

# Estudo da cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno) (PET) para produção de embalagens

M. S. Rabello<sup>1\*</sup>, R. M. R. Wellen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia de Materiais, Av. Aprígio Veloso – 882, Bodocongó, 58109 – 970, Campina Grande – PB, Brasil.

(Recebido em 18/07/2008; revisado em 18/08/2008; aceito em 18/08/2008)

(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

---

## Resumo:

O pico exotérmico observado durante aquecimento de uma análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) do PET é devido ao processo de cristalização a frio originado do rearranjo das regiões amorfas numa fase cristalina. A ocorrência de cristalização a frio nas pré-formas e chapas termoformadas é atualmente a principal causa de refugo industrial nas fábricas de produtos de PET. Em alguns casos, a quantidade de refugo chega a atingir patamares de 15% da produção, elevando consideravelmente o custo do produto final. A cristalização a frio ocorre quando temperaturas inadequadas são utilizadas durante a etapa de aquecimento das pré-formas ou quando o PET utilizado apresenta alta tendência para cristalização. Em ambos os casos, o PET parcialmente cristalizado não possui elasticidade suficiente e, assim, a garrafa não adquire a sua forma final desejada. Este trabalho tem como objetivo investigar a cristalização a frio do PET em condições isotérmicas e não isotérmicas e determinar sua influência nas propriedades finais deste polímero, de modo a favorecer um melhor entendimento do fenômeno e das variáveis de processo que possam ser controladas.

**Palavras-chave:** PET; cristalização a frio; DSC; propriedades mecânicas

---

## Abstract:

The exothermic peak that is frequently observed during the heating scan of a differential scanning calorimetry (DSC) experiment of poly(ethylene terephthalate) (PET) is due to a cold crystallization process, originating from the rearrangement of amorphous regions into a crystalline phase. The cold crystallization in preforms and thermoformed foils is nowadays the main cause for industrial scrap of PET products. In some cases the amount of scrap is as high as 15% of the production, rising considerably the cost of the final product. The cold crystallization occurs when inadequate temperatures are used during heating of preforms or when PET presents high tendency for crystallization. In both cases PET partially crystallized doesn't possess enough elasticity and the bottle does not acquire the wanted final form. This work has as objective investigate the cold crystallization of PET in isothermal and non-isothermal conditions and to determine its influence in the final properties of this polymer.

**Keywords:** PET; cold crystallization; DSC; mechanical properties

---

\* E-mail: [marcelo@dema.ufcg.edu.br](mailto:marcelo@dema.ufcg.edu.br) (M.S. Rabello)

## 1. Introdução

O consumo de PET para fabricação de embalagens encontra-se em constante crescimento, principalmente na crescente substituição de embalagens de vidro e de folha de flandres por garrafas de PET. As principais vantagens dessa substituição são uma melhor relação custo/benefício para a indústria e propriedades mais atrativas para o consumidor final, incluindo leveza e resistência mecânica[1]. Do ponto de vista industrial, as embalagens de PET obtidas por injeção-sopro caracterizam-se por excelente processabilidade, atingindo-se patamares de milhares de garrafas por hora de produção. Além disso, as temperaturas envolvidas são bem inferiores às praticadas na fabricação de garrafas de vidro.

As características físicas e mecânicas de produtos PET dependem de uma combinação de variáveis que inclui as características do material, sua composição, cristalinidade, orientação molecular decorrente do processo e tensões internas geradas durante a fabricação. Como um polímero cristalizável, o PET apresenta uma grande dependência de suas propriedades com as condições de processamento. A sua estrutura molecular apresenta grupos alifáticos contendo ésteres e grupos aromáticos como mostrado na Figura 1:

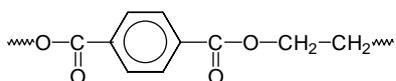


Figura 1– Unidade química repetitiva do PET.

Embora a regularidade e a polaridade da molécula favoreçam a estruturação cristalina, os grupos aromáticos são volumosos e, com baixa mobilidade, tornam lento o processo de cristalização. Em outras palavras, embora o PET seja um polímero inerentemente cristalizável, possui baixa velocidade de cristalização. Assim, de acordo com as condições de resfriamento a partir do estado fundido durante o processamento, o produto pode ser obtido no estado amorfo (com pouca ou nenhuma cristalinidade) ou no estado semicristalino. Vale a regra geral de que resfriamento brusco, como utilizado na injeção de pré-formas em molde gelado, leva a obtenção de produtos amorfos enquanto que em resfriamento lento, como na injeção em molde quente, o produto obtido é semicristalino.

