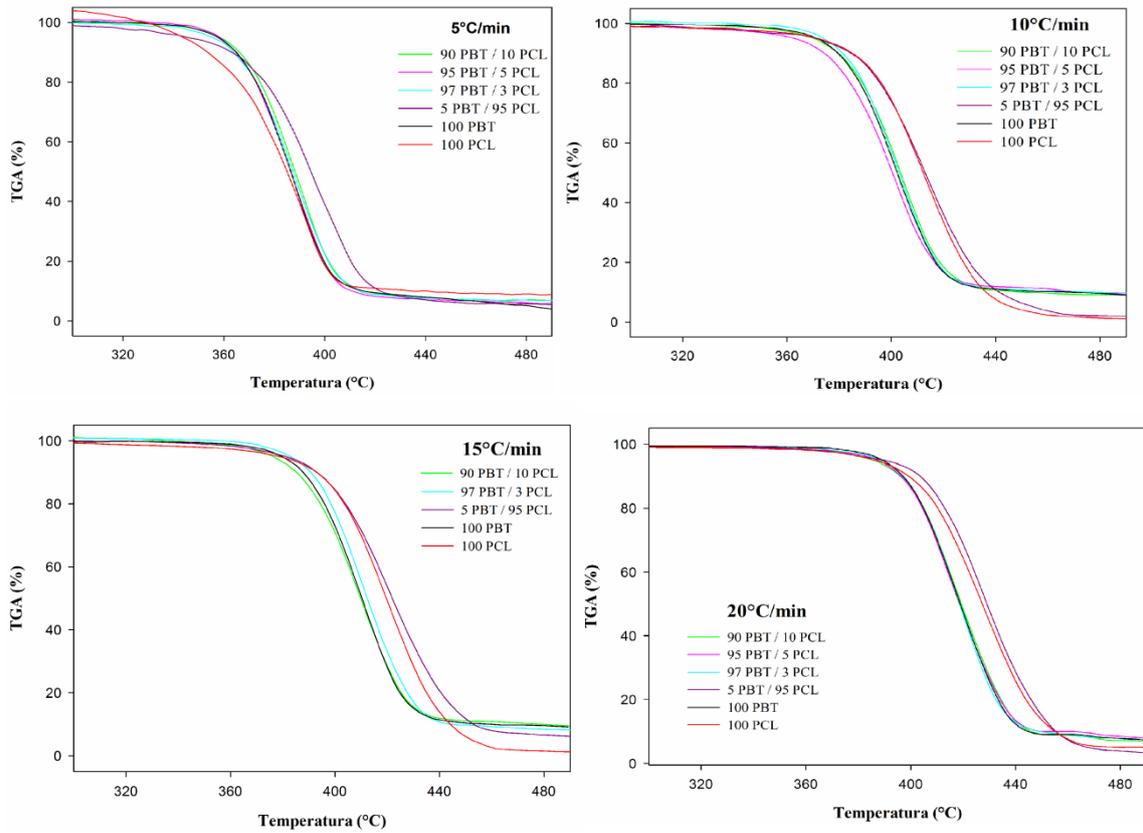


Figura 22 – Curvas de TG obtidas a partir das misturas de PBT/PCL nas taxas de aquecimento investigadas.

6. CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos com este trabalho pode-se concluir que:

- As blendas PBT/PCL e PC/PCL foram produzidas com sucesso, não sendo observados indícios de degradação durante o processamento;

- Ambos os sistemas mostraram positiva compatibilidade, para o sistema PC/PCL, foi possível observar, a partir das análises do MEV, que a PCL atuou como plastificante, aumentando a tenacidade da blenda; similar tendência foi observada nas blendas PBT/PCL;

- Em relação à estabilidade térmica, as blendas com 95% de PCL e 5% de PBT foram as mais estáveis termicamente, possuindo valores maiores de temperatura inicial de decomposição e menores perdas de massa, foi verificado que a adição de PCL contribuiu para este resultado;

- As taxas de resfriamento e a incorporação da PCL influenciaram a cristalização a partir do fundido do PBT; altas taxas de resfriamento deslocaram as exotermas para temperaturas mais baixas e promoveram uma cristalização mais rápida e percebeu-se que o comportamento da fusão do PBT foi pouco influenciado pela incorporação da PCL.

Em suma, a tenacificação do PC pode ser atingida com adição de PCL, enquanto que a cristalinidade e, portanto as propriedades das blendas PBT/PCL podem ser controladas pelas taxas de aquecimento/resfriamento como também pela adição da PCL.

REFERÊNCIAS

- AKCELRUD, Leni. Fundamentos da Ciência dos Polímeros. Ed. Manole, Barueri, São Paulo, 2007.
- ALVES, S. S. Síntese de poli (ésteres-uretanos) à base de polióis de poli (hidroxibutirato) e poli (caprolactona). Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008.
- AMORIM NETO, T. Estudo de compósitos poliméricos biodegradáveis de poli-hidroxibutirato (PHB), poli e-caprolactona (PCL) e pó de madeira. Dissertação (Mestrado em Gestão e Tecnologia Industrial) – Faculdade de Tecnologia Senai – CIMATEC, Salvador, 2011.
- AOYAGIA, Y., YAMASHITA, K., DOI, Y. “Thermal degradation of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly[e-caprolactone], and poly[(S)-lactide]”, *Polymer Degradation and Stability*, 76, 53 (2002).
- ARAÚJO, E.M. – *Tenacificação da Poliamida 6 com ABS por meio da técnica de compatibilização in situ com o uso de copolímeros acrílicos reativos*. São Carlos, Universidade federal de São Carlos, Centro de Ciências Exatas e de tecnologia, 2001. Tese de Doutorado.
- BALSAMO V, Calzadilla N, Mora G, Müller AJ. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys* 2001; 39:771.
- BERGAMINI, P. A. Reciclagem de policarbonato por meio da composição de blendas de ABS/PC. Dissertação (Mestrado) – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2015.
- BRAZ, C. J. F. *Stress cracking* de blendas de policarbonato/polibutileno tereftalato na presença de etanol. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G.; *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Rio de Janeiro : LTC, 2018.
- CANTO, E. L. - *Plástico: bem supérfluo ou mal necessário?*, Editora Moderna, São Paulo, 1999.
- CANEVAROLO JR., Sebastião V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- COULEMBIER, O.; DEGÉE, P.; HEDRICK, J. L.; DUBOIS, P.; “From controlled ring opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(β -malic acid) derivatives”, *Progress in Polymer Science*, 31, 723 (2006).
- DECARLI, J. R. Transesterificação em blendas de polibutileno tereftalato (PBT). *Polímeros*, v. 17, n. Jul/Set, p. 16-20, 1993.

- DEMARQUETTE, N. R. *Tensão interfacial entre polímeros*. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção de Livre-Docência, 1999.
- DE PAOLI, M. A. *Degradação e estabilização de polímeros*. São Paulo: Artliber, 2008.
- DEZHU, M., Ruiyun, Z., and Xiaolie, L., *Polym. Commun.*, 36, 3963 (1995).
- DI LORENZO ML, La Pietra P, Errico ME, Righetti MC, Angiuli M. Poly(butylene terephthalate)/poly(ϵ -caprolactone) blends: miscibility and thermal and mechanical properties. *Polym Eng Sci* 2007;47:323–9.
- EASTMOND G.C. (2000) Poly(ϵ -caprolactone) Blends. In: Eastmond G.C., Höcker H., Klee D. (eds) *Biomedical Applications Polymer Blends. Advances in Polymer Science*, vol 149. Springer, Berlin, Heidelberg
- HARADA, J.; WIEBECK, H. *Plásticos de Engenharia*. São Paulo: Arliber Editora, 2003.
- HARRATS, C.; Thomas, S.; Groeninckx, G.; *Micro and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*, Boca Raton, CRC Taylor & Francis, 2006.
- HIROTSU T., KETELAARS A. A. J., NAKAYAMA K. *Polymer Degradation and Stability*, 68 (3), pp. 311-316 (2000).
- COELHO FILHO, P. R. C. *Comportamento dos termoplásticos POM e PBT em contato com combustível*. 2002, 86p. Tese mestrado, PUC Minas.
- LAURINDO, Vanessa.; *Desenvolvimento de blendas poliméricas policarbonato/poli (Tereftalato de Butileno) (PC/PBT) compatibilizadas e nanoestruturadas*. Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos–SP, 2012.
- LIN, G.-P.; LIN, L.; WANG, X.-L.; CHEN, L.; WANG, Y.-Z. PBT/PC blends compatibilized and toughened via copolymers in situ formed by MgO - catalyzed transesterification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 4, p. 1282-1291, 2015.
- MANO, Eloisa B.; MENDES, Luís C. *Introdução a polímeros*. 2. ed. São Paulo: Editora Blucher, 1999.
- NANJEGOWDA, L. M.; BOMMULU, R.; JUIKAR, V.; HATNA, S. Investigation on the Influence of Different Compatibilizers on Polycarbonate and High Density Polyethylene Blends: Mechanical Properties, Thermal Properties, Morphology, and Chemical Resistance. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 5672-5682.
- MEI, L.H.I. Polímeros biodegradáveis. In: ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M.M.; MANSUR, H.S. *Biomateriais: fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. p.177-184.

- NUNES, E. C. D.; SANTOS, L. J.; Termoplásticos: Estruturas, propriedades e aplicações - 1. ed. - São Paulo: Saraiva, 2015.
- OHTAKI, A.; Sato, N. and Nakasaki, K. - Biodegradation of poly- ϵ -caprolactone under controlled composting conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 61, 499-505, (1998).
- OLIVEIRA, A. D. Dispersão seletiva de argila montmorilonita em blendas poliméricas de PA6/ABS. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- OLIVEIRA, A. D. Desenvolvimento e caracterização de nanocompósitos de blendas de PA6/AES compatibilizadas com copolímero acrílico. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2014.
- PAUL, D. R.; Newman, S.; *Polymer Blends*, New York: Academic Press, V.1 e 2, 1978.
- PANTANO Filho, R.; Rosa, D. S.; Chui, Q. S. H. & Agnelli, J. A. M. - "Avaliação da biodegradação de Poli-B-(Hidroxibutirato), Poli-B-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-e-(caprolactona) em solo compostado", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol.12, nº 4, p. 311-317, (2002).
- PELLICANO, M. Desenvolvimento de Blendas de PHBV e Ecoflex, Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- RAGHAVAN, D. - *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 42 (1), p. 41-63, 1995.
- RIGHETTI MC, Di lorenzo ML, Angiuli M, Tombari E, La Pietra P. Poly(butylenes terephthalate)/poly(ϵ -caprolactone) blends: Influence of PCL molecular mass on PBT melting and crystallization behavior. *European Polymer Journal*, 43 (2007), 4726-4738.
- ROSA, D. S.; Filho, R. P. Biodegradação - um ensaio com polímeros. Editora Moara, Itatiba, São Paulo e Editora Universitária São Francisco, Bragança Paulista, São Paulo, 2003.
- RUDNICK, E. *Compostable Polymer Materials*. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- SADI, R. K. Estudo da compatibilização e da degradação de blendas Polipropileno/Poli(3-hidroxibutirato) (PP/PHB), Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – 235 p, São Paulo, 2010
- SILVEIRA, E. B. Estudo da tenacificação do PLA pela adição de elastômero termoplástico EMA-GMA. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- SOARES, R. Termo-estabilização da blenda PLA/PBAT. 2016. 83f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2016.
- THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. *Characterization of Polymer Blends. Miscibility, Morphology and Interfaces*. Weinheim: John Wiley & Sons, 2007.

