

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO EM TEMPO REAL DA BIRREFRINGÊNCIA DE FORMA  
DO SISTEMA PS/PP POR TÉCNICA REO-ÓPTICA**

Rayana Larissa Vasconcelos

São Carlos-SP  
2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E**  
**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CARACTERIZAÇÃO EM TEMPO REAL DA BIRREFRINGÊNCIA DE FORMA**  
**DO SISTEMA PS/PP POR TÉCNICA REO-ÓPTICA**

Rayana Larissa Vasconcelos

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Engenharia de Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de MESTRA EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Júnior  
Agência Financiadora: CNPq - Processo: 132585/2017-0

São Carlos-SP  
2019



## DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha mãe, Olga Maria Fátima Bonardo Vasconcelos, por sempre apoiar minhas decisões e, com isso, permitir que eu chegasse até aqui.

## VITAE DA CANDIDATA

Bacharela em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2016).





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Rayana Larissa Vasconcelos, realizada em 25/02/2019:

---

Prof. Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior  
UFSCar

---

Prof. Dr. Leonardo Bresciani Canto  
UFSCar

---

Prof. Dr. Kinglston Soares  
IFES





## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Canevarolo, por me aceitar em seu grupo de pesquisa e pela orientação e amizade ao longo desses dois anos.

Aos demais professores do DEMa, pelo aprendizado adquirido durante a graduação e o mestrado.

Aos técnicos da Polímeros, por todo o suporte e amizade: Osvaldo, Osvaldinho, Fernando e Lourival.

Aos técnicos da secretaria do PPGCEM, pelo apoio administrativo: Marcelo e Geraldo.

À minha mãe e irmãs: Olga Maria, Aleksandra e Yorahina.

Aos amigos que estiveram presentes desde o começo dessa jornada: Fernando (Zoio), clã Vargas (Rafael, Silvana e Natalia), Vinicius, Luciana e Thiago. Obrigada por tudo!

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro na forma de bolsa de estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.



## RESUMO

O comportamento reo-óptico do poliestireno (PS), do polipropileno (PP) e de misturas diluídas e imiscíveis desses polímeros foi estudado, a fim de se determinar a birrefringência de fluxo e de forma geradas durante o fluxo cisalhante controlado desses materiais. Para isso, foram realizadas medidas em tempo real da intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada ( $I_N$ ), utilizando um sistema óptico composto por um microscópio óptico de luz polarizada, um sistema de cisalhamento e aquecimento controlados e um detector óptico com fotorresistores, para quantificação dessa intensidade de luz transmitida. A partir dessas medidas, a diferença de caminho óptico e a birrefringência para cada sistema foram calculadas. A  $I_N$  medida para os polímeros puros foi consideravelmente maior para o PS do que para o PP, devido à maior polarizabilidade dos anéis aromáticos do PS em relação aos grupos olefínicos do PP. A adição de uma fase dispersa de PP na matriz de PS gerou um deslocamento da curva de  $I_N$  para maiores taxas de cisalhamento, indicando uma diminuição da birrefringência total das misturas em relação à matriz pura. Já a adição de uma fase dispersa de PS à matriz de PP gerou um deslocamento da curva de  $I_N$  para menores taxas de cisalhamento, pois ocorreu aumento da birrefringência total das misturas em relação à matriz pura. Esses deslocamentos opostos estão em concordância com o efeito aditivo da birrefringência de fluxo de cada matriz (negativa para o PS e positiva para o PP) com a birrefringência de forma (sempre positiva). Entretanto, a birrefringência de forma não demonstrou uma dependência com a concentração de fase dispersa, não seguindo o comportamento esperado.

**Palavras-chave:** birrefringência de fluxo; birrefringência de forma; caracterização reo-óptica; poliestireno; polipropileno



## ABSTRACT

### REAL TIME CHARACTERIZATION OF FORM BIREFRINGENCE OF PS/PP SYSTEM BY RHEO-OPTICAL TECHNIQUE

The rheo-optical behavior of polystyrene (PS), polypropylene (PP) and immiscible dilute mixtures of these polymers was studied in order to determine the flow birefringence and form birefringence of these materials. The transmitted light intensity between cross-polarizers ( $I_N$ ) was measured using an optical system composed of a polarized light optical microscope, a system that controls the shear and heating, and an optical detector with photoresistors. These measurements allowed to calculate the optical path difference and birefringence for each polymeric system. The  $I_N$  was considerably higher for pure PS than for pure PP, due to the greater polarizability of the aromatic rings of the PS in comparison to the olefinic groups of the PP. The addition of a PP dispersed phase in the PS matrix caused a shift of the  $I_N$  curve for higher shear rates, indicating a decrease in the total birefringence of the mixtures relative to the pure matrix. Conversely, the addition of a PS dispersed phase in the PP matrix generated a shift of the  $I_N$  curve for lower shear rates, because there was an increase in the total birefringence of the mixtures in relation to the pure matrix. These opposite displacements agree with the additive effect of the flow birefringence of each matrix, being negative for PS and positive for PP, and of the form birefringence, always positive. Nevertheless, the form birefringence did not show a dependence of the concentration of the dispersed phase as expected.

**Keywords:** flow birefringence; form birefringence; rheo-optical characterization; polystyrene; polypropylene



## SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO .....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMÁRIO.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....	xvii
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Considerações gerais .....	1
1.2 Objetivos.....	2
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Polarização da luz .....	3
2.2 Índice de refração e o coeficiente termo-óptico.....	4
2.3 O fenômeno da birrefringência.....	6
2.3.1 Birrefringência intrínseca .....	8
2.3.2 Birrefringência mecânica.....	8
2.3.3 Birrefringência de fluxo .....	10
2.3.4 Birrefringência de forma .....	10
2.4 Quantificação da birrefringência .....	12
2.5 Caracterização de polímeros por métodos ópticos em tempo real .....	14
2.6 Reologia de misturas poliméricas .....	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
3.1 Materiais .....	23
3.2 Métodos.....	23
3.2.1 Caracterização reológica dos polímeros .....	23
3.2.2 Preparação das misturas poliméricas diluídas .....	24
3.2.3 Caracterização reo-óptica .....	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	31
4.1 Cálculo da birrefringência de forma .....	31

4.2	Caracterização reológica dos polímeros .....	35
4.3	Caracterização reo-óptica .....	38
4.3.1	Sistema 1: matriz PS e fase dispersa PP .....	38
4.3.2	Sistema 2: matriz PP e fase dispersa PS .....	45
4.3.3	Discussão geral dos resultados.....	47
5	CONCLUSÕES.....	49
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	51
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	53



## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 - Índices de refração médios da fase amorfa ( $n_a$ ) e da fase cristalina ( $n_c$ ) de alguns polímeros em temperatura ambiente [4,5]. .....	5
Tabela 2.2 - Birrefringência intrínseca ( $\Delta n^0$ ) de alguns polímeros, obtida de diferentes referências (A, B, C e D). Adaptada de [13]. .....	8
Tabela 3.1 - Perfil de cisalhamento programado para preparação de amostras no CSS450. ....	29
Tabela 3.2 - Perfil de cisalhamento programado para ensaio reo-óptico no CSS450. ....	30
Tabela 4.1 - Expansividade térmica específica ( $e$ ) e densidade da fase amorfa ( $\rho_a$ ) para o PS e o PP [5]. .....	32
Tabela 4.2 - Coeficientes de expansão térmica ( $\alpha$ ) para o PS e o PP, calculados acima e abaixo de suas $T_g$ . .....	32
Tabela 4.3 - Coeficientes termo-óptico ( $dn/dT$ ) para o PS e o PP, calculados acima e abaixo de suas $T_g$ . .....	32
Tabela 4.4 - Índices de refração da fase amorfa ( $n_a$ ) para o PS e o PP. ....	33
Tabela 4.5 - Densidades da fase amorfa ( $\rho_a$ ) para o PS e o PP. ....	34
Tabela 4.6 - Birrefringência de forma ( $\Delta n_f$ ) calculada para diferentes misturas diluídas de PS e PP a 210 °C. ....	34
Tabela 4.7 - Parâmetros do modelo de Carreau-Yasuda utilizados para as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PS e o PP a 210 °C. ....	36
Tabela 4.8 - Birrefringência de forma ( $\Delta n_f$ ) para o sistema PS/PP obtida experimentalmente e calculada para diferentes misturas diluídas a 210 °C. ....	44



## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1 - (a) Luz não polarizada pode ser representada pelos vetores do campo elétrico oscilando aleatoriamente ou nos planos $y$ e $z$ , sendo $x$ a direção de propagação. (b) Polarização da luz ao passar por um polarizador cuja direção de polarização é vertical. Adaptada de [3].	3
Figura 2.2 - Variação dos índices de refração com a temperatura ( $dn/dT$ ), para diversos polímeros em função de seus coeficientes de expansão térmica volumétrica ( $\alpha$ ). Adaptada de [6].	6
Figura 2.3 - Luz refratada em dois raios polarizados ortogonalmente entre si ao propagar através de um material anisotrópico Pontos verdes oscilam na direção $z$ e setas azuis na direção $y$ . Adaptada de [11].	7
Figura 2.4 - Tensões residuais geradas pela fotoelasticidade em lentes de policarbonato observadas sob polarização cruzada. Elaborada pela autora.	9
Figura 2.5 - Representação de uma cadeia polimérica enovelada antes e depois da aplicação de uma força na direção 1, o que gera anisotropia em suas propriedades ópticas. Adaptada de [17].	10
Figura 2.6 - Sistema polimérico constituído por uma matriz de índice de refração $n_m$ e por cilindros de fase dispersa de índice de refração $n_d$ . Adaptada de [12].	11
Figura 2.7 - Propagação da luz em um material birrefringente posicionado entre dois polarizadores cruzados. Adaptada de [19].	12
Figura 2.8 - Carta de Cores de Interferência de Michel-Lévy. Adaptada de [20].	13
Figura 2.9 - Efeito da massa molar de diferentes <i>grades</i> de PS na birrefringência de fluxo, medida a 270 °C. Adaptada de [24].	15
Figura 2.10 - Diminuição da intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada e deslocamento dos pontos de máximo para maiores valores de pressão no processamento de misturas diluídas de PS com fase dispersa de PMMA. Adaptada de [25].	16
Figura 2.11 - (a) Intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada e (b) birrefringência total em função da tensão de cisalhamento na	

parede da matriz tipo-fenda, durante o processamento de misturas diluídas de PS com fase dispersa de PMMA. Adaptada de [27].	18
Figura 2.12 - Número capilar crítico ( $Ca_{crit}$ ) para quebra da gota em função da razão de viscosidades ( $p$ ) em fluxo cisalhante simples e fluxo extensional. Adaptada de [34].	21
Figura 3.1 - Unidade de repetição do poliestireno (esquerda) e do polipropileno (direita). Elaborada pela autora.	23
Figura 3.2 - Conjunto constituído pelo microscópio óptico de luz polarizada e o CSS450 acoplado a ele (esquerda) e detalhe da janela de quartzo superior, com a janela circular de observação (direita). Elaborada pela autora.	25
Figura 3.3 - Interface do <i>software</i> utilizado para caracterização reo-óptica, desenvolvido na plataforma LabVIEW 8.6. Elaborada pela autora.	26
Figura 3.4 - Ilustração esquemática do detector óptico com fotorresistores para quantificação da intensidade de luz transmitida com e sem polarização cruzada. Elaborada pela autora.	28
Figura 4.1 - Comportamento do índice de refração da fase amorfa do PS e do PP em função da temperatura. A linha tracejada indica a temperatura de trabalho (210 °C). $T_g$ (PS) = 100 °C, $T_g$ (PP) = -10 °C [5].	33
Figura 4.2 - Comportamento teórico da birrefringência de forma ( $\Delta n_f$ ) com a concentração de fase dispersa para diferentes misturas diluídas de PS e PP a 210 °C.	35
Figura 4.3 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PS e o PP a 210 °C.	36
Figura 4.4 - Razão de viscosidades em função da taxa de cisalhamento para os sistemas PS/PP (pontos azuis) e PP/PS (pontos pretos) a 210 °C.	37
Figura 4.5 - Intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada ( $I_N$ ) em função da taxa de cisalhamento para PS puro a 210 °C.	38
Figura 4.6 - Diferença de caminho óptico (OPD) em função da taxa de cisalhamento para PS puro a 210 °C.	39
Figura 4.7 - Birrefringência de fluxo ( $\Delta n_m$ ) em função da taxa de cisalhamento para PS puro a 210 °C.	40

Figura 4.8 - Sequência de cores de interferência para PS puro a 210 °C. Os valores indicam a OPD obtida (nm) e a respectiva taxa de cisalhamento utilizada ( $s^{-1}$ ), sobreposta aos pontos experimentais da Figura 4.5.....	41
Figura 4.9 - Intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada ( $I_N$ ) em função da taxa de cisalhamento para PS puro e misturas diluídas de PS com fase dispersa de PP a 210 °C. ....	42
Figura 4.10 - Birrefringência total ( $\Delta n_t$ ) em função da taxa de cisalhamento para PS puro e misturas diluídas de PS com fase dispersa de PP a 210 °C.....	43
Figura 4.11 - Estimativa (traço contínuo) e valor teórico (retas tracejadas) da birrefringência de forma ( $\Delta n_f$ ) para misturas diluídas de PS com PP. As formas em cinza ilustram como seria a deformação da fase dispersa durante o cisalhamento das misturas.....	44
Figura 4.12 - Intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada ( $I_N$ ) em função da taxa de cisalhamento para PP puro e misturas diluídas de PP com fase dispersa de PS a 210 °C. ....	45
Figura 4.13 - Intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada ( $I_N$ ) em função da taxa de cisalhamento para PS e PP puros e misturas diluídas de PS com PP e de PP com PS a 210 °C. O ponto de máximo para o PP seria obtido apenas em taxas de cisalhamento próximas a $3 \times 10^5 s^{-1}$ .....	47



## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$a$	expoente da equação de Carreau-Yasuda
$c$	velocidade da luz no vácuo
$C$	coeficiente de tensão óptica
$Ca$	número capilar
$Ca_{crit}$	número capilar crítico
$d$	espessura da amostra
$D$	diâmetro
$dn/dT$	coeficiente termo-óptico
$e$	expansividade térmica específica
$\vec{E}$	campo elétrico
$I$	intensidade de luz transmitida
$I_0$	intensidade de luz incidente
$I_N$	intensidade normalizada de luz transmitida
$L$	comprimento
LCD	tela de cristal líquido ( <i>Liquid Crystal Display</i> )
LDR	resistor dependente da luz ( <i>Light Dependent Resistor</i> )
LED	diodo emissor de luz ( <i>Light Emitting Diode</i> )
$n$	índice de refração
$n_a$	índice de refração da fase amorfa
$n_c$	índice de refração da fase cristalina
$n_d$	índice de refração da fase dispersa
$n_e$	índice de refração do raio extraordinário
$n_m$	índice de refração da matriz
$n_o$	índice de refração do raio ordinário
$n_{  }$	índice de refração paralelo aos cilindros
$n_{\perp}$	índice de refração perpendicular aos cilindros
$n'$	índice da lei das potências
OPD	diferença de caminho óptico ( <i>Optical Path Difference</i> )
$p$	razão de viscosidades
PC	policarbonato

PS	poliestireno
PE	polietileno
PP	polipropileno
PMMA	poli(metil metacrilato)
PET	poli(tereftalato de etileno)
$t$	constante temporal do material
T	temperatura
$T_g$	temperatura de transição vítrea
$\alpha$	coeficiente de expansão térmica volumétrica
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento
$\Delta n$	birrefringência
$\Delta n_t$	birrefringência total da mistura
$\Delta n_f$	birrefringência de forma
$\Delta n_m$	birrefringência de fluxo
$\Delta\sigma$	diferença entre as tensões principais
$\eta$	viscosidade
$\eta_0$	viscosidade do primeiro platô newtoniano
$\eta^\infty$	viscosidade do segundo platô newtoniano
$\eta_d$	viscosidade da fase dispersa
$\eta_m$	viscosidade da matriz
$\theta$	ângulo entre o campo elétrico e a direção do polarizador
$\lambda$	comprimento de onda da luz
$v$	velocidade da luz em um meio
$\rho$	densidade
$\rho_a$	densidade da fase amorfa
$\sigma$	tensão interfacial
$\sigma_1$	primeira tensão principal
$\sigma_2$	segunda tensão principal
$\Phi_d$	fração volumétrica da fase dispersa
$\Phi_m$	fração volumétrica da matriz



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Considerações gerais

Estudos que envolvem a reologia de polímeros e métodos ópticos pertencem a uma área do conhecimento denominada como reo-óptica. Experimentos reológicos envolvem medidas de força e de deslocamento, enquanto que em experimentos reo-ópticos a medida da força é substituída por alguma propriedade óptica do material, como a birrefringência [1]. A birrefringência, ou dupla refração da luz, geralmente é estudada por dois motivos principais: (i) o interesse direto sobre essa propriedade física, para produção de equipamentos que a utilizam como princípio de funcionamento e (ii) a avaliação de outras características físicas de maneira não destrutiva, como grau de orientação, a partir de seu conhecimento [2].

Em sistemas poliméricos bifásicos sob fluxo, i.e., constituídos por uma matriz e uma fase dispersa orientadas, a anisotropia gerada em seus índices de refração é manifestada como dois tipos de birrefringência, sendo a de fluxo causada pela orientação das cadeias da matriz e a de forma pela orientação da fase dispersa. Dessa maneira, medidas da birrefringência de forma podem trazer importantes informações sobre a evolução da morfologia da fase dispersa durante o processamento de misturas ou blendas poliméricas. Entretanto, essa propriedade ainda é pouco compreendida para polímeros no estado fundido ou plastificado, devido à complexidade dos fenômenos físicos envolvidos e pela difícil desassociação de sua contribuição quantitativa da birrefringência total medida durante os experimentos.

Nesse trabalho, foram estudados os comportamentos reo-ópticos do poliestireno (PS), do polipropileno (PP) e de misturas diluídas e imiscíveis desses polímeros. A escolha desses materiais foi baseada nas propriedades ópticas intrínsecas de cada um. O PS é um polímero amorfo, transparente, com birrefringência de fluxo negativa e elevada polarizabilidade, devido aos anéis aromáticos presentes em suas cadeias. Já o PP é um polímero semicristalino, com birrefringência de fluxo positiva e baixa polarizabilidade, pela ausência de grupos polares em sua estrutura molecular. Assim, essas birrefringências com

sinais opostos para esses polímeros permitiram a investigação e observação de fenômenos ópticos distintos entre PS, PP e suas misturas.

## 1.2 Objetivos

(i) Produzir misturas poliméricas diluídas e imiscíveis em uma extrusora dupla-rosca de pequeno porte, por meio de um processo que consiste em duas extrusões para diluição dessas misturas, de uma concentração inicial de 5 % (m/m) de fase dispersa para concentrações finais de 0,2, 0,3 e 0,4 % (m/m), a fim de minimizar possíveis erros de diluição;

(ii) Medir em tempo real a intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada do PS, PP e das misturas poliméricas produzidas com esses polímeros, utilizando um sistema óptico composto por um microscópio óptico de luz polarizada, um sistema de cisalhamento e aquecimento controlados e um detector óptico com fotorresistores;

(iii) A partir dessas medidas, calcular a diferença de caminho óptico e a birrefringência para o sistema polimérico PS/PP, quantificando as contribuições da birrefringência de fluxo e da birrefringência de forma individualmente;

(iv) Obter informações sobre a dinâmica de deformação da fase dispersa do sistema PS/PP durante o fluxo controlado das misturas poliméricas.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Polarização da luz

A luz visível é uma radiação eletromagnética polarizada aleatoriamente, ou seja, ela é constituída por ondas cujas direções de oscilação de seu campo elétrico ( $\vec{E}$ ) são aleatórias, o que pode ser representado graficamente como na Figura 2.1 (a). Ao passar por um polarizador, como ilustrado na Figura 2.1 (b), essa luz passa a ser polarizada. O polarizador é um filtro, que permite que apenas as componentes do campo elétrico cujas direções são paralelas à direção de polarização do polarizador sejam transmitidas, enquanto que as componentes perpendiculares a ela são absorvidas e extintas [3].

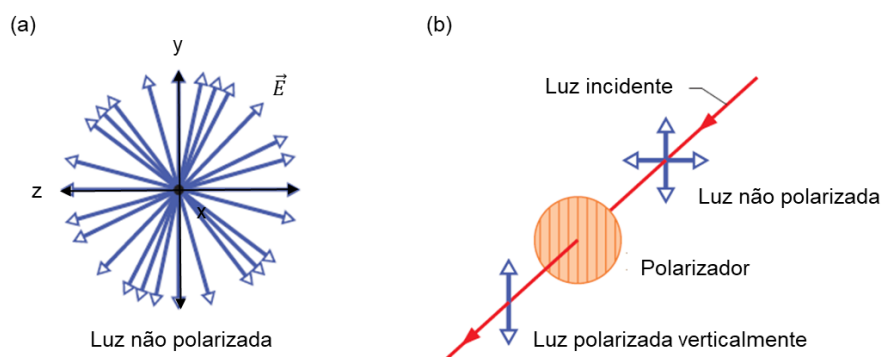


Figura 2.1 - (a) Luz não polarizada pode ser representada pelos vetores do campo elétrico oscilando aleatoriamente ou nos planos  $y$  e  $z$ , sendo  $x$  a direção de propagação. (b) Polarização da luz ao passar por um polarizador cuja direção de polarização é vertical. Adaptada de [3].