A cristalização do PET pode ou não ser desejável, dependendo de sua aplicação. Por exemplo, na produção de garrafas para embalagens por injeção-sopro as pré-formas devem estar completamente amorfas para, durante o aquecimento subsequente possibilitar o sopro e o estiramento. Nesse caso a cristalização da pré-forma durante a injeção não é desejável, devendo-se utilizar molde gelado (~15°C). Por outro lado, na

injeção de produtos onde alta rigidez e estabilidade ao calor são propriedades desejáveis, o molde deve ser aquecido (90-120°C) para a obtenção de peças semicristalinas [2,3].

O PET pode ser obtido tanto no estado semicristalino (resfriamento lento a partir do “melt”) ou no estado amorfo através de choque térmico (resfriamento brusco) [4]. Esta situação é alcançada como consequência das condições de processo, mas mesmo no estado amorfo, as moléculas do polímero são inerentemente cristalizáveis. Se esse produto for aquecido acima de sua temperatura vítrea (onde as moléculas adquirem mobilidade) poderá haver um rearranjo molecular e ocorrer cristalização. Este fenômeno é chamado de cristalização a frio e ocorre a partir do estado sólido (amorfo) e não a partir do melt como na cristalização convencional.

O grande problema da indústria de garrafas de PET é a cristalização a frio das pré-formas que ocorre se temperaturas inadequadas são utilizadas e/ou se o grade de PET possui alta tendência a cristalizar. Este tipo de fenômeno é visualizado pelo embranquiamento dos produtos e perda de transparência (Figura 2).



Figura 2 – Pré-formas de PET amorfa, parcialmente cristalina e cristalina (da esquerda para direita).

A cristalização a frio de pré-formas é a principal causa de refugos na indústria de embalagens de PET. Nas regiões cristalizadas a pré-forma não adquire maleabilidade suficiente para ser soprada uma vez que o módulo elástico do PET semicristalino é muito superior do PET amorfo na temperatura de sopro [4]. A Figura 3 mostra uma garrafa de PET obtida após a etapa de sopro com ocorrência de defeito de moldagem. Neste exemplo a cristalização a frio ocorreu parcialmente durante o reaquecimento e inviabilizou o processo de deformação (sopro e estiramento). Nas regiões cristalinas da pré-forma a deformação fica restringida e impedindo a conformação completa da garrafa.



Figura 3 – Garrafa de PET após etapa de sopro utilizando-se uma pré-forma que cristalizou parcialmente durante o aquecimento. Note que a transformação foi altamente heterogênea, com algumas regiões pouco deformadas.

Embora a cristalização a frio seja indesejável durante o reaquecimento da pré-forma e antes do sopro, sua ocorrência durante a fase de sopro-estiramento é importante, pois o material semicristalino possui melhores propriedades mecânicas e de barreira. Da mesma forma, durante a termoformagem do PET a cristalização a frio pode ser desejável para a obtenção de produtos mais rígidos e mais resistentes ao calor. Na fabricação de embalagens de PET utiliza-se geralmente o “PET grau garrafa”, que são copolímeros a base de comonômeros como ácido isoftálico [5,6] ou ciclohexanodimetanol [7]. A presença de um comonômero torna a estrutura molecular menos regular e, portanto, com menor tendência à cristalização durante o aquecimento [8-11]. Uso de grades não cristalizáveis inviabilizaria a cristalização durante a fase de sopro-estiramento, o que não seria desejável.

Com base no exposto, verifica-se que a cristalização a frio do PET é um fenômeno bastante dinâmico e dependente de determinadas variáveis como temperatura e características moleculares do polímero. Para que se potencialize a processabilidade e o desempenho do produto os fatores que controlam seu comportamento de cristalização devem ser muito bem entendido. Pelo acelerado crescimento do PET no mercado de embalagens e de outros produtos essas questões assumem importância tanto econômica como tecnológica.

Este trabalho tem como objetivo descrever a cristalização a frio do PET em condições isotérmicas e não isotérmicas e determinar sua influência nas propriedades finais deste polímero, de modo a favorecer um melhor entendimento do fenômeno e das variáveis de processo que possam ser controladas.

Descrições mais detalhadas do procedimento a ser descrito neste artigo e uma visão mais científica da cinética de cristalização podem ser encontradas em outras publicações dos autores [12,13].

## 2. Materiais e métodos

### 2.1. Material

O PET produzido pela Terphane Ltda (PE) foi utilizado na forma de chapas amorfas com 0,5mm de espessura, obtidas por extrusão seguido de choque térmico. Esse material possui uma viscosidade intrínseca de 0,7 dL/g em orto-clorofenol.