UTRACKI, L. A. *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and rheology*. New York: Hanser Publishers; 1990, 356p.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of PHB and PHB/CB compounds. Evaluation of Pseudo-Avrami, Ozawa and Mo models. *Journal of Materials Research*, v. 31, p. 729-739, 2006.

WELLEN, R. M. R.; *Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS E PET/SAN*. 2007, 256p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

ANEXOS

ANEXO 1: Curvas e tabelas com informações das curvas de DSC do PBT e das blendas PBT/PCL

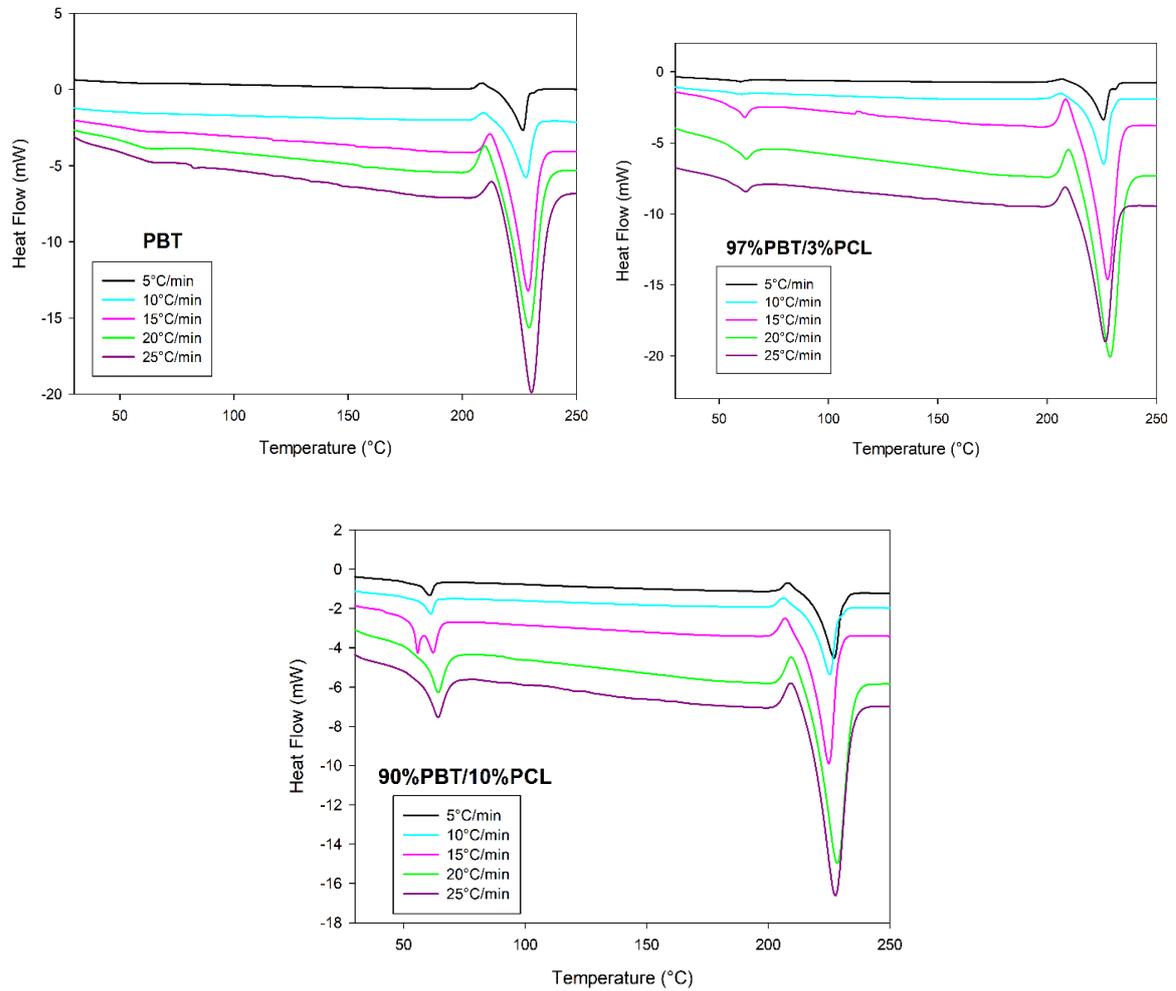


Figura A1 – Curvas de DSC adquiridas durante o primeiro aquecimento. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

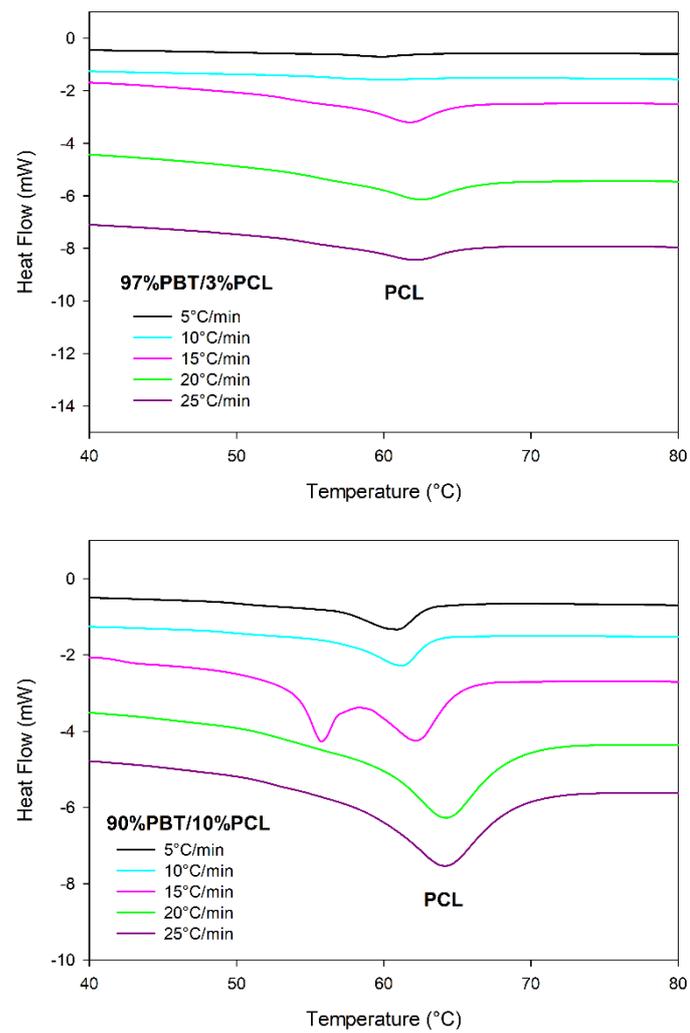


Figura A2 - Curvas de DSC adquiridas durante o primeiro aquecimento – Fusão da PCL. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado

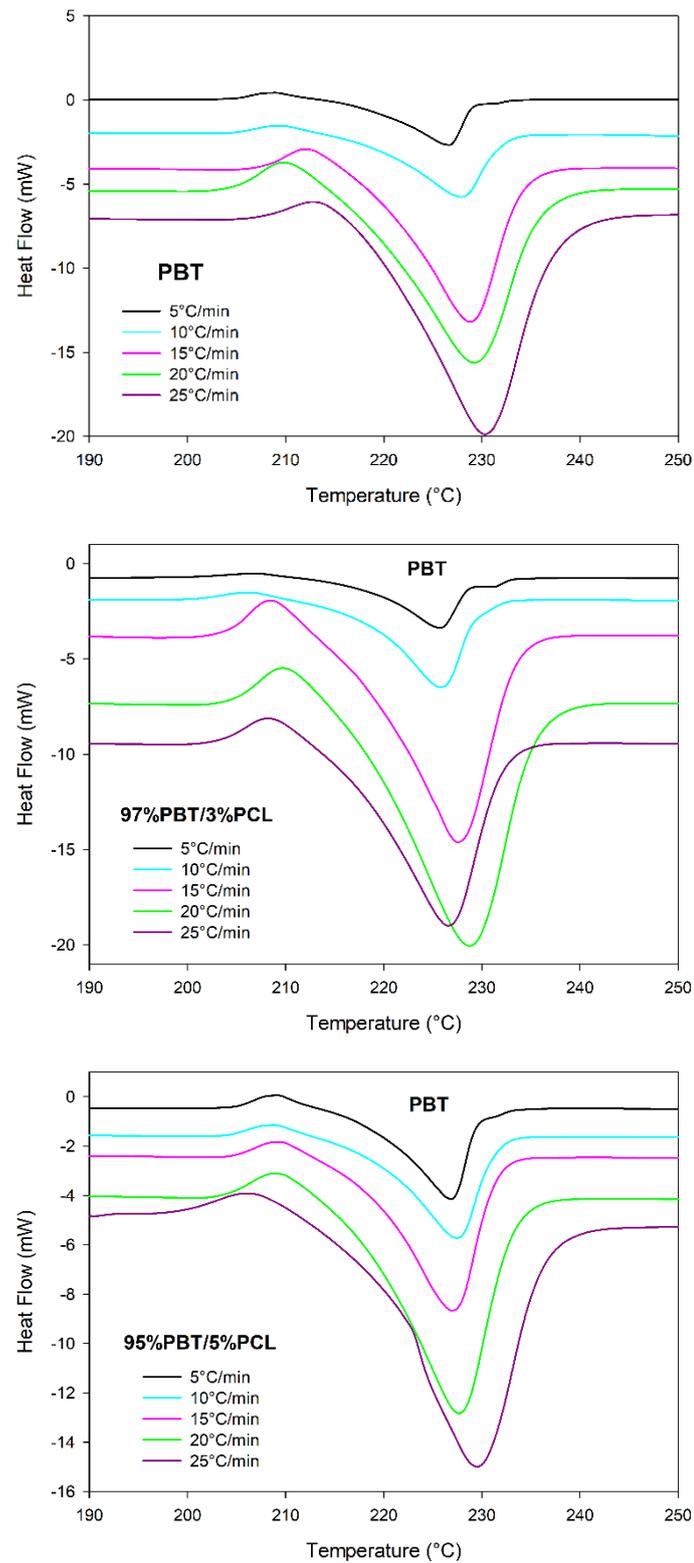


Figura A3 - Curvas de DSC adquiridas durante o primeiro aquecimento – Cristalização a frio e fusão do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