A intensidade de luz transmitida ao passar pelo polarizador será igual à metade da intensidade de luz incidente. Se a luz que passa pelo polarizador já está polarizada, a intensidade transmitida dependerá do ângulo entre a componente do campo elétrico da luz polarizada e a direção de polarização do polarizador [3]. A intensidade de luz polarizada transmitida será dada então pela Equação 2.1, conhecida como Lei de Malus:

$$I = I_0 \cos^2 \theta \quad (2.1)$$

sendo  $I$  a intensidade de luz transmitida,  $I_0$  a intensidade de luz incidente e  $\theta$  o ângulo entre a componente do campo elétrico da luz polarizada e a direção de polarização do polarizador.

A Lei de Malus demonstra que  $I$  será máxima quando  $I_0$  for polarizada paralelamente à direção de polarização do polarizador ( $\theta = 0^\circ$ ) e mínima quando for polarizada perpendicularmente ( $\theta = 90^\circ$ ).

## 2.2 Índice de refração e o coeficiente termo-óptico

O fenômeno da refração da luz consiste na mudança de sua direção de propagação ao passar de um meio para outro, devido a uma alteração em sua velocidade de propagação, causada pelas diferentes densidades atômicas entre esses meios [3]. O índice de refração ( $n$ ) é uma propriedade física adimensional, dada pela razão entre a velocidade de propagação da luz no vácuo ( $c = 2,9979 \times 10^8$  m/s) e a velocidade de propagação da luz em um meio ( $v$ ), isto é:

$$n = \frac{c}{v} \quad (2.2)$$

Para materiais poliméricos, o valor do índice de refração varia entre 1,3 e 1,7 e esse valor representa uma propriedade média do estado de agregação desses materiais. Grau de orientação, tipo de conformação e mudanças de fase podem contribuir para variações no índice de refração, que não será o mesmo ao longo dos eixos moleculares [4]. Os valores médios reportados na literatura para os índices de refração de alguns polímeros estão na Tabela 2.1. Os dados são referentes à fase amorfa ( $n_a$ ) e à fase cristalina ( $n_c$ ) de cada material na temperatura ambiente.

Tabela 2.1 - Índices de refração médios da fase amorfa ( $n_a$ ) e da fase cristalina ( $n_c$ ) de alguns polímeros em temperatura ambiente [4,5].

<b>Polímero</b>	$n_a$	$n_c$
<b>PP</b>	1,471	1,519-1,524
<b>PE</b>	1,476-1,483	1,560-1,565
<b>PMMA</b>	1,490-1,492	-
<b>PET</b>	1,570-1,577	1,639-1,643
<b>PC</b>	1,585	-
<b>PS</b>	1,590-1,592	-

A variação do índice de refração de um material com a temperatura é a propriedade denominada coeficiente termo-óptico ( $dn/dT$ ). Essa propriedade é de difícil medição, pois exige equipamentos que geralmente não estão disponíveis em laboratórios comuns e cujas amostras são de difícil preparação [6]. Os valores do coeficiente termo-óptico variam aproximadamente entre  $-1 \times 10^{-4}$  e  $2 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para polímeros vítreos e entre  $-3 \times 10^{-4}$  e  $5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  para polímeros amorfos não orientados acima da temperatura de transição vítrea [4].

Zhang et al. [6] desenvolveram empiricamente uma equação para estimar o coeficiente termo-óptico de um polímero qualquer a partir de seu coeficiente de expansão térmica volumétrica ( $\alpha$ ). Para diversos polímeros, foram medidos os índices de refração em incrementos de temperatura a partir da temperatura ambiente por elipsometria e os coeficientes de expansão térmica linear por análise termomecânica. Ao analisar graficamente a variação dos índices de refração com a temperatura em função dos coeficientes de expansão térmica volumétrica para cada polímero, como ilustrado na Figura 2.2, os autores observaram a relação linear dada pela Equação 2.3 e concluíram que o coeficiente termo-óptico para qualquer polímero poderia ser estimado a partir dessa relação.

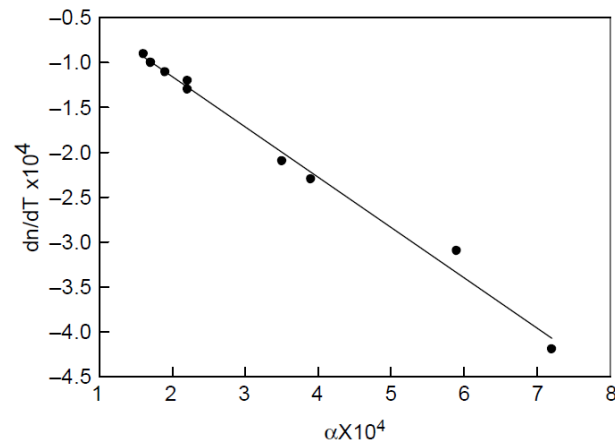


Figura 2.2 - Variação dos índices de refração com a temperatura ( $dn/dT$ ), para diversos polímeros em função de seus coeficientes de expansão térmica volumétrica ( $\alpha$ ). Adaptada de [6].

$$\frac{dn}{dT} = -0,56\alpha - 3,7 \times 10^{-6} \quad (2.3)$$

A equação desenvolvida por Zhang et. al [6] tem sido aplicada em trabalhos das áreas de acústica [7], materiais [8,9], entre outras, sendo os resultados obtidos considerados satisfatórios.

### 2.3 O fenômeno da birrefringência

Ao incidir em um material isotrópico, a luz visível é refratada a um ângulo constante e propaga através desse material a uma mesma velocidade em todas as direções, com a oscilação de seu campo elétrico ocorrendo em todas as direções perpendiculares àquela de propagação. A direção cristalina em que esse fenômeno ocorre é definida como o eixo óptico do material. Já quando a luz incide em um material anisotrópico, em uma direção não paralela a do seu eixo óptico, ela é refratada em dois raios de luz polarizados ortogonalmente entre si, como ilustrado na Figura 2.3. Esses raios, denominados raio ordinário e raio extraordinário, propagam com velocidades diferentes e vibram em planos perpendiculares entre si [10].

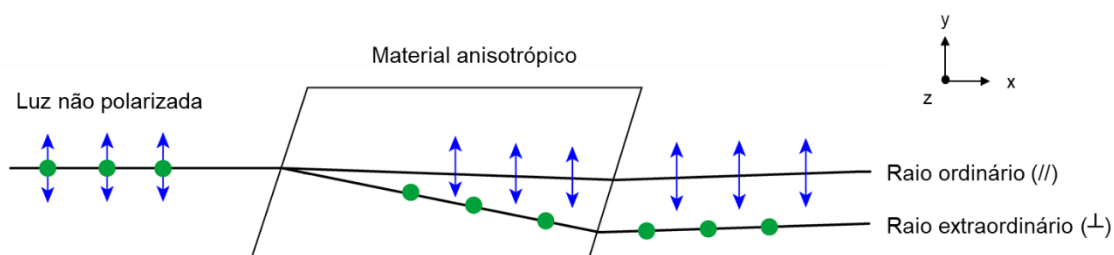


Figura 2.3 - Luz refratada em dois raios polarizados ortogonalmente entre si ao propagar através de um material anisotrópico. Pontos verdes oscilam na direção  $z$  e setas azuis na direção  $y$ . Adaptada de [11].