### 2.2. Análises de DSC

O DSC foi utilizado como ferramenta de avaliação da cristalização a frio do PET em duas diferentes condições: (i) com aquecimento progressivo da amostra (cristalização não isotérmica); (ii) com avaliação do efeito do tempo de permanência em uma dada temperatura (cristalização isotérmica). Em ambas as situações utilizou-se um equipamento Shimadzu DSC-50 com cerca de 8mg de PET. No estudo da cristalização a frio em condições não isotérmicas, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até a fusão completa (~270°C) utilizando-se taxas de aquecimento que variaram de 2,5 a 40 °C/min. Na cristalização isotérmica as amostras foram aquecidas rapidamente (~100°C/min) da temperatura ambiente até a temperatura alvo de cristalização (entre 100 e 150 °C). A exoterma de cristalização foi registrada em função do tempo, até que nenhuma variação com respeito à linha base fosse observada. A partir dos termogramas obtidos determinaram-se as temperaturas de transições térmicas, a cristalinidade e os dados cinéticos.

### 2.3. Análises da estrutura e propriedades mecânicas do PET

Para exemplificar o efeito da cristalização a frio no comportamento mecânico do PET, chapas amorfas do polímero com dimensões de 140 x 100 x 0,5 mm foram submetidas a um aquecimento a 80°C numa prensa hidráulica dotada de aquecimento elétrico, sob força de 5 toneladas. O comportamento das amostras foi analisado em função do tempo de permanência na prensa, que variou de 1 a 120 min. Os ensaios mecânicos foram realizados em um equipamento Testometric Micro 350 operando a uma velocidade de 5 mm/min, segundo a norma ASTM D 638. As amostras também foram analisadas por DSC em condições não isotérmicas, onde o aquecimento foi realizado da temperatura ambiente até a fusão completa.

## 2.4. Análises de difração de raios-X

Análises por difração de raios-X foram conduzidas em um aparelho Siemens D500 numa faixa de  $2\theta = 5$  a  $90^\circ$ , a uma velocidade de  $0,02^\circ/s$ , tensão de 40kV e amperagem de 40 mA.

## 3. Resultados e discussão

Uma curva típica de DSC do PET utilizado neste trabalho está mostrado na Figura 4. A transição vítrea ( $T_g$ ) ocorreu em torno de  $71^\circ\text{C}$ , a cristalização a frio ( $T_c$ ) em  $\sim 120^\circ\text{C}$  e a fusão ( $T_m$ ) em  $\sim 255^\circ\text{C}$ . Nas aplicações do PET para indústria de embalagens, as pré-formas injetadas são reaquecidas em uma faixa de temperatura entre a  $T_g$  e o início da cristalização a frio ( $T_{ci}$ ). Como será mostrado posteriormente essas temperaturas dependem da velocidade de aquecimento. Para a taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  empregada na Figura 4 esta faixa de temperatura é de  $71-105^\circ\text{C}$ . A temperatura de reaquecimento não deve estar nem abaixo nem muito acima desta faixa, já que abaixo da  $T_g$  as cadeias encontram-se congeladas e a deformação não é possível, enquanto que em temperaturas superiores a  $T_{ci}$  o polímero encontra-se na zona de cristalização, inviabilizando a etapa de sopro-estiramento como mostrado na Figura 3. Como também será apresentado adiante, o tempo de permanência do material em temperaturas elevadas é um fator igualmente importante.

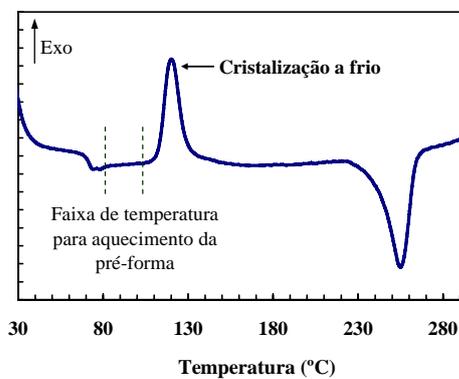


Figura 4 – Curva típica de DSC do PET obtida a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  com indicação das transições térmicas existentes.

### 3.1. Cristalização não isotérmica

A Figura 5 mostra algumas curvas de DSC obtidas em diferentes velocidades de aquecimento. Pode-se observar um deslocamento dos picos de cristalização a frio para temperaturas mais elevadas com o aumento da taxa de aquecimento, enquanto que em baixas taxas de aquecimento a cristalização teve início em temperaturas inferiores. A cristalização durante o aquecimento depende da magnitude das velocidades de nucleação e crescimento cristalino. Em baixas velocidades de aquecimento tem-se um maior tempo disponível para a cristalização e, assim esta é completada em temperaturas mais baixas. Observa-se também nesta figura que o comportamento de fusão do PET praticamente não foi afetado para as diferentes taxas de aquecimento empregadas.