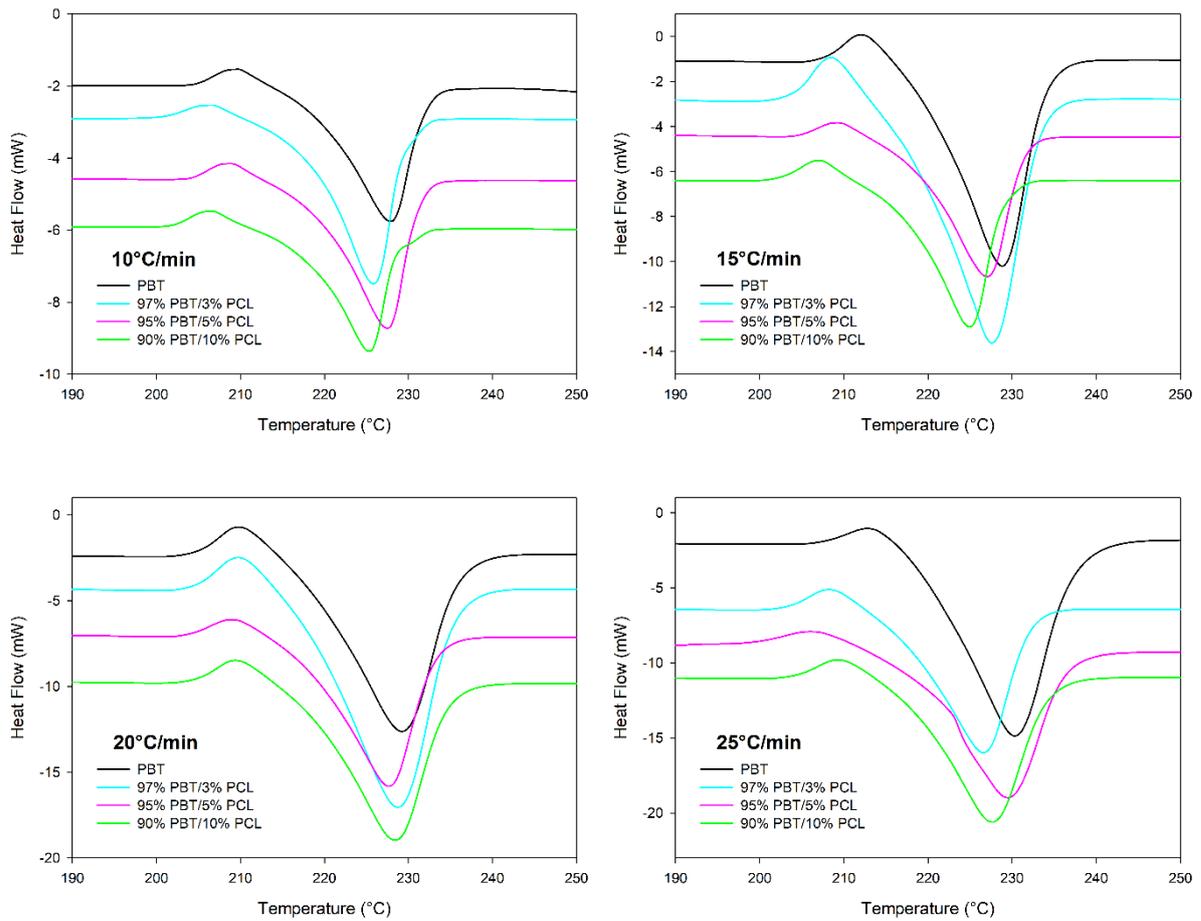


Figura A4 - Curvas de DSC adquiridas durante o primeiro aquecimento – Cristalização a frio e fusão do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da composição evidenciado.

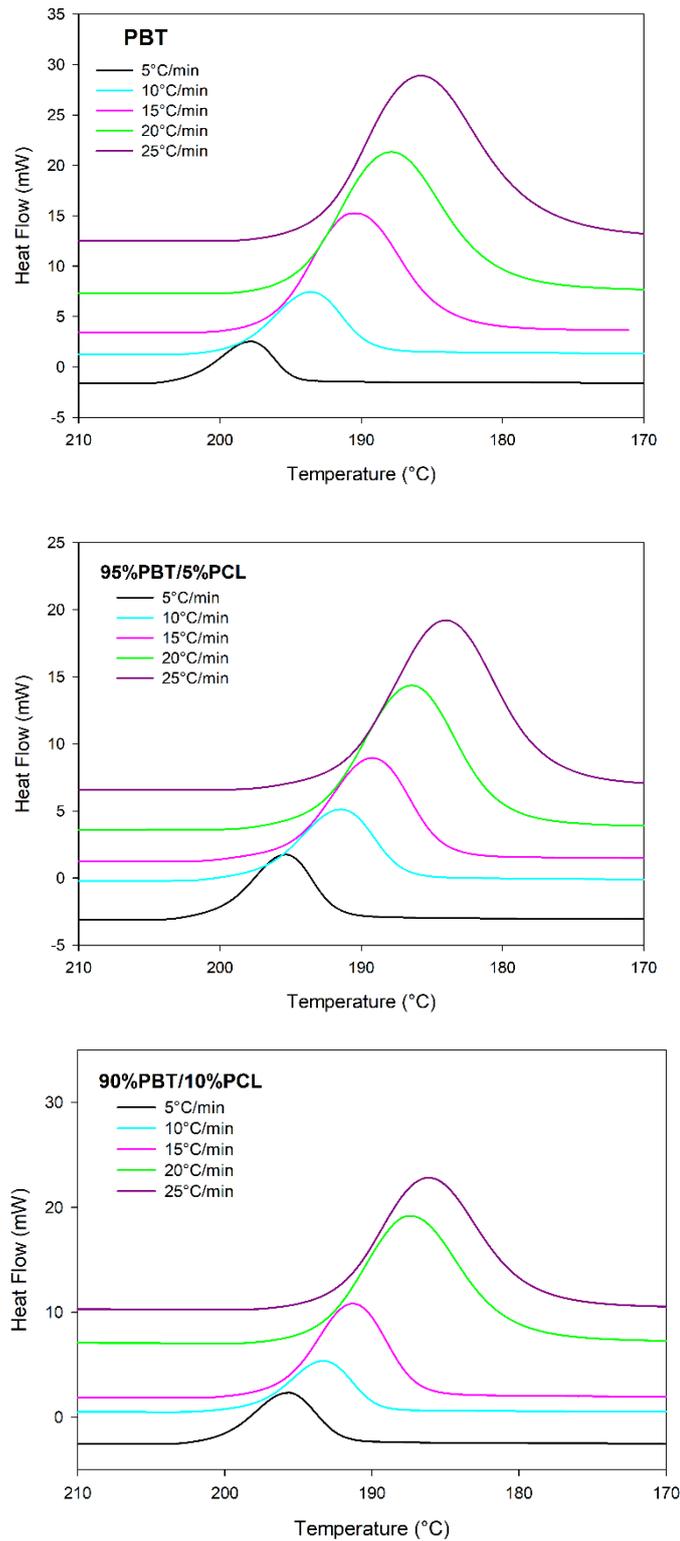


Figura A5 - Curvas de DSC adquiridas durante a cristalização a partir do fundido. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

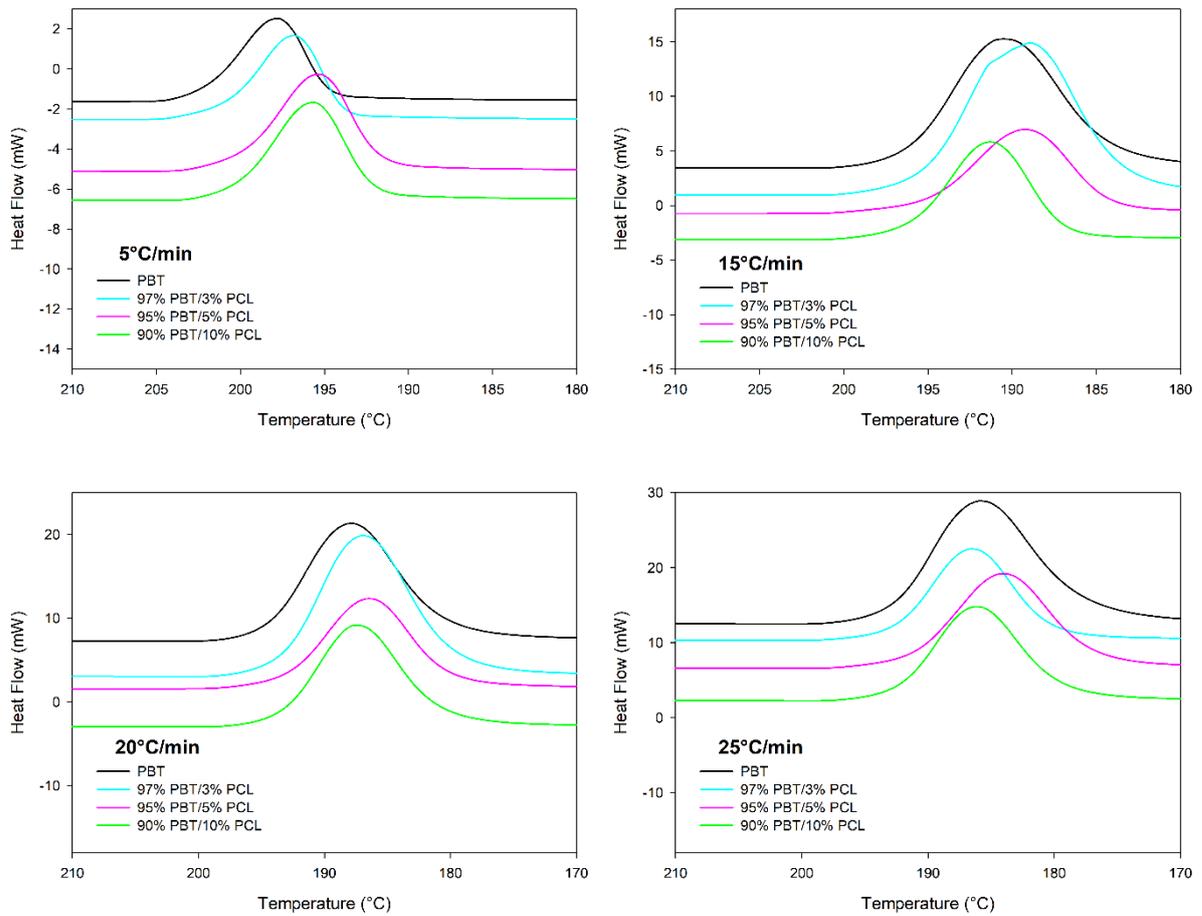


Figura A6 - Curvas de DSC adquiridas durante a cristalização a partir do fundido. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da composição evidenciado.

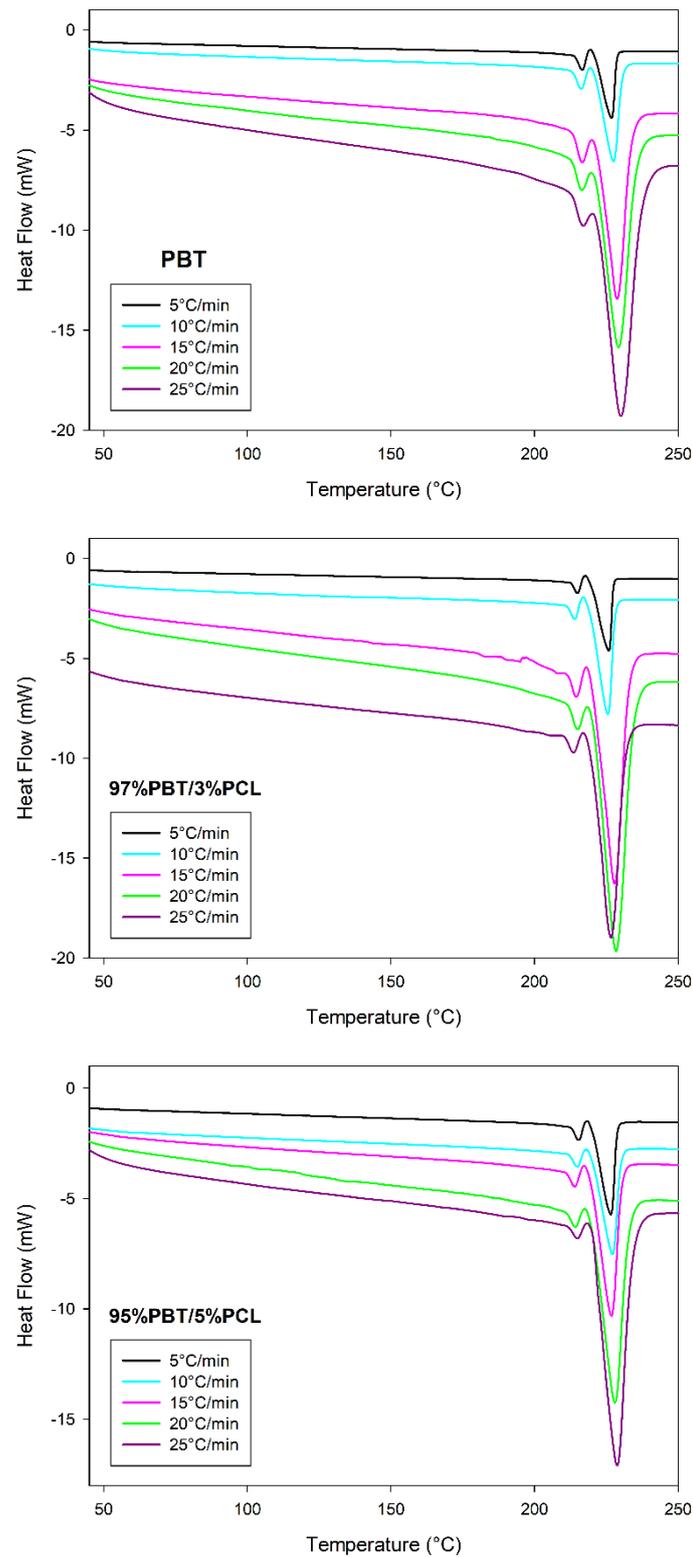


Figura A7 - Curvas de DSC adquiridas durante o segundo aquecimento. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