Como os raios ordinário e extraordinário possuem velocidades de propagação distintas, o índice de refração associado a cada raio também é diferente. A diferença máxima entre esses dois índices de refração é denominada como birrefringência, ou dupla refração da luz, e é dada pela seguinte relação [10]:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2.4)$$

sendo  $\Delta n$  a birrefringência,  $n_e$  o índice de refração do raio extraordinário e  $n_o$  o índice de refração do raio ordinário.

É importante ressaltar que o valor de  $\Delta n$  pode ser tanto positivo quanto negativo, o que simplesmente reflete o fato de que o valor do índice de refração para um dado material pode ser maior ao longo da direção do raio ordinário ou do raio extraordinário. No poliestireno, por exemplo, a velocidade de propagação da luz é maior na direção da cadeia principal do que na direção dos grupos laterais, devido à maior polarizabilidade do anel aromático em relação à cadeia carbônica, o que resulta em um valor negativo para a birrefringência desse polímero [1]. Já para o polipropileno, o eixo da cadeia principal é de maior polarizabilidade, o que leva a um menor índice de refração nessa direção e, conseqüentemente, a uma birrefringência positiva.

Em materiais poliméricos, quatro tipos de birrefringência podem ser observados: no estado sólido, há a birrefringência intrínseca e a birrefringência

mecânica. Já no estado fundido e em soluções, há a birrefringência induzida por fluxo (ou apenas de fluxo) e a birrefringência de forma. Esses tipos serão discutidos a seguir.

### 2.3.1 Birrefringência intrínseca

A birrefringência intrínseca ( $\Delta n^0$ ), como o próprio nome diz, é uma propriedade inerente a materiais opticamente anisotrópicos, em que consideram-se componentes estruturais perfeitamente orientados [12]. Ocorre em estruturas cristalinas, como minerais e esferulitos poliméricos. Os valores de  $\Delta n^0$  reportados na literatura [13] para alguns polímeros costumam apresentar certa divergência, como pode ser observado na Tabela 2.2, possivelmente devido à dificuldade em se determinar o grau de orientação do material pelas técnicas disponíveis.

Tabela 2.2 - Birrefringência intrínseca ( $\Delta n^0$ ) de alguns polímeros, obtida de diferentes referências (A, B, C e D). Adaptada de [13].

Polímero	A	B	C	D
PS	-0,1	-0,1	-	-
PMMA	-0,004	-0,001	-	-
PP	0,04	-	0,04-0,06	0,035
PE	0,052	0,044	0,12	0,058
PC	0,106	0,202	0,182	-
PET	0,22	0,105	0,22-0,29	-

### 2.3.2 Birrefringência mecânica

A birrefringência mecânica ou fotoelasticidade ocorre como consequência de processos como moldagem por injeção e estiramento de filmes poliméricos, em que as cadeias são orientadas no estado fundido ou plastificado e não conseguem relaxar completamente durante o resfriamento do material, gerando tensões residuais internas e anisotropia nas propriedades ópticas, como pode



ser observado na Figura 2.4. Esse tipo de birrefringência pode interferir negativamente no desempenho de dispositivos ópticos, como lentes e painéis de LCD (*Liquid Crystal Display*). Tagaya et al. têm desenvolvido métodos para controlar e compensar a birrefringência mecânica em polímeros utilizados em dispositivos ópticos, como a dopagem das cadeias poliméricas com cristais inorgânicos anisotrópicos [14,15] e a síntese de copolímeros cujos componentes possuam sinais opostos de birrefringência intrínseca [16].



Figura 2.4 - Tensões residuais geradas pela fotoelasticidade em lentes de policarbonato observadas sob polarização cruzada. Elaborada pela autora.

A birrefringência mecânica é definida pela Equação 2.5:

$$\Delta n = C\Delta\sigma \quad (2.5)$$

$$\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2 \quad (2.6)$$

sendo  $\Delta n$  a birrefringência,  $C$  o coeficiente de tensão óptica do polímero ( $\text{Pa}^{-1}$ ) e  $\Delta\sigma$  a diferença entre as duas tensões principais (Pa), com  $\sigma_1 > \sigma_2$ .

### 2.3.3 Birrefringência de fluxo

Polímeros fundidos ou em solução, quando submetidos a um fluxo cisalhante ou extensional, podem apresentar birrefringência induzida por fluxo devido a tensões presentes nestes materiais, causadas por mudanças conformacionais das cadeias poliméricas, deovelos aleatórios (conformação de equilíbrio no estado quiescente) paraovelos orientados pelo fluxo em uma direção preferencial, como representado na Figura 2.5. Essas conformações orientadas são anisotrópicas, o que gera diferentes índices de refração nas direções principal de fluxo (direção 1) e perpendicular a ele (direção 2). Assim, a birrefringência de fluxo será dada pela diferença entre os índices de refração na direção 1 e 2 [17].

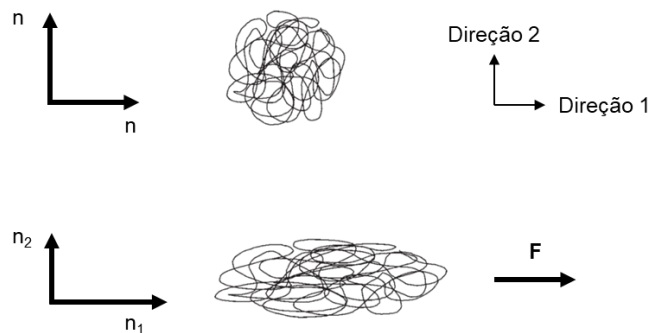


Figura 2.5 - Representação de uma cadeia polimérica enovelada antes e depois da aplicação de uma força na direção 1, o que gera anisotropia em suas propriedades ópticas. Adaptada de [17].

### 2.3.4 Birrefringência de forma

A birrefringência de forma é um fenômeno de sistemas com separação de fases, como blendas e misturas poliméricas, que surge a partir de um arranjo espacialmente anisotrópico de domínios com diferentes índices de refração [1]. Considere o sistema polimérico ilustrado na Figura 2.6, constituído por uma matriz e uma fase dispersa isotrópicas, em que a fase dispersa está distribuída em um arranjo de cilindros paralelos, compostos por um material de índice de

refração  $n_d$ , e esses cilindros estão envoltos por uma matriz de índice de refração  $n_m$ .

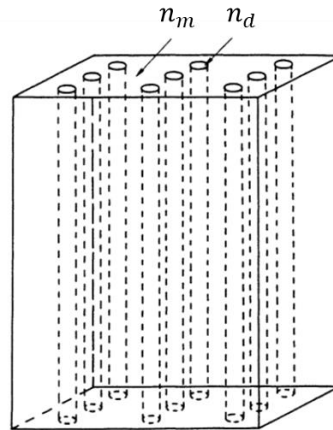


Figura 2.6 - Sistema polimérico constituído por uma matriz de índice de refração  $n_m$  e por cilindros de fase dispersa de índice de refração  $n_d$ . Adaptada de [12].