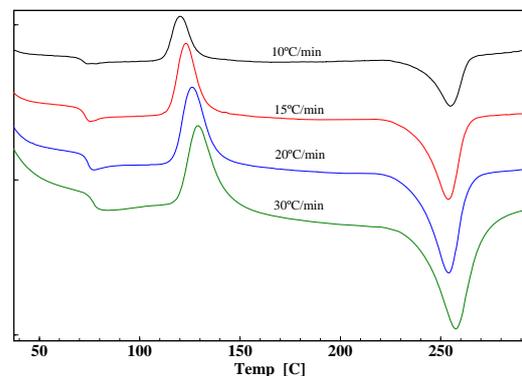


Figura 5 – Curvas de DSC durante o aquecimento do PET em diferentes taxas de aquecimento.

A partir dos termogramas da Figura 5 determinou-se a influência da velocidade de aquecimento na temperatura vítrea ( $T_g$ ) e na temperatura de cristalização a frio ( $T_c$ ) para as várias situações. Os resultados estão mostrados na Figura 6 e na Figura 7.  $T_g$  é uma característica muito importante dos plásticos; é uma transição térmica de segunda ordem que marca o início da mobilidade segmental. Abaixo de  $T_g$  as moléculas permanecem imóveis e acima de  $T_g$  existe mobilidade molecular. Na Figura 6 observa-se um aumento linear da  $T_g$  no sentido da taxa crescente. A transição vítrea é um fenômeno de relaxação molecular e quanto mais rápido for o aquecimento menos tempo se tem para que o processo de relaxação ocorra, que passa então a ser observado em temperaturas mais elevadas.

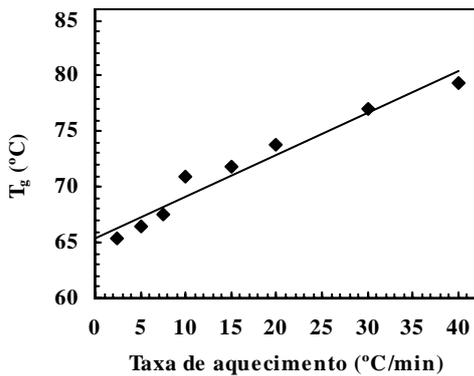


Figura 6 – Efeito da taxa de aquecimento na T<sub>g</sub> do PET.

A Figura 7 mostra graficamente a influência da taxa de aquecimento na temperatura de cristalização a frio. Nota-se que esta propriedade aumentou progressivamente, sugerindo uma redução na velocidade geral de cristalização com o aumento da velocidade do experimento. Quanto maior a taxa de aquecimento, menor o tempo disponível para ocorrência de nucleação cristalina, o que reduz a velocidade global de cristalização de forma análoga ao que ocorre com a cristalização a partir do estado fundido. Para as amostras que apresentam uma menor T<sub>c</sub> menos energia será necessária para relaxação da fase amorfa, o que pode induzir uma adicional cristalização durante o aquecimento no DSC, representando assim uma maior facilidade de cristalização a partir do estado vítreo. Situações semelhantes podem ocorrer durante a produção industrial de garrafas e de outros produtos de PET.

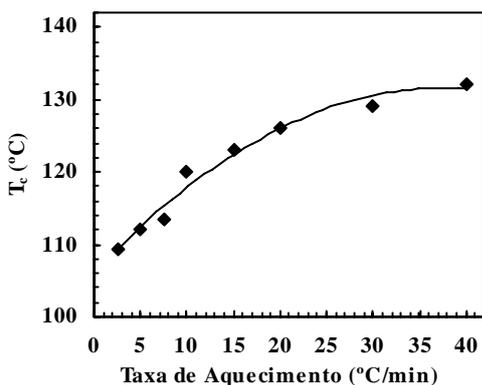


Figura 7 – Efeito da taxa de aquecimento na temperatura de cristalização a frio do PET.

A Figura 8 mostra o efeito da taxa de aquecimento na faixa de temperatura T<sub>ci</sub> T<sub>g</sub>. Conforme indicado na Figura 8, é nessa faixa de temperatura que as pré-formas devem ser aquecidas

para a etapa de sopro-estiramento. Quanto mais larga essa faixa de temperatura melhor para o processamento uma vez que se trabalha com uma maior margem de segurança sem a ocorrência de cristalização prematura. Embora tanto T<sub>g</sub> como T<sub>ci</sub> tenham aumentado com a taxa, o incremento em T<sub>ci</sub> foi mais pronunciado e, assim, a faixa T<sub>ci</sub>-T<sub>g</sub> apresentou um ligeiro aumento com a taxa de aquecimento.