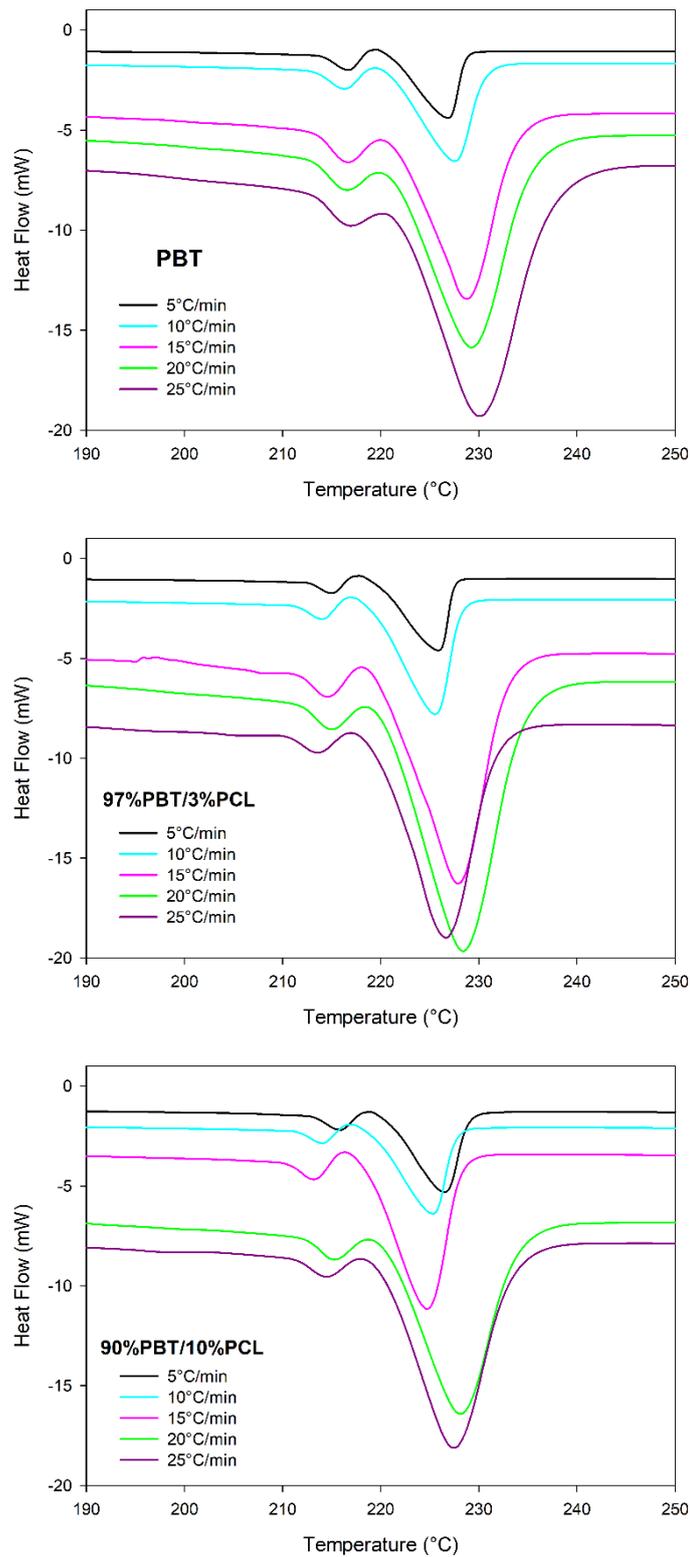


Figura A8 - Curvas de DSC adquiridas durante o segundo aquecimento – Fusão do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

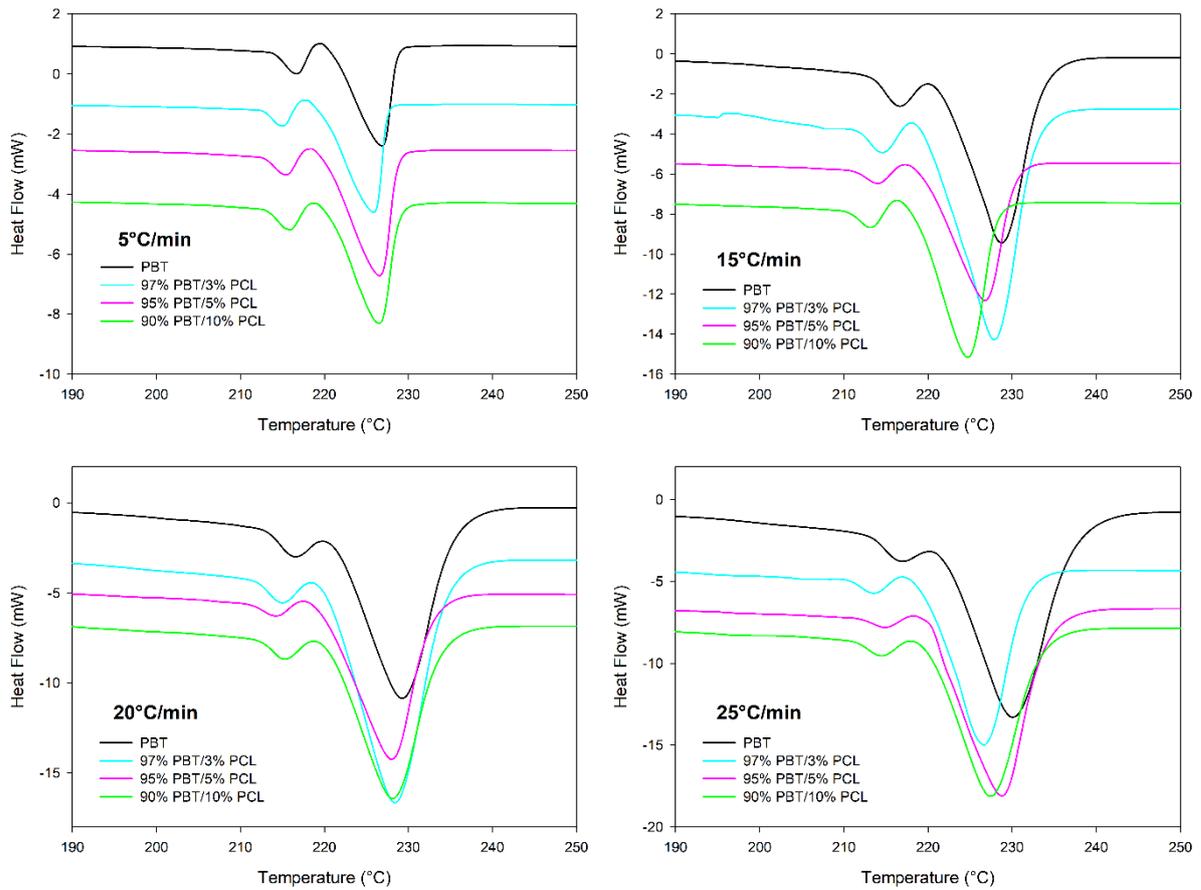


Figura A9 - Curvas de DSC adquiridas durante o segundo aquecimento – Fusão do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da composição evidenciado.

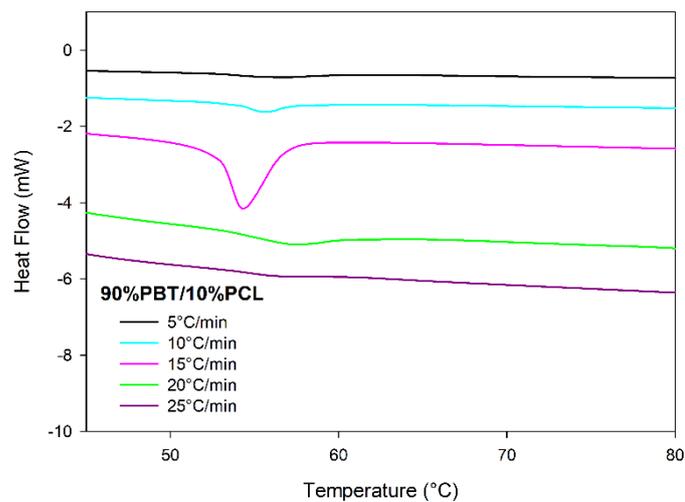


Figura A10 - Curvas de DSC adquiridas durante o segundo aquecimento – Fusão do PCL. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado

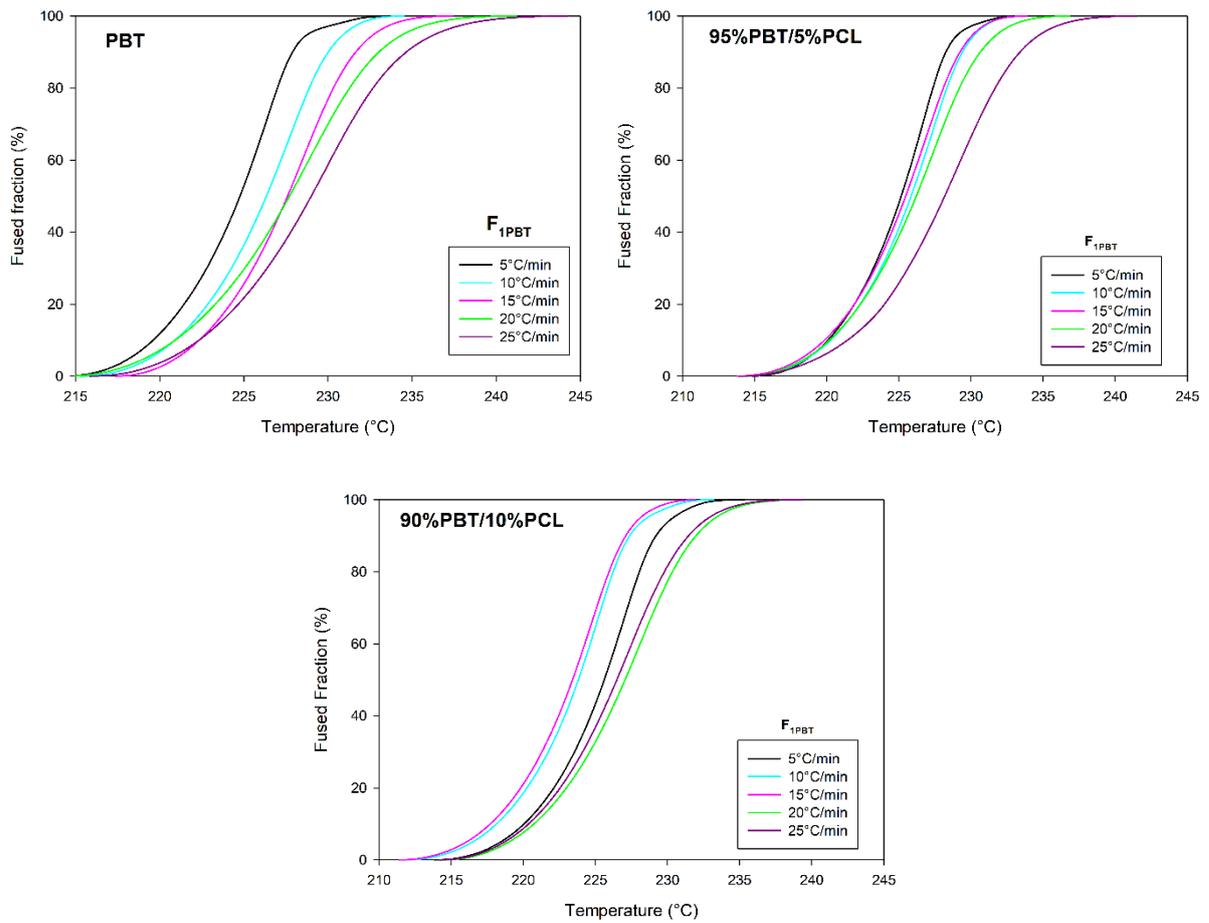


Figura A11 - Cristalinidade relativa, X , durante o primeiro aquecimento – Fusão do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