A birrefringência de forma desse sistema será dada pela diferença entre os índices de refração nas direções paralela ( $n_{\parallel}$ ) e perpendicular ( $n_{\perp}$ ) aos cilindros e poderá ser calculada por meio da Equação 2.7, que é função da fração volumétrica da fase dispersa e do índice de refração de ambos os componentes do sistema.

$$\Delta n_f = n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{\phi_d \phi_m (n_d^2 - n_m^2)^2}{2n_{\parallel} [(\phi_d + 1)n_m^2 + \phi_m n_d^2]} \quad (2.7)$$

Sendo:

$$n_{\parallel}^2 = \phi_d n_d^2 + \phi_m n_m^2 \quad (2.8)$$

$$n_{\perp}^2 = n_m^2 \left[ \frac{(\phi_d + 1)n_d^2 + \phi_m n_m^2}{(\phi_d + 1)n_m^2 + \phi_m n_d^2} \right] \quad (2.9)$$

onde  $\phi_d$  e  $\phi_m$  são as frações volumétricas da fase dispersa e da matriz, respectivamente [18].

Nesse caso, a birrefringência de forma será nula quando a morfologia da fase dispersa for esférica, ou seja,  $n_{\parallel} = n_{\perp}$ , ou quando  $n_m = n_d$  [12].

## 2.4 Quantificação da birrefringência

Experimentos que envolvam medidas da birrefringência de um material geralmente utilizam polarizadores cruzados, isto é, dois polarizadores orientados de tal maneira que suas direções de polarização estão alinhadas a  $90^\circ$  uma da outra, como ilustrado na Figura 2.7. Se não há nada entre os polarizadores que perturbe a polarização gerada pelo primeiro polarizador, a luz será totalmente bloqueada pelo segundo polarizador, dito analisador, gerando sua extinção total. No entanto, se uma amostra birrefringente de espessura  $d$  e de índices de refração  $n_o$  e  $n_e$  for colocada entre os polarizadores cruzados e posicionada de maneira que as direções desses índices não coincidam com as direções de polarização dos polarizadores, o estado de polarização da luz será alterado ao propagar através da amostra [2].

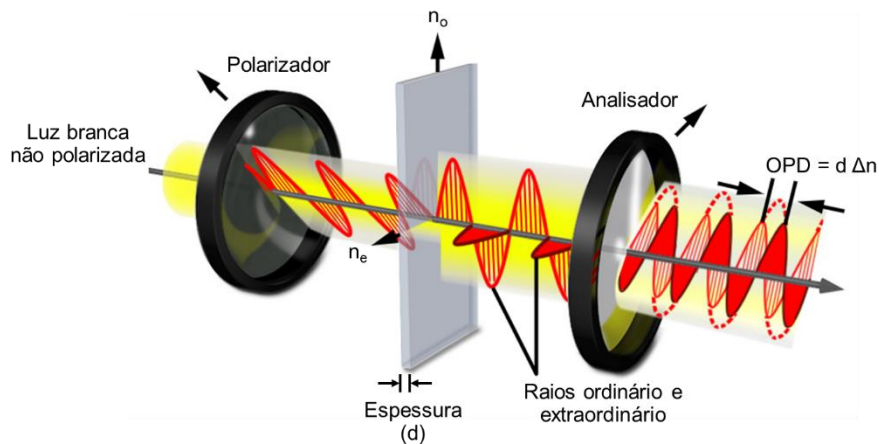


Figura 2.7 - Propagação da luz em um material birrefringente posicionado entre dois polarizadores cruzados. Adaptada de [19].

A luz sairá da amostra birrefringente dividida em dois raios polarizados ortogonalmente entre si, que são os raios ordinário e extraordinário. Ao passar pelo analisador, apenas as componentes paralelas à sua direção de polarização

serão transmitidas e recombinadas em um mesmo plano. Como a velocidade de propagação dos raios polarizados são diferentes, existirá uma defasagem entre as componentes transmitidas. Esta defasagem é o resultado da diferença entre as distâncias percorridas pelos raios ordinário e extraordinário, denominada como diferença de caminho óptico ou OPD (*Optical Path Difference*) [2,10].

Como as componentes transmitidas pelo analisador geram uma onda que oscila em um mesmo plano, elas passam a sofrer interferência. Quando luz branca (policromática) é utilizada, a extinção de um dado comprimento de onda significa sua eliminação do espectro visível, evidenciando sua cor complementar. As cores produzidas são denominadas cores de interferência e apresentam diferentes ordens de interferência, dependendo da diferença de velocidades entre as componentes transmitidas pelo analisador. Essas cores podem ser observadas na Figura 2.8, na Carta de Cores de Interferência de Michel-Lévy, uma representação gráfica da relação entre a diferença de caminho óptico, a birrefringência e a espessura de uma dada amostra.

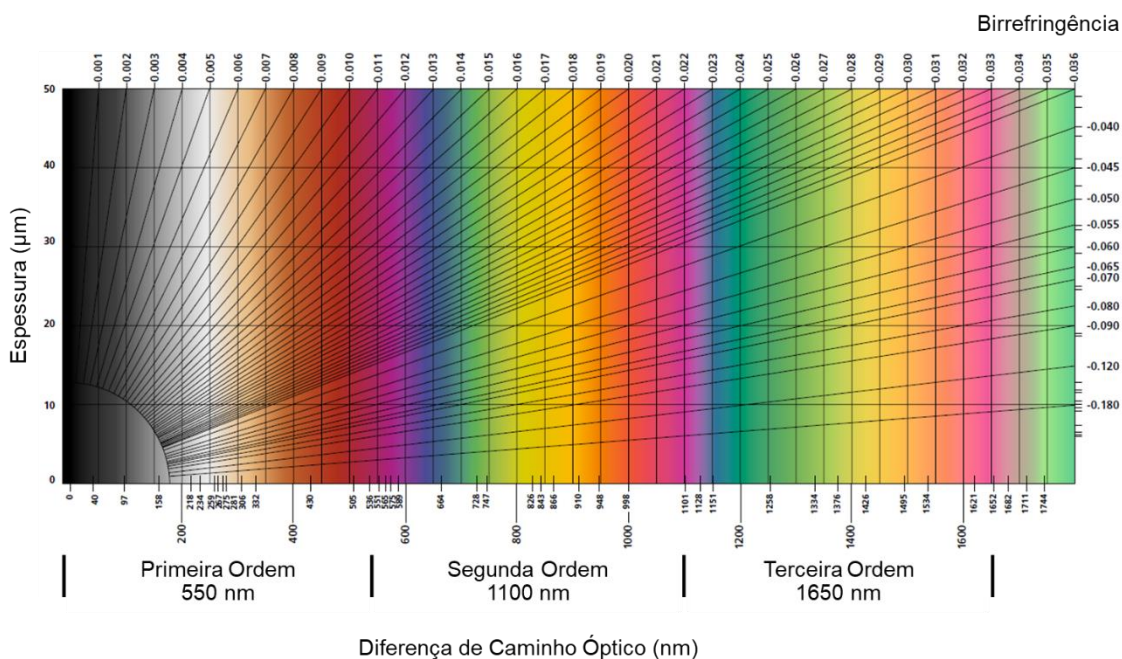


Figura 2.8 - Carta de Cores de Interferência de Michel-Lévy. Adaptada de [20].