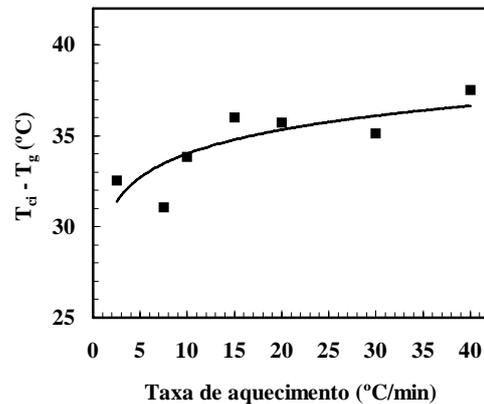


Figura 8 – Efeito da taxa de aquecimento na faixa de temperatura T<sub>ci</sub> T<sub>g</sub> do PET.

A partir das exotermas de cristalização da Figura 5 determinou-se também o grau de cristalinidade alcançado durante a cristalização a frio e a velocidade de cristalização. O grau de cristalinidade foi determinado pela relação entre as entalpias de cristalização e a entalpia dos cristais de PET (tomado como 117J/g [14,15]). A velocidade de cristalização a frio foi determinada como o inverso do tempo necessário para se obter 50% da cristalinidade atingida naquela velocidade de aquecimento. O efeito da taxa de aquecimento na velocidade de cristalização do PET está mostrado na Figura 9. Pode-se observar que este parâmetro apresentou um acentuado aumento com a velocidade de aquecimento, seguindo a mesma tendência observada durante o processo de cristalização em condições isotérmicas (como será mostrado na Figura 13, posteriormente). Esta tendência sugere que aquecimento mais lento das pré-formas e em temperaturas mais baixas podem minimizar problemas de defeitos industriais devido à cristalização prematura. O grau de cristalinidade atingido por essas amostras foram determinados e os resultados estão mostrados na Figura 10, indicando uma diminuição significativa com o aumento da taxa de aquecimento. Como o grau de cristalinidade está intimamente relacionado com as propriedades dos polímeros, verifica-se que quanto mais alta a taxa de aquecimento maior a facilidade de deformação e maior a transparência das garrafas. Por outro lado, os resultados mostrados na Figura 9 indicaram que velocidades altas de aquecimento

resultariam em maiores refugos por cristalização prematura. Deve-se, portanto utilizar taxas intermediárias para um maior compromisso dos dois fatores.

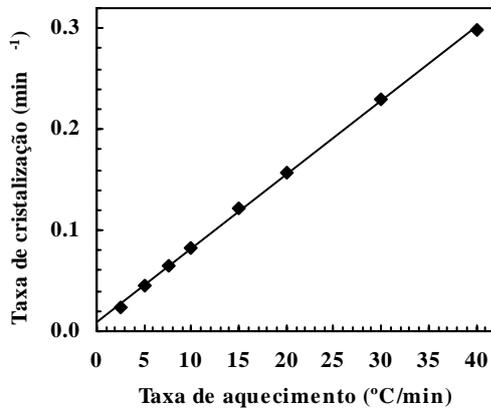


Figura 9 – Efeito da taxa de aquecimento na velocidade de cristalização do PET.

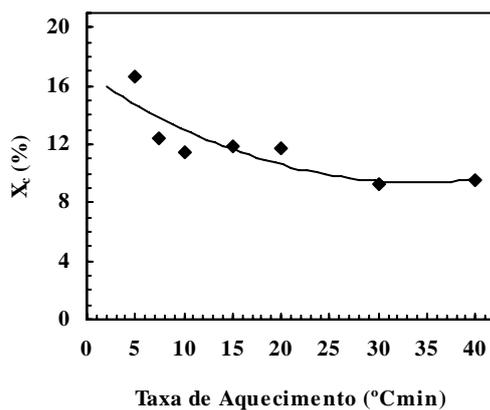


Figura 10 – Efeito da taxa de aquecimento na cristalinidade do PET.

### 3.2. Cristalização Isotérmica

A análise da cristalização isotérmica do PET foi realizada com o objetivo de avaliar o seu comportamento de cristalização a frio em temperatura constante, ao contrário do estudo anterior que analisou a cristalização durante o aquecimento. Análises de DSC foram conduzidas em diferentes temperaturas e algumas exotermas de cristalização estão mostradas na Figura 11. Observa-se uma grande variação na forma e posição dos picos em função das condições empregadas. Em

temperaturas mais altas a cristalização iniciou mais rapidamente e foi concluída em tempos mais curtos. Ao contrário, o uso de temperaturas mais baixas retardou bastante o processo de cristalização. Isto evidencia que uma pequena variação na temperatura de cristalização tem uma influência significativa na transformação de fase e reforça a necessidade de controle nas condições de processamento para maximização da produtividade.