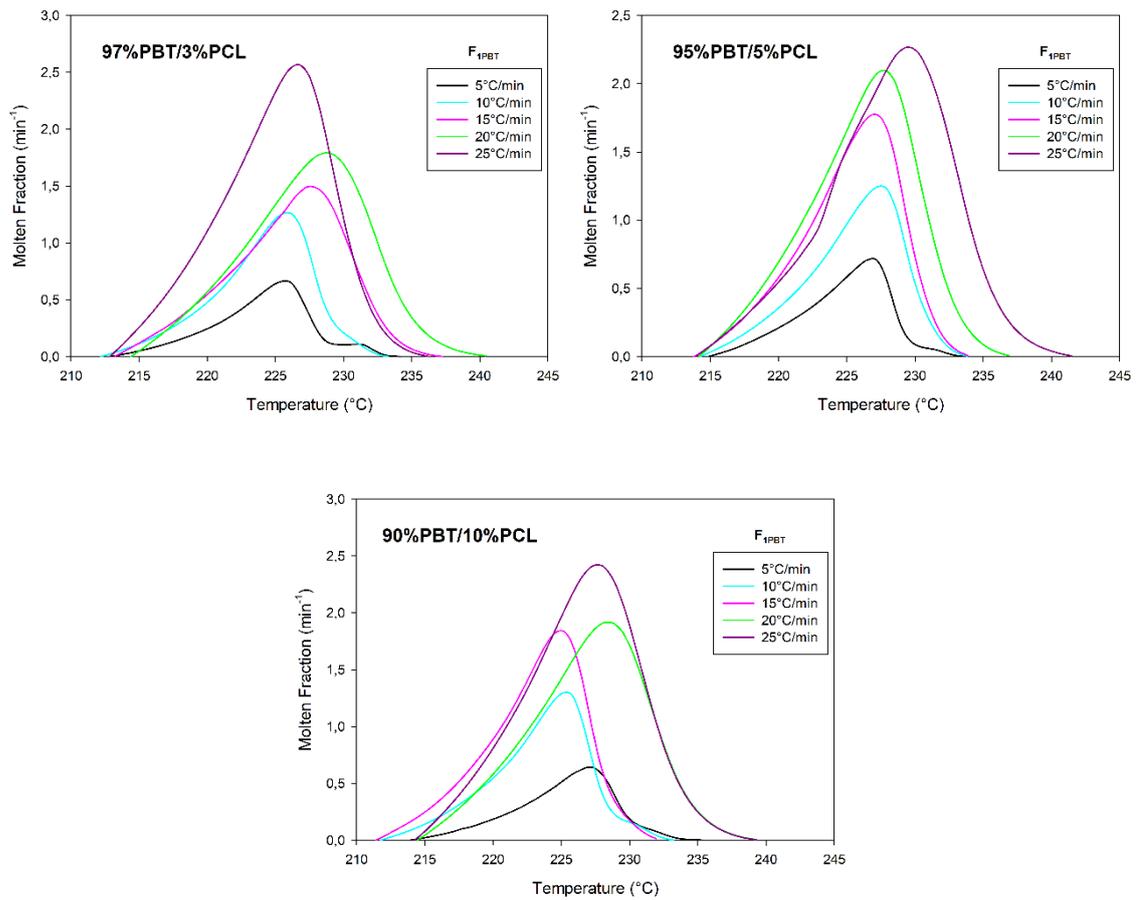


Figura A12 - Taxa de cristalização, C , durante o primeiro aquecimento – Fusão do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

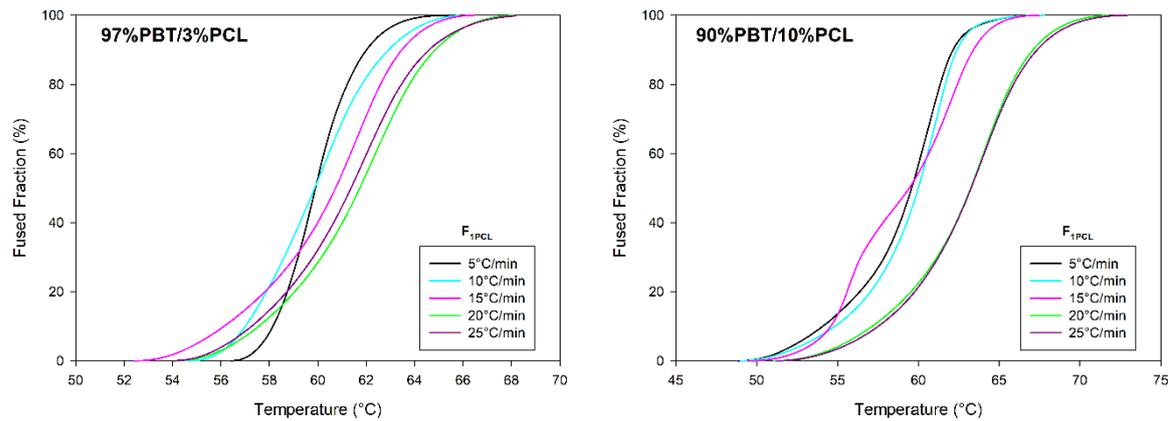


Figura A13 - Cristalinidade relativa, X , durante o primeiro aquecimento – Fusão da PCL. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

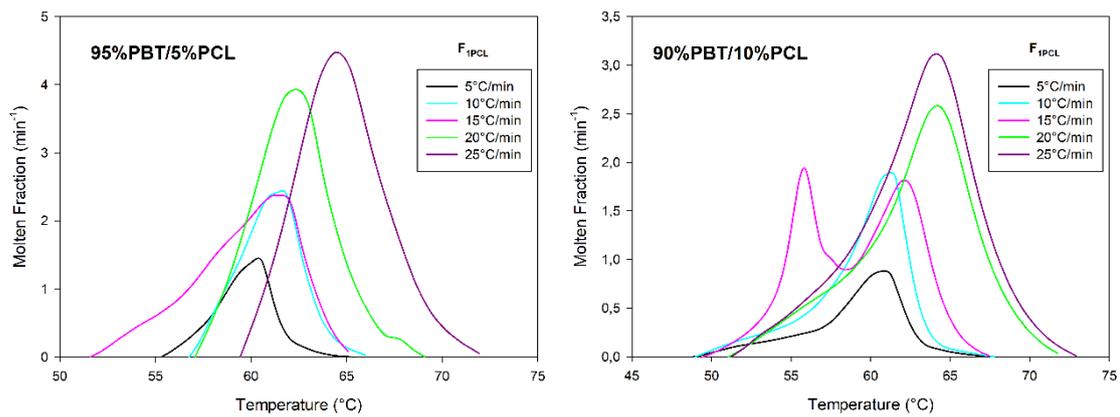


Figura A14 - Taxa de cristalização, C , durante o primeiro aquecimento – Fusão da PCL. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

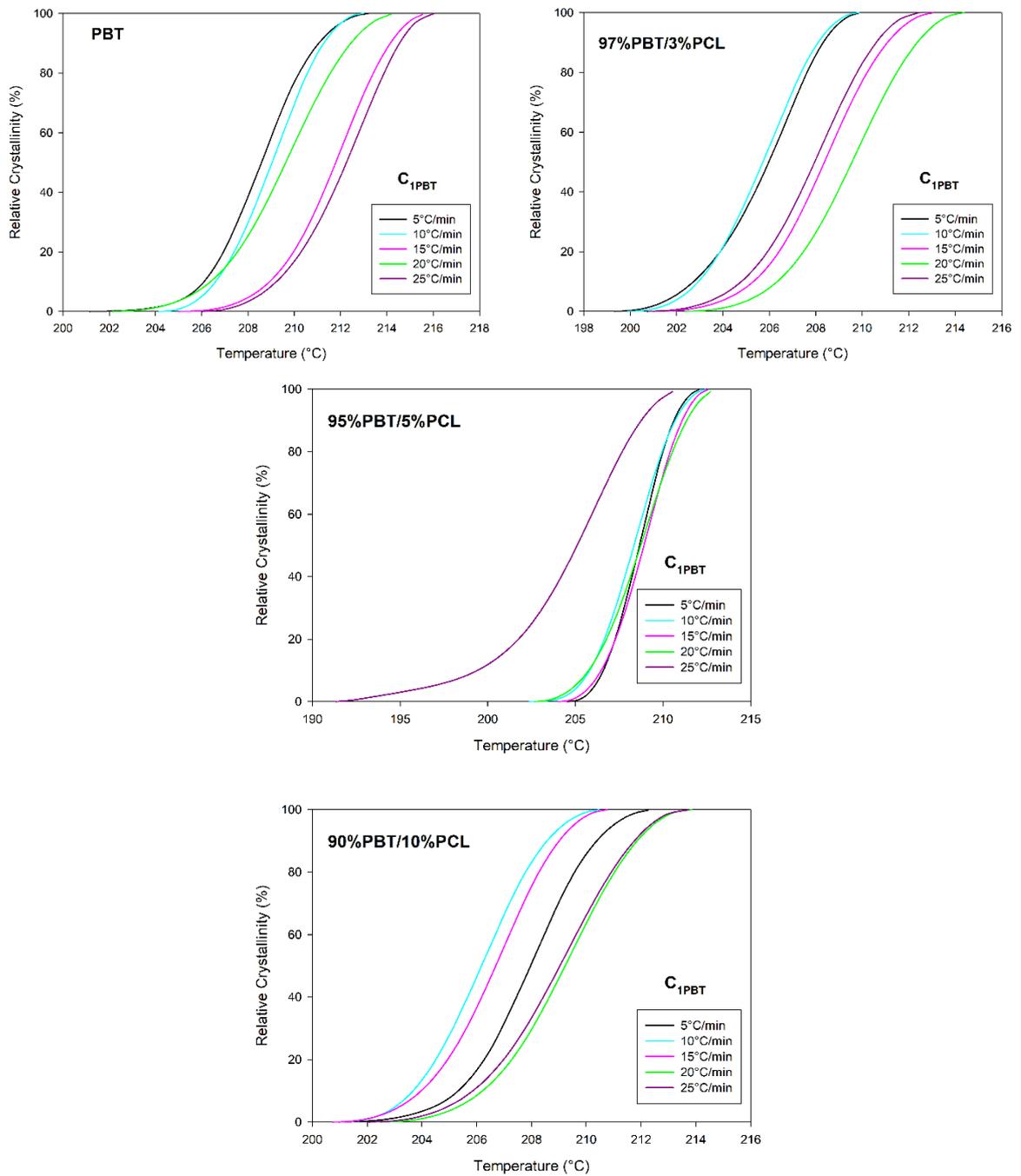


Figura A15 - Cristalinidade relativa, X , durante o primeiro aquecimento - Cristalização a frio do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