Cada cor resulta de uma diferença de caminho óptico específica, dada em nanômetros (nm) no eixo horizontal da Carta de Cores. A OPD e a cor resultante

dependem da espessura da amostra, que é dada em micrômetros ( $\mu\text{m}$ ) no eixo vertical da Carta. A primeira ordem de interferência inclui diferenças de caminho óptico de zero até 550 nm e as ordens subsequentes envolvem múltiplos inteiros desses valores. Os valores de birrefringência estão listados nas partes superior e direita da Carta de Cores, com linhas radiais a partir do canto inferior esquerdo que representam valores de igual birrefringência em função da espessura da amostra [10]. Assim, a birrefringência total de uma dada amostra anisotrópica pode ser determinada conhecendo-se sua espessura  $d$  e a OPD gerada, por meio da seguinte relação:

$$\Delta n = \frac{\text{OPD}}{d} \quad (2.10)$$

A OPD pode ser medida diretamente, utilizando-se compensadores ópticos, ou de forma indireta, medindo-se a intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada ( $I_N$ ) por meio de fotodetectores - fototransistores ou fotorresistores - sendo esses últimos também denominados LDR (*Light Dependent Resistor* ou resistor dependente da luz) e os utilizados nesse trabalho. A intensidade de luz transmitida pode ser convertida em diferença de caminho óptico por meio de uma modificação da Lei de Malus:

$$I_N = \frac{I}{I_0} = \text{sen}^2\left(\frac{\pi \text{OPD}}{\lambda}\right) \quad (2.11)$$

$$\text{OPD} = \frac{\lambda}{\pi} \text{arc sen } \sqrt{I_N} \quad (2.12)$$

sendo  $I$  a intensidade de luz transmitida,  $I_0$  a intensidade de luz incidente e  $\lambda$  o comprimento de onda da luz monocromática (nm).

## 2.5 Caracterização de polímeros por métodos ópticos em tempo real

Nos últimos 20 anos, o grupo de pesquisa no qual esse trabalho está inserido tem desenvolvido detectores ópticos que permitem o monitoramento em tempo real de certos fenômenos durante o processo de extrusão, como

distribuição de tempos de residência [21], turbidez e desenvolvimento morfológico de fases dispersas em misturas poliméricas [22,23].

Soares [24] desenvolveu um detector óptico denominado reo-polarímetro, para medir em tempo real a birrefringência induzida por fluxo durante o processo de extrusão de PS. Este detector, fixado na saída de uma extrusora dupla-rosca, é baseado em uma matriz tipo-fenda, com um par de janelas transparentes posicionadas ortogonalmente ao fluxo de polímero amolecido. Acoplados sobre essas janelas, são posicionados dois polarizadores cruzados. A iluminação é feita de um lado, por um LED (*Light Emitting Diode* ou diodo emissor de luz) com comprimento de onda conhecido e a leitura da intensidade de luz transmitida é feita por um fotorresistor, posicionado do outro lado. A intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada medida por esse detector durante o fluxo de PS permitiu a obtenção da diferença de caminho óptico e, conseqüentemente, da birrefringência de fluxo do polímero. O autor verificou que o aumento da massa molar do PS levou a maiores valores de birrefringência, como pode ser visto na Figura 2.9, devido à maior probabilidade de desemaranhamento e, assim, de orientação das cadeias poliméricas.

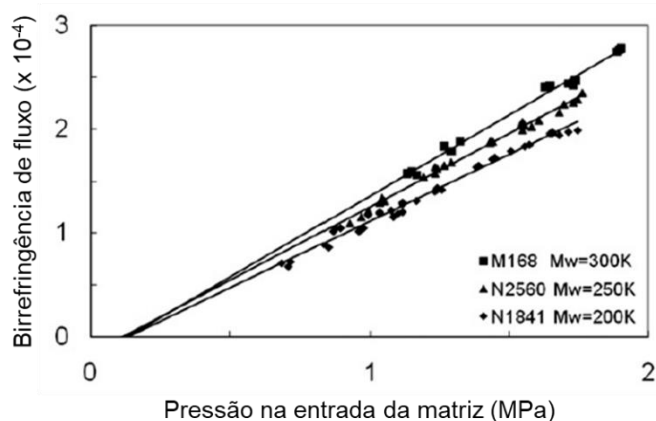


Figura 2.9 - Efeito da massa molar de diferentes *grades* de PS na birrefringência de fluxo, medida a 270 °C. Adaptada de [24].

Utilizando esse reo-polarímetro, Santos [25] avaliou a orientação molecular de PS puro e de misturas diluídas de PS com fase dispersa de PMMA durante o processo de extrusão. As medidas de intensidade de luz transmitida

sob polarização cruzada mostraram dois resultados importantes, ilustrados na Figura 2.10. Foi observado que, com o aumento da concentração de fase dispersa, houve redução da intensidade de luz transmitida devido ao aumento da turbidez no sistema. Além disso, foi observado um deslocamento do ponto de máximo das curvas medidas para maiores valores de pressão no cabeçote da extrusora (a leitura do gráfico deve ser feita da direita para a esquerda, pois foi utilizado um método de parada de alimentação da extrusora). O ponto de máximo define uma diferença de caminho óptico de 275 nm, metade da primeira ordem de interferência. A esse deslocamento, foi atribuída à degradação parcial do PMMA que, por ser via despolimerização, produz monômero MMA. Esse monômero, que por ser solúvel em PS, atuaria como um lubrificante interno e reduziria a viscosidade da matriz. Dessa maneira, seriam necessárias pressões maiores para se obter o mesmo nível de orientação das cadeias de PS.

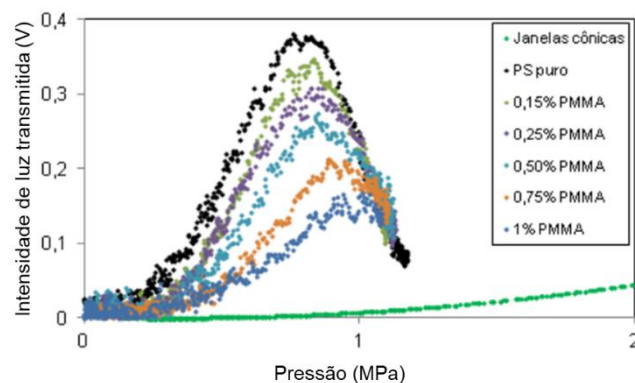


Figura 2.10 - Diminuição da intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada e deslocamento dos pontos de máximo para maiores valores de pressão no processamento de misturas diluídas de PS com fase dispersa de PMMA. Adaptada de [25].

Silva e Santos [26] aprimoraram o reo-polarímetro, desenvolvendo uma nova matriz tipo-fenda com dois pares de janelas transparentes para medidas reo-ópticas simultâneas. Também foram adicionados três transdutores de pressão, para medir a queda de pressão ao longo da matriz tipo-fenda. Essa nova matriz foi projetada de maneira que a altura da fenda (i.e., o caminho óptico)



e sua geometria interna pudessem ser facilmente alteradas, permitindo diferentes análises reo-ópticas simultaneamente.