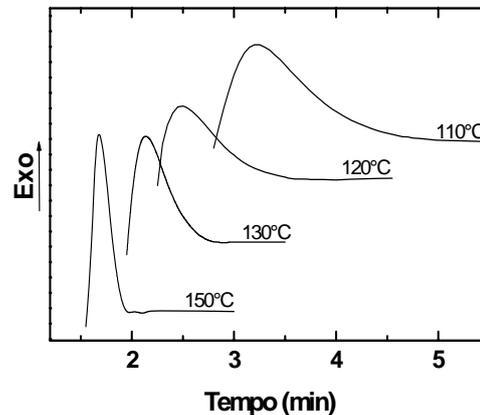


Figura 11 – Exotermas de cristalização a frio do PET em diferentes temperaturas.

A tendência de comportamento exibida na Figura 11 tem aplicação direta correspondente às etapas de fabricação das garrafas de PET. Durante a fase de aquecimento das pré-formas, deve-se utilizar temperaturas moderadas, possibilitando-se o amolecimento e evitando-se a cristalização. Em seguida, na etapa de sopro-estiramento, o uso de temperaturas mais altas possibilita uma rápida cristalização, auxiliada inclusive pela ação da pressão que aumenta a velocidade de nucleação cristalina. O termograma da Figura 12 foi obtido com uma amostra retirada de uma garrafa soprada de PET. Note que neste caso a cristalização a frio não foi observada, pois ocorreu durante o sopro-estiramento. O material tornou-se semicristalino apresentando uma fusão bem definida. O fato das garrafas de PET, mesmo sendo semicristalinas, manterem a transparência é resultado da alta taxa de nucleação conseguida durante o sopro, o que resulta em grande número de cristaltos de pequeno tamanho. Os cristais pequenos presentes em um polímero semicristalino não espalham apreciavelmente a luz visível e, portanto, a transparência é pouco afetada em comparação com os produtos totalmente amorfos. O aumento da transparência de produtos é, inclusive, uma das principais razões para o uso de agentes nucleantes [15].

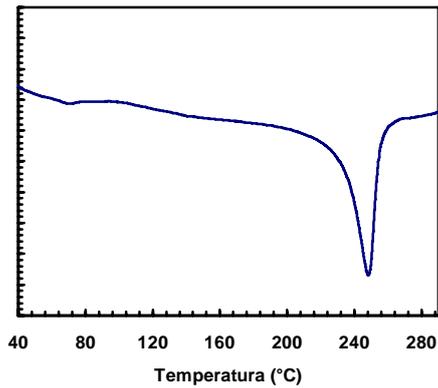


Figura 12 – Termograma de uma amostra de PET retirada de uma garrafa soprada.

A partir dos termogramas da Figura 11 determinou-se a velocidade de cristalização exotérmica como sendo o inverso do tempo necessário para que fosse atingido 50% da cristalinidade máxima numa dada temperatura. A Figura 13 mostra graficamente o efeito da temperatura na taxa de cristalização a frio do PET, onde se observa um aumento praticamente linear na velocidade com a temperatura. Esse comportamento é consequência do aumento na mobilidade molecular do PET em temperaturas mais elevadas, facilitando a nucleação e o crescimento cristalinos.

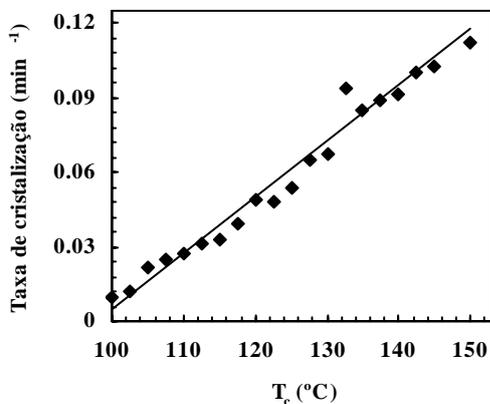


Figura 13 – Efeito da temperatura de cristalização na velocidade de cristalização a frio do PET.

### 3.3. Influência da cristalização a frio no comportamento mecânico do PET

Chapas de PET amorfo foram tratadas termicamente em prensa hidráulica a 80°C sob força de 5 toneladas por diferentes tempos e sua cristalinidade e propriedades mecânicas foram avaliadas para cada condição de tratamento.

Inicialmente, a Figura 14 mostra os difratogramas de raios-X do PET originalmente amorfo e após 2 horas de aquecimento a 80°C,

condições em que a cristalização está completa. O polímero original apresenta apenas uma banda larga que é característica de polímeros no estado amorfo; após a cristalização nota-se a ocorrência de picos de difração comprovando a presença de ordenação cristalina em coexistência com material desordenado.