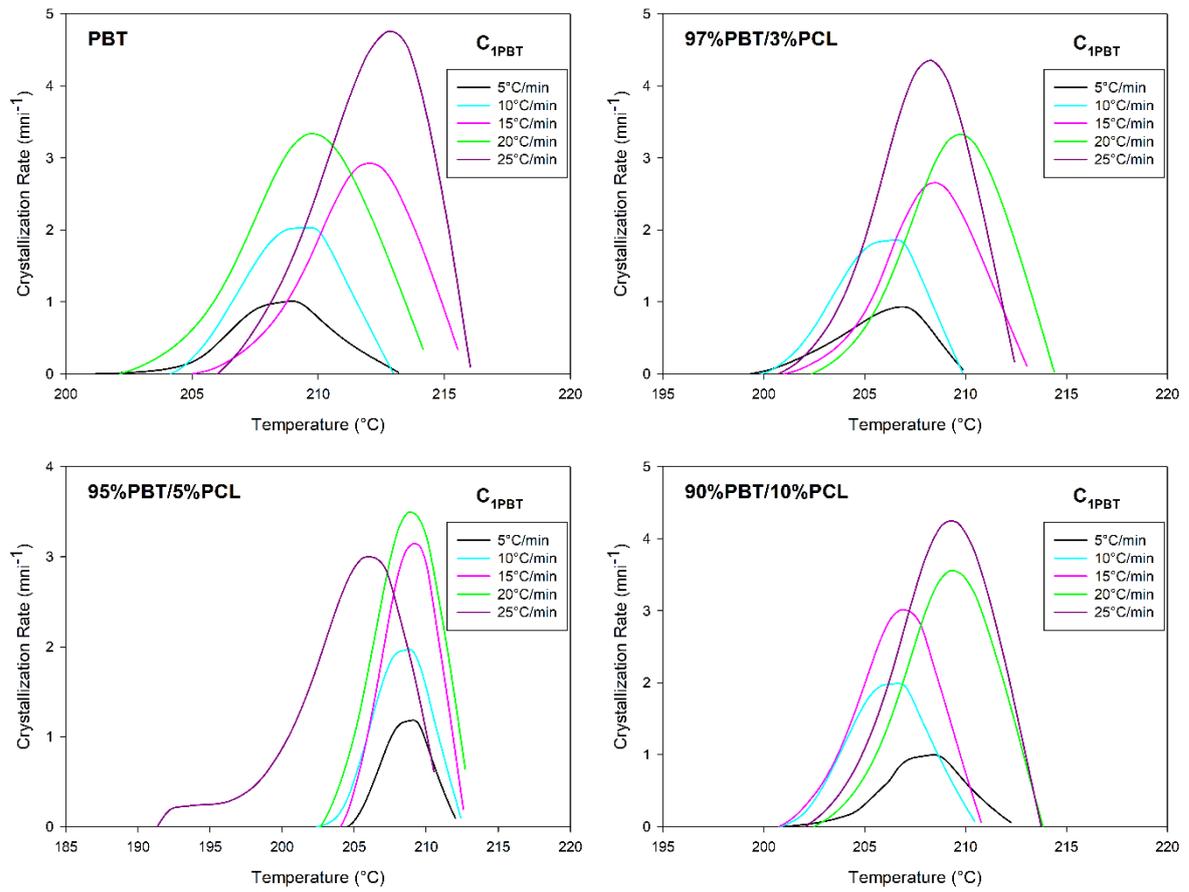


Figura A16 - Taxa de cristalização, C , durante o primeiro aquecimento – Cristalização a frio do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

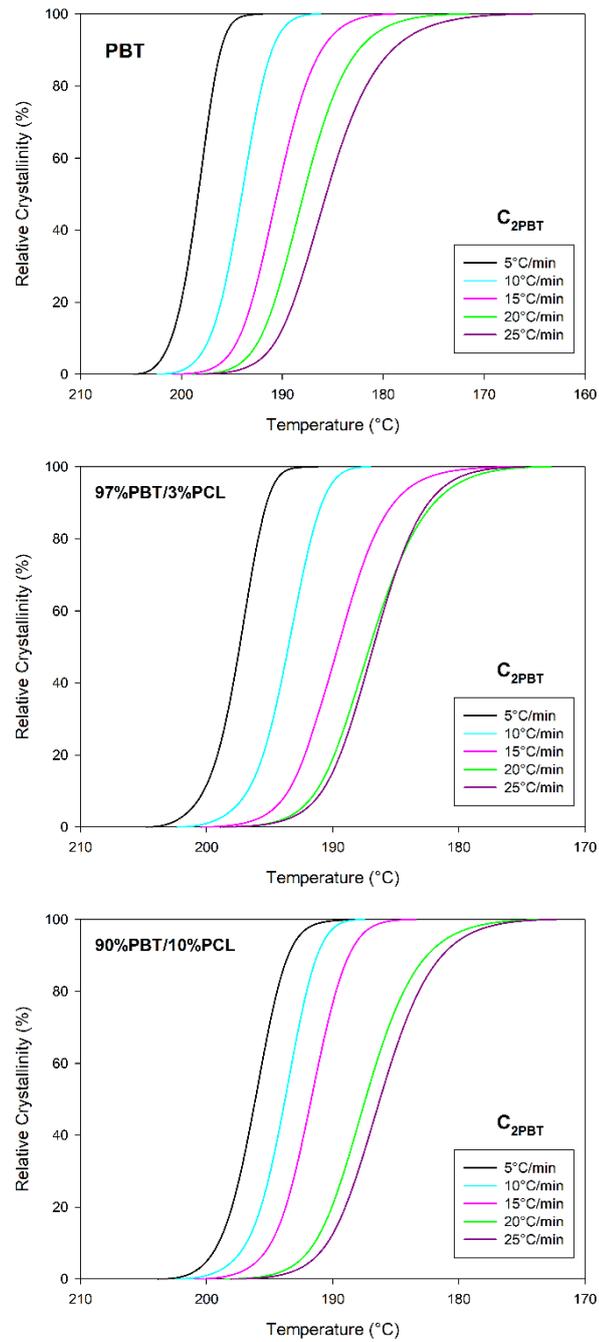


Figura A17 - Cristalinidade relativa, X , durante o resfriamento – Cristalização a partir do fundido do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

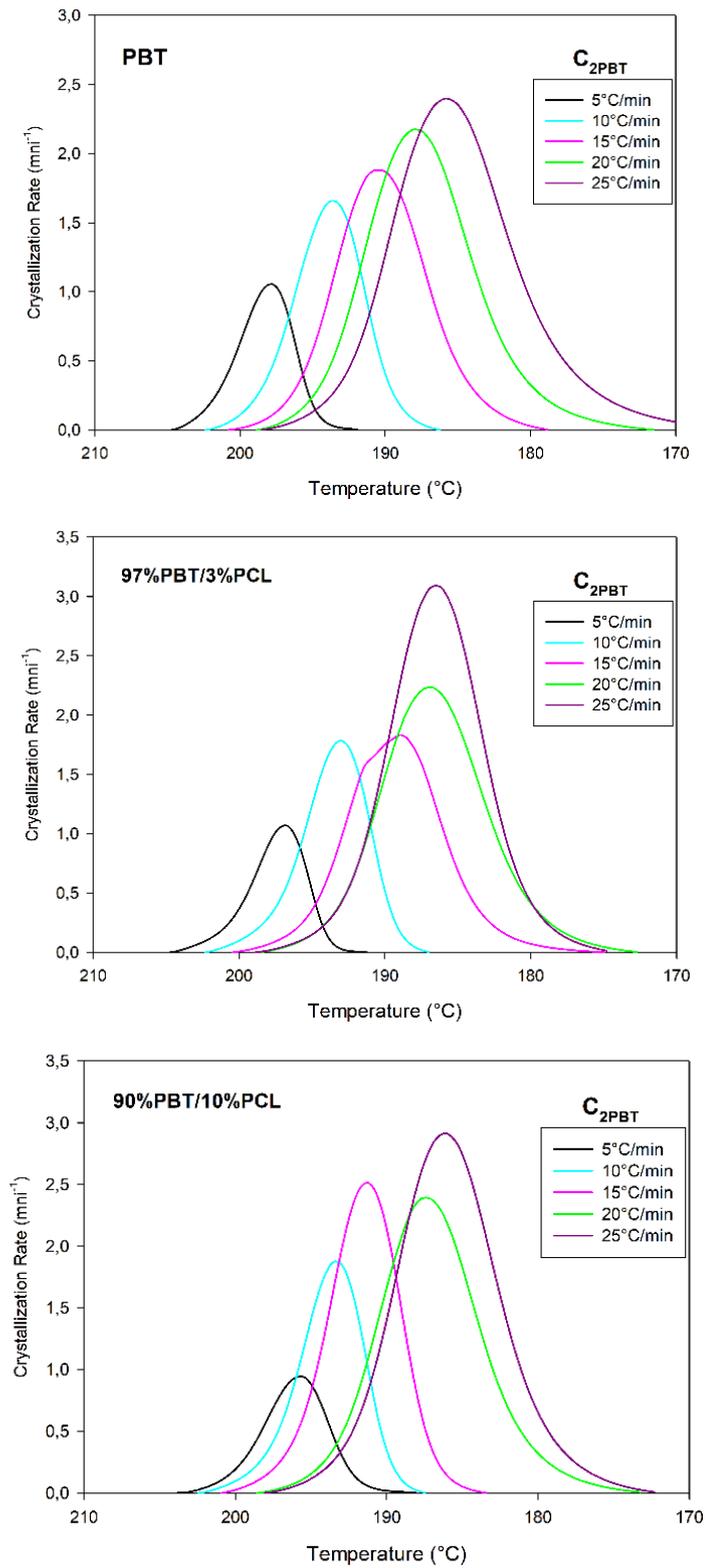


Figura A18 - Taxa de Cristalização, C , durante o resfriamento – cristalização a partir do fundido do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