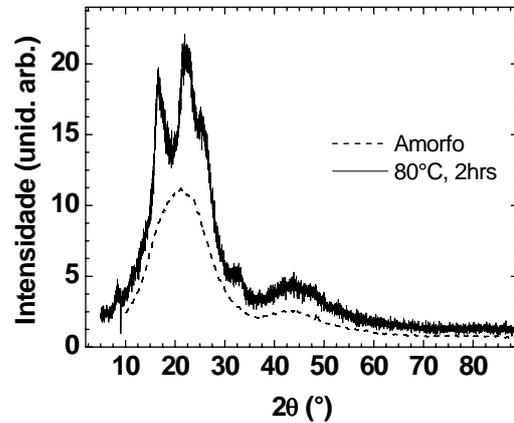


Figura 14 – Difratogramas de raios-X do PET amorfo e após cristalização a frio.

A cristalinidade ( $X_c$ ) apresentou um acentuado aumento com o tempo de cristalização (Figura 15), o que foi acompanhado por uma mudança nas propriedades óticas. As amostras que inicialmente eram transparentes (polímero no estado amorfo), tornaram-se translúcidas e por fim tornaram-se completamente opacas após 2 horas de permanência na prensa. Como resultado do maior empacotamento molecular na fase cristalina, observou-se um aumento progressivo na resistência à tração (Figura 16) no módulo elástico (Figura 17) e uma redução na deformação máxima (Figura 18). A alteração nas propriedades físicas e mecânicas do PET com a cristalização a frio assume também grande importância prática pela magnitude de mudanças alcançadas.

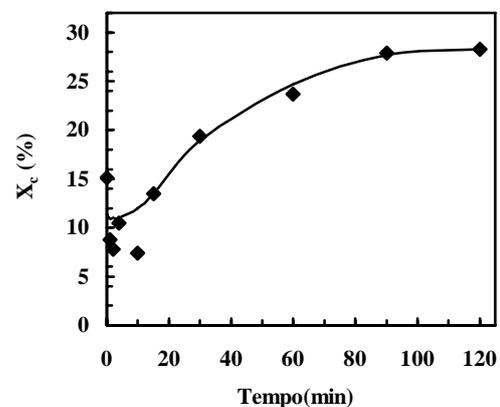


Figura 15 – Efeito de tempo de cristalização a frio (em prensa a 80°C) na cristalinidade do PET.

O PET semicristalino além de melhores propriedades mecânicas possui também uma maior estabilidade térmica uma vez que não mais ocorre o amolecimento do produto na região de transição vítrea.

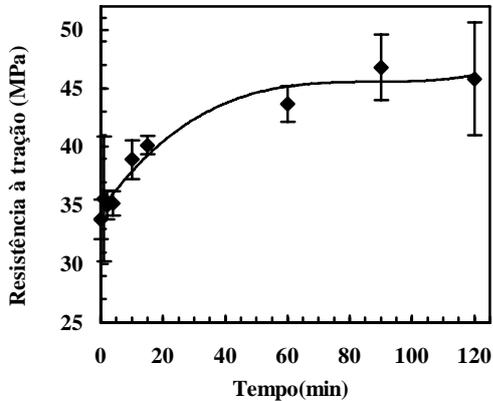


Figura 16 – Efeito de tempo de cristalização a frio (80°C) na resistência à tração do PET.

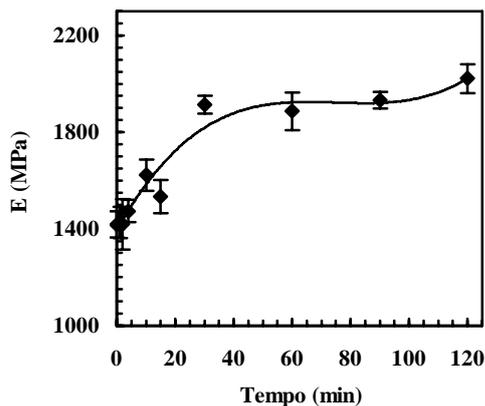


Figura 17 – Efeito de tempo de cristalização a frio (80°C) no módulo elástico do PET.

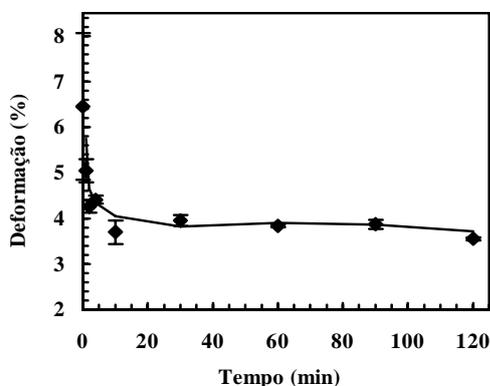


Figura 18 – Efeito de tempo de cristalização a frio (80°C) na deformação máxima do PET.

#### 4. Conclusões

A cristalização a frio do PET implica em grandes conseqüências na produção industrial de produtos soprados e nas propriedades finais dos artigos. Este trabalho mostrou alguns parâmetros importantes nesse processo através de avaliações cinéticas por DSC. A velocidade de cristalização apresenta grande dependência com a taxa de aquecimento e com a temperatura de tratamento térmico. Os dados apresentados da faixa de temperatura  $T_{ci} - T_g$  mostraram que em velocidades de aquecimento maiores amplia-se a faixa de trabalho para aquecimento das pré-formas antes do estágio de sopro-estiramento. Por outro lado a velocidade de cristalização aumenta com a temperatura, fator que deve também ser levado em conta no tempo de permanência durante a etapa de aquecimento. Quanto às propriedades dos produtos, o estudo mostrou que a cristalização a frio altera substancialmente as propriedades mecânicas do PET, resultado de uma maior empacotamento molecular.

#### Referências

- [1] Fann,D.M., Huang,S.K., and Lee,J.Y. - DSC Studies on the Crystallization Characteristics of Poly(Ethylene Terephthalate) for Blow Applications. *Polym.Eng.Sci.*, 38,1998.
- [2] Fann,D.M., Huang,S.K., and Lee,J.Y. - Kinetics and Thermal Crystallinity of Recycled PET. II. Topographic Study on Thermal Crystallinity of the Injection-Molded Recycled PET. *J.Appl.Polym.Sci.*, 61,1996.
- [3] Wellen,R.M.R. and Rabello,M.S. - Cristalização a Frio Do PET: Como Ela Ocorre a Quais As São As Suas Conseqüências. *Plástico industrial*, 96,2005.
- [4] Li,B., Yu,J., Lee,S., and Ree,M. - Crystallizations of Poly(Ethylene Terephthalate Co Ethylene Isophthalate). *Polymer*, 40,1999.
- [5] Li,B., Yu,J., Lee,S., and Ree,M. - Poly(Ethylene Terephthalate Co Ethylene Isophthalate)—Relationship Between Physical Properties and Chemical Structures. *Eur.Polym.J.*, 35,1999.
- [6] Kint,D.P.R., Ilarduya,A.M., Sansalvadó,A., Ferrer,J., and Muñoz-Guerra,S. - Microstructure and Crystallization of Melt-Mixed Poly(Ethylene Terephthalate)/Poly(Ethylene Isophthalate) Blends. *J.Appl.Polym.Sci.*, 90,2003.
- [7] Patkar,M. and Jabarin,S.A. - Effect of Diethylene Glycol (DEG) on the Crystallization Behavior of Poly(Ethylene

- Terephthalate) (PET). *J.Appl.Polym.Sci.*, 47,1993.
- [8] Fakirov,S., Seganov,I., and Kurowa,E. - Effect of Chain Composition of Poly(Ethylene Terephthalate) Structure and Properties. *Die Makromolekulare Chemie*, 182,1981.
- [9] Seganov,I., Schultz,J.M., and Fakirov,S. - Effect of Diethylene Glycol Content and Annealing Temperature on the Structure and Properties of Poly (Ethylene Terephthalate). *J.Appl.Polym.Sci.*, 32,2008.
- [10] Yu,T., Bu,H., Chen,J., and Mei,J. - The Effect of Units Derived From Diethylene Glycol on Crystallization Kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate). *Die Makromolekulare Chemie*, 187,1986.
- [11] Wellen,R.M.R. and Rabello,M.S. - The Kinetics of Isothermal Crystallization and Tensile Properties of Poly(Ethylene Terephthalate). *J.Mater.Sci.*, 40,2005.
- [12] Wellen,R.M.R. and Rabello,M.S. - Redução Da Velocidade De Cristalização a Frio Do PET Na Presença De Poliestireno. *Polímeros: Ciências e tecnologia*, XVII,2007.
- [13] Roberts,R.C. - Poly (Ethylene Terephthalate) I - Heat of Fusion. *Polymer*, 10,1969.
- [14] Starkweather Jr,H.W., Zoller,P., and Jones,G.A. - The Heat of Fusion of Poly(Ethylene Terephthalate). *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*, 21,1983.
- [15] Rabello, M. S. - *Aditivação de Polímeros*, São Paulo:Artliber, 2000..