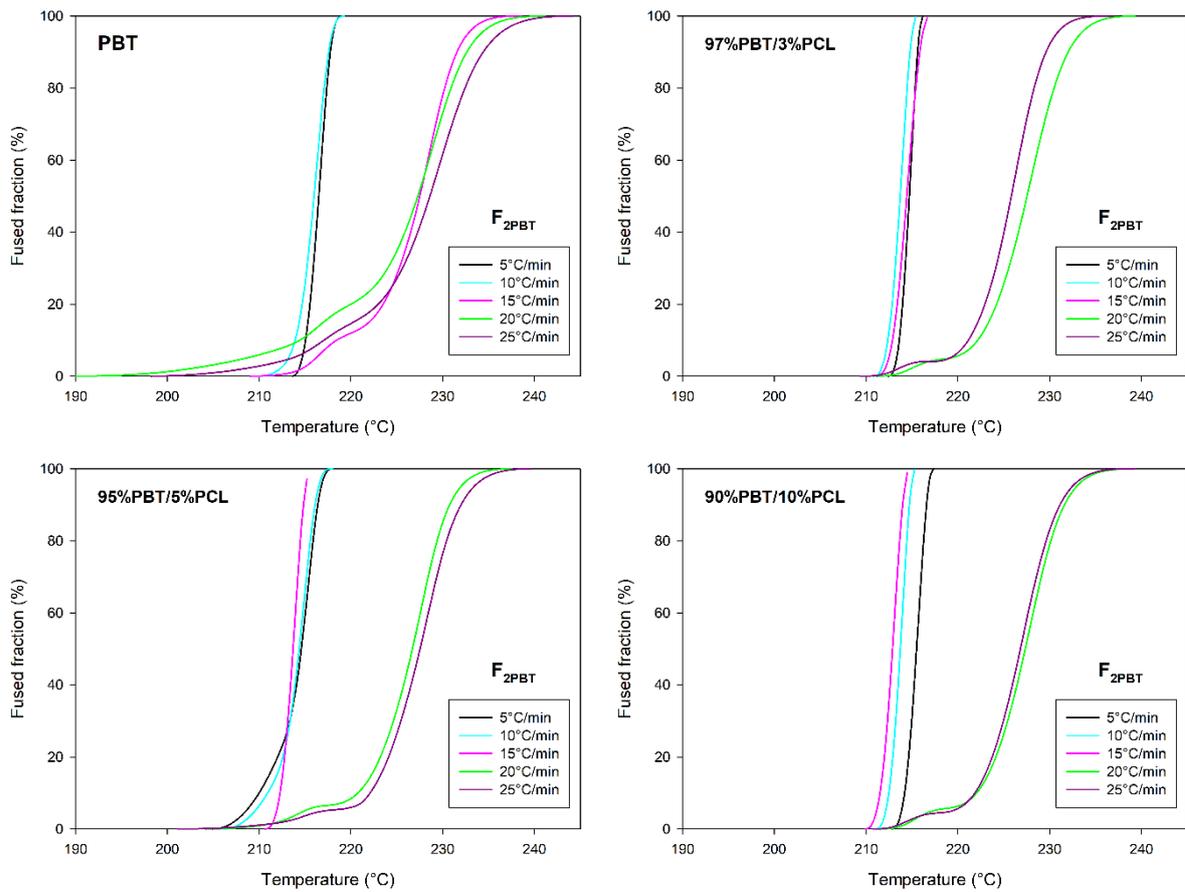


Figura A19 - Cristalinidade relativa, X , durante o segundo aquecimento – Fusão do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

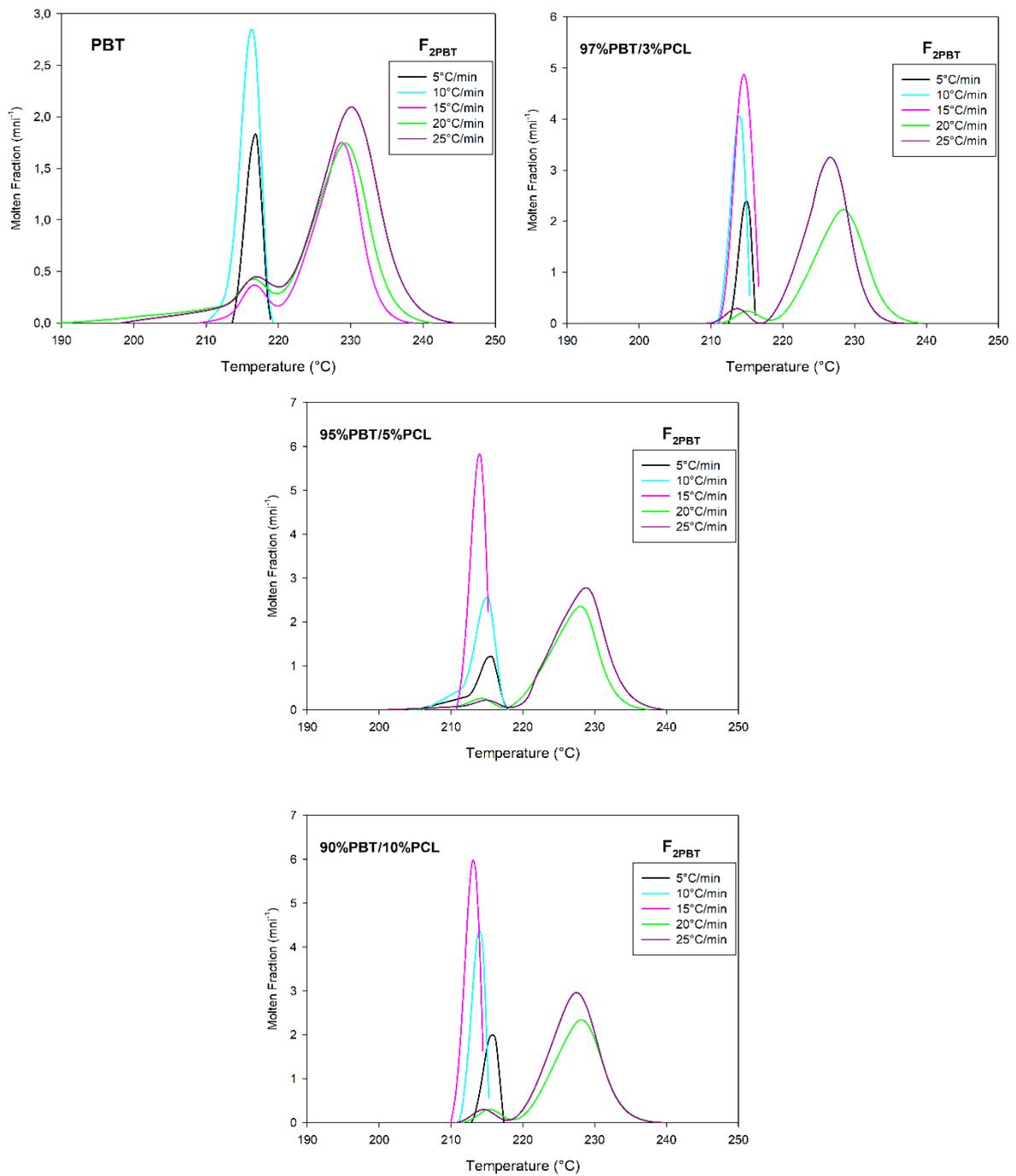


Figura A20 - Taxa de cristalização, C , durante o segundo aquecimento – Fusão do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

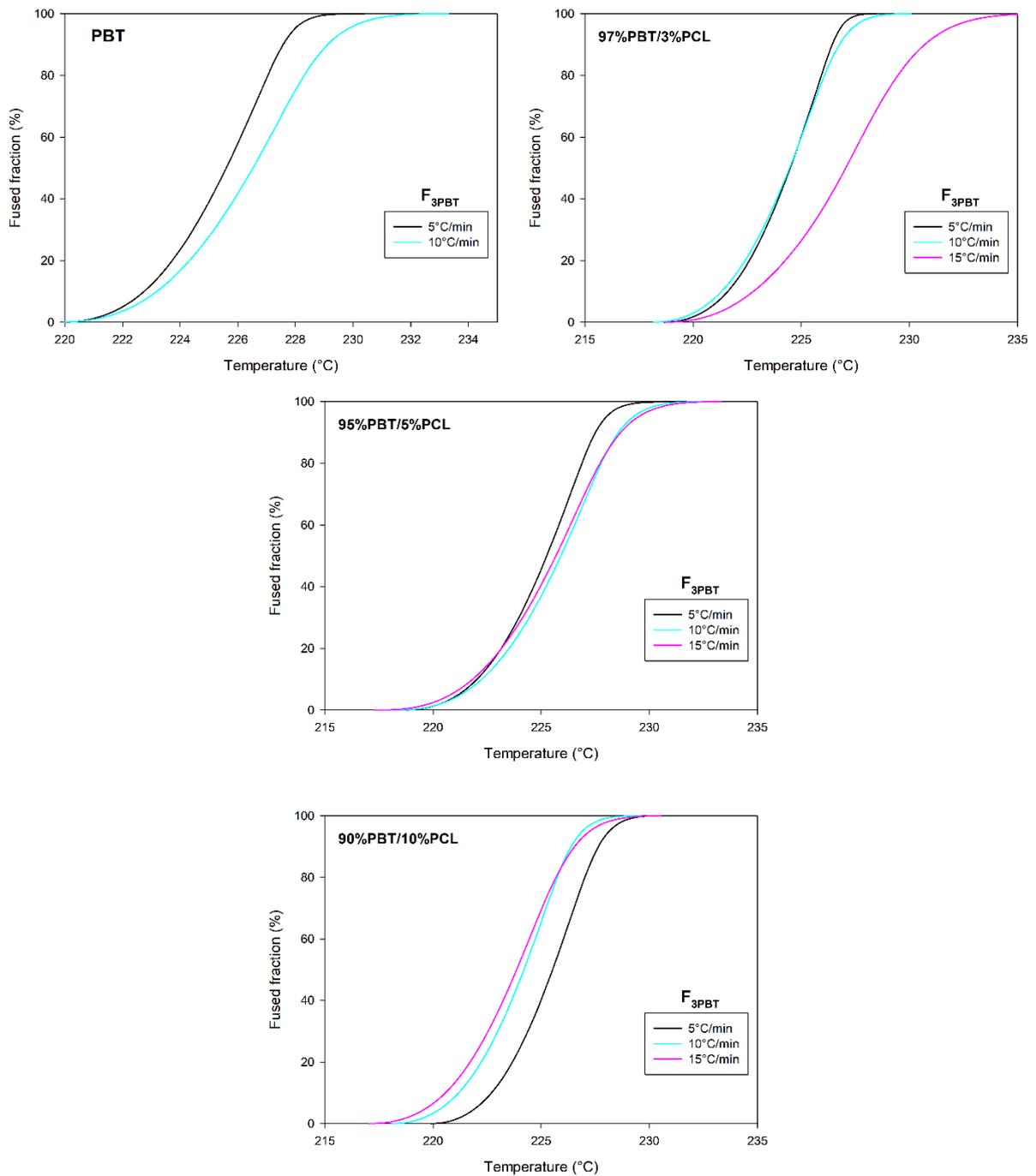


Figura A21 - Cristalinidade relativa, X , durante o segundo aquecimento – Fusão do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

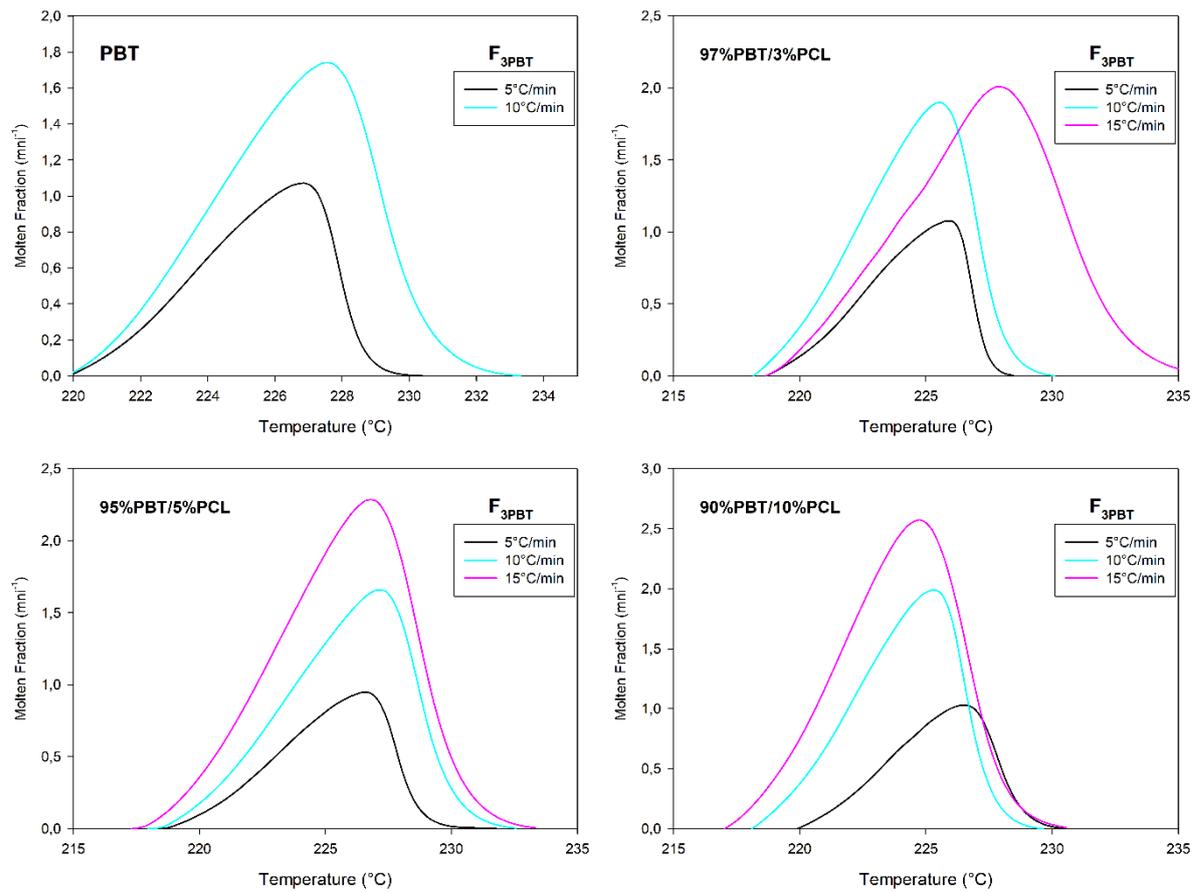


Figura A22 - Taxa de cristalização, C , durante o segundo aquecimento – Fusão do PBT. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

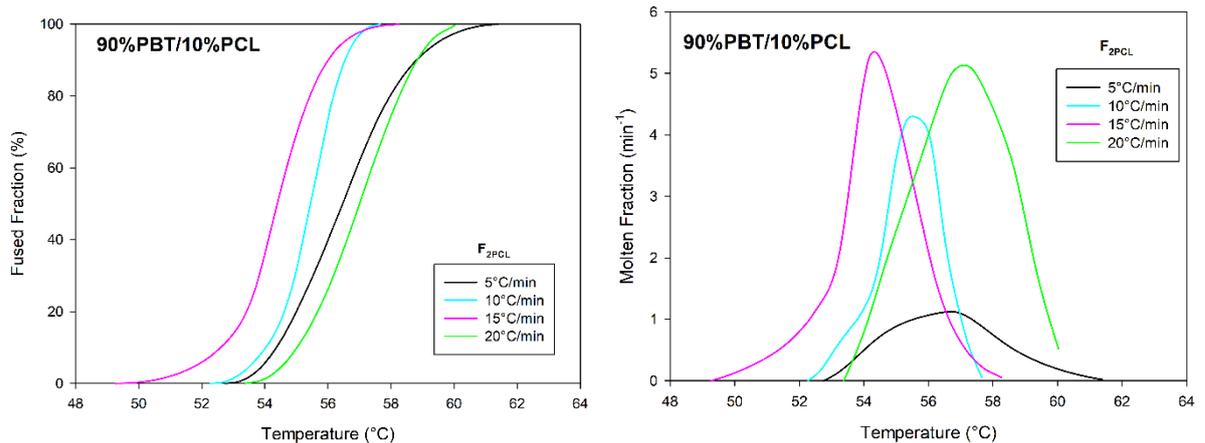


Figura A23 - Cristalinidade relativa, X e taxa de Cristalização, C , durante o segundo aquecimento – Segunda fusão da PCL. Composições e taxas de aquecimento indicadas. Efeito da taxa de aquecimento evidenciado.

Tabela A1 – Segunda Fusão do PBT – F₂

Φ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_{m1}	T_{m2}	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_m	ΔX_c
(°C.min ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	213.79	216.50	218.84	216.88	-	0.55	1.8357	6.13	4.38
10	210.53	215.98	218.95	216.34	-	0.55	2.8539	4.65	3.32
15	210.68	227.52	236.97	216.74	228.78	1.14	1.7524	42.38	30.27
20	193.05	227.30	239.54	216.57	229.27	1.73	1.7478	55.31	39.51
25	200.38	228.61	242.37	217.02	230.10	1.14	2.0978	59.16	42.26

Tabela A2 - Segunda Fusão do PBT – F₃

ϕ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_m	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_m	ΔX_c
(°C.min ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	220.27	225.60	229.52	226.86	1.09	1.0720	40.16	28.68
10	220.18	226.52	232.33	227.58	0.65	1.7418	36.03	25.74
15	-	-	-	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela A3 – Cristalização a frio do PBT – C₁

Φ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_c	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_c	ΔX_c
(°C.min ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	202.13	208.58	213.05	208.95	1.29	1.0102	5.02	3.59
10	204.48	209.03	212.81	209.46	0.45	2.0319	2.66	1.90
15	205.66	211.79	215.67	212.00	0.41	2.9293	3.41	2.43
20	202.72	209.63	214.29	209.79	0.34	3.3404	4.67	3.34
25	206.40	212.25	215.90	212.8	0.23	4.758	2.13	1.52

Tabela A7 - Cristalização a frio para 97PBT3PCL – C₁ (PBT)

ϕ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_c	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_c	ΔX_c
(°C.min ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	199.77	205.96	209.87	206.84	1.24	0.9330	2.56	1.83
10	200.32	205.70	209.69	206.52	0.54	1.8598	2.68	1.91
15	201.64	208.37	212.97	208.46	0.44	2.6588	5.28	3.77
20	202.91	209.56	214.19	209.71	0.33	3.3306	8.37	5.98
25	201.32	207.95	212.32	208.20	0.26	4.3608	4.30	3.07

Tabela A8 - Cristalização a partir do fundido para 97PBT3PCL – C₂ (PBT)

ϕ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_c	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_c	ΔX_c
(°C.min ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	204.07	197.39	192.32	196.84	1.37	1.0690	49.40	35.29
10	201.48	193.52	187.70	193.02	0.82	1.7848	53.33	38.10
15	199.19	189.57	176.86	188.92	0.68	1.8332	54.72	39.08
20	197.24	187.06	174.19	186.92	0.54	2.2370	105.67	75.48
25	197.31	186.77	175.69	186.48	0.44	3.0962	54.10	38.64

Tabela A9 - Primeira fusão para 97PBT3PCL – F (PCL)

ϕ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_m	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_m	ΔX_c
(°C.min ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	56.63	59.90	64.90	59.93	0.66	1.4762	17.58	12.13
10	54.96	59.86	65.74	60.33	0.49	1.7146	28.12	19.39
15	52.83	60.73	66.11	61.66	0.53	2.5454	41.68	28.74
20	54.47	61.74	67.84	62.41	0.37	3.1187	67.50	46.55
25	54.34	58.73	68.24	61.99	0.28	3.8864	71.35	49.21

Tabela A13 - Cristalização a frio para 95PBT5PCL – C₁ (PBT)

ϕ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_c	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_c	ΔX_c
(°C.min ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	204.84	208.66	212.11	209.12	0.76	1.1835	3.46	2.47
10	203.10	208.34	212.37	208.82	0.52	1.9672	3.27	2.34
15	204.37	208.91	212.56	209.19	0.30	3.1482	2.82	2.01
20	203.06	208.73	213.05	209.00	0.28	3.5060	3.38	2.41
25	191.71	205.10	210.97	206.05	0.53	3.0069	3.31	2.36

Tabela A14 - Cristalização a partir do fundido para 95PBT5PCL – C₂ (PBT)

ϕ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_c	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_c	ΔX_c
(°C.min ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	203.01	195.84	189.48	195.34	1.47	0.9192	47.71	34.08
10	200.87	192.01	185.02	191.46	0.91	1.5311	49.20	35.14
15	200.01	189.73	181.58	189.24	0.71	2.1074	52.19	37.28
20	197.40	186.77	175.17	186.43	0.55	2.3677	53.58	38.27
25	196.33	184.32	171.41	184.03	0.50	2.6640	51.47	36.76

Tabela A15 - Primeira fusão para 95PBT5PCL – F (PCL)

ϕ	$T_{0.1\%}$	$T_{50\%}$	$T_{99.9\%}$	T_m	$\tau_{1/2}$	c_{max}	ΔH_m	ΔX_c
(°C.min ⁻¹)	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)	(min)	(min ⁻¹)	(Jg ⁻¹)	(%)
5	55.56	59.73	64.52	60.40	0.84	1.4493	3.06	2.11
10	56.99	61.03	65.77	61.67	0.41	2.4341	30.91	21.32
15	52.04	60.00	65.02	61.33	0.53	2.3848	53.46	36.87
20	57.33	62.14	68.57	62.25	0.24	3.9355	30.78	21.23
25	59.68	64.59	71.67	64.37	0.20	4.4762	34.28	23.64

ANEXO 2 - Tabelas obtidas a partir das curvas de Termogravimetria (TG)

Tabela A22 – Resultados da TG para taxa de 5°C/min

Composições	Porcentagem de Massa inicial (%)	Temperatura inicial (°C)	Porcentagem de Massa final (%)	Temperatura final (°C)
PBT90PCL10	99,14	370,95	8,56	405,70
PBT95PCL5	97,46	363,00	7,34	405,13
PBT97PCL3	97,40	362,57	9,22	406,17
PBT5PCL95	92,62	370,02	10,14	414,90
PBT100	100,13	362,55	10,45	404,33
PCL100	104,12	332,44	11,13	403,69

Tabela A23 - Resultados da TG para taxa de 10°C/min

Composições	Porcentagem de Massa inicial (%)	Temperatura inicial (°C)	Porcentagem de Massa final (%)	Temperatura final (°C)
PBT90PCL10	98,08	374,97	11,11	421,54
PBT95PCL5	94,70	387,37	3,65	442,71
PBT97PCL3	99,51	378,68	11,33	422,78
PBT5PCL95	98,37	337,14	2,03	478,91
PBT100	97,73	378,24	11,29	420,26
PCL100	94,89	386,20	3,29	440,16

Tabela A24 - Resultados da TG para taxa de 15°C/min

Composições	Porcentagem de Massa inicial (%)	Temperatura inicial (°C)	Porcentagem de Massa final (%)	Temperatura final (°C)
PBT90PCL10	99,29	345,74	41,24	413,73
PBT95PCL5	97,94	385,98	33,25	428,66
PBT97PCL3	99,70	385,11	9,82	433,86
PBT5PCL95	97,92	388,86	6,68	454,88
PBT100	97,79	385,19	10,55	430,52
PCL100	94,51	397,40	2,98	445,78

Tabela A25 - Resultados da TG para taxa de 20°C/min

Composições (20°C/MIN)	Porcentagem de Massa inicial (%)	Temperatura inicial (°C)	Porcentagem de Massa final (%)	Temperatura final (°C)
PBT90PCL10	98,46%	390,78	8,01	444,08
PBT95PCL5	98,99	393,14	10,59	438,09
PBT97PCL3	99,51	393,06	8,86	436,90
PBT5PCL95	97,12	399,38	4,33	455,12
PBT100	99,15	391,85	9,78	437,57
PCL100	98,02	395,30	5,62	454,81