Com essa nova matriz, Silva [27] mediu a birrefringência e a turbidez de misturas diluídas de PS com fase dispersa de PMMA durante o processo de extrusão, alterando a seção transversal da matriz tipo-fenda de constante para uma contração/expansão hiperbólica planar. Com a parada de alimentação da extrusora, o autor observou um aumento na turbidez do sistema e associou esse fenômeno a uma contínua retração das gotas de fase dispersa, inicialmente alongadas pelo fluxo. Já para a intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada, o autor observou que as curvas apresentaram um deslocamento do ponto de máximo para valores de maior tensão de cisalhamento na parede, como pode ser visto na Figura 2.11 (a). Isso significa que foi necessária uma maior tensão para se obter a mesma diferença de caminho óptico de  $\lambda/2$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz utilizada, com valor médio na faixa da luz visível de 550 nm. Como a altura da fenda da matriz é um valor conhecido, a diferença de caminho óptico pode ser diretamente convertida em birrefringência, gerando as curvas da Figura 2.11 (b).

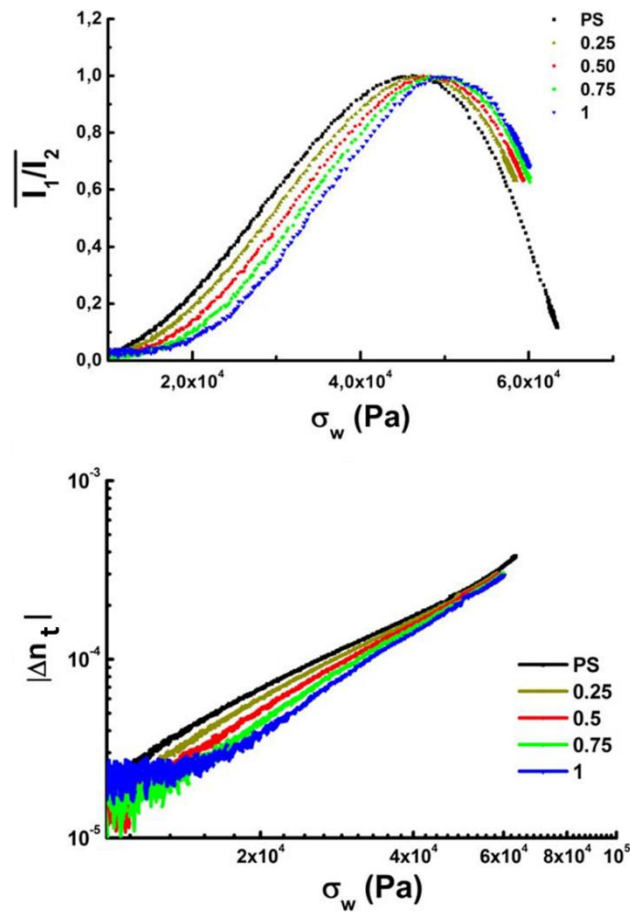


Figura 2.11 - (a) Intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada e (b) birrefringência total em função da tensão de cisalhamento na parede da matriz tipo-fenda, durante o processamento de misturas diluídas de PS com fase dispersa de PMMA. Adaptada de [27].

O comportamento observado na Figura 2.11 foi associado à birrefringência de forma das misturas poliméricas, ou seja, a diminuição da birrefringência total foi causada pela contribuição da birrefringência de forma, positiva em sinal, gerada pela deformação das gotas de fase dispersa de PMMA na matriz de PS, cuja birrefringência é negativa em sinal. Ou seja, a birrefringência total das misturas poliméricas é dada pela soma das contribuições da matriz e da fase dispersa, sendo:

$$\Delta n_t = (\pm \Delta n_m) + (\pm \Delta n_f) \quad (2.13)$$

em que  $\Delta n_t$ ,  $\Delta n_m$  e  $\Delta n_f$  correspondem à birrefringência total da mistura, à birrefringência de fluxo (da matriz) e à birrefringência de forma (da fase dispersa).

Considerando que em sistemas muito diluídos as propriedades reológicas da matriz são independentes da concentração de fase dispersa, ao se isolar a contribuição da birrefringência de forma da birrefringência total medida, informações sobre a evolução da morfologia da fase dispersa durante o processamento de misturas poliméricas podem ser obtidas a partir do conhecimento sobre essa propriedade física.

## 2.6 Reologia de misturas poliméricas

A maioria das misturas poliméricas é parcial ou totalmente imiscíveis, formando estruturas com separação de fases. As propriedades dessas misturas são diretamente afetadas pelas características físico-químicas de cada componente, sua concentração relativa e a morfologia desenvolvida durante seu processamento. Por sua vez, essa morfologia depende de fatores como tensão interfacial, composição e viscoelasticidade dos componentes da mistura, além do tipo de fluxo ao qual essa foi submetida (cisalhante ou extensional) [28,29].

Os fundamentos estabelecidos por Taylor [30] para compreender os fenômenos de deformação e quebra de uma gota de um líquido newtoniano imerso em outro líquido newtoniano servem de ponto de partida para estudos acerca de misturas poliméricas. A deformação da gota, sua razão de aspecto e quebra são controladas por dois parâmetros adimensionais, denominados razão de viscosidades ( $p$ ) e número capilar ( $Ca$ ). A razão de viscosidades é dada por:

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (2.14)$$

sendo  $\eta_d$  a viscosidade da fase dispersa (Pa.s) e  $\eta_m$  a viscosidade da matriz (Pa.s).

Já o número capilar representa a razão entre tensões cisalhantes, que tendem a deformar a gota, e tensões interfaciais, que tendem a manter a gota esférica, e é dado por:

$$Ca = \frac{\dot{\gamma}\eta_m D}{2\sigma} \quad (2.15)$$

sendo  $\dot{\gamma}$  a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ),  $\eta_m$  a viscosidade da matriz (Pa.s), D o diâmetro da gota (m) e  $\sigma$  a tensão interfacial (N/m).

A Equação 2.15 indica que quanto maior a tensão interfacial gerada e quanto menor o diâmetro, menor será a deformação das gotas [31]. Visscher e Willemse [32] encontraram uma maior dependência da tensão interfacial com a temperatura para misturas de polipropileno e poliestireno, em comparação a outros pares poliméricos. A tensão interfacial obtida para o par PP/PS a 200 °C foi de 4,9 mN/m. Após extrusão do PP a 250 e 300 °C, esse valor diminuiu para 3,9 e 3,0 mN/m, respectivamente. A esse resultado, foi atribuída à degradação termomecânica das cadeias de PP pelo mecanismo de cisão de cadeia.

A possibilidade de uma gota sustentar a deformação sem quebrar é dada pelo número capilar crítico ( $Ca_{crit}$ ). Se  $Ca > Ca_{crit}$ , ocorre quebra da gota, mas se  $Ca < Ca_{crit}$ , ocorre apenas sua deformação. Estudos experimentais conduzidos por Grace [33] para fluidos imiscíveis de elevada viscosidade, resumidos na Figura 2.12, demonstraram a relação entre o número capilar crítico, a razão de viscosidades e a natureza do fluxo envolvido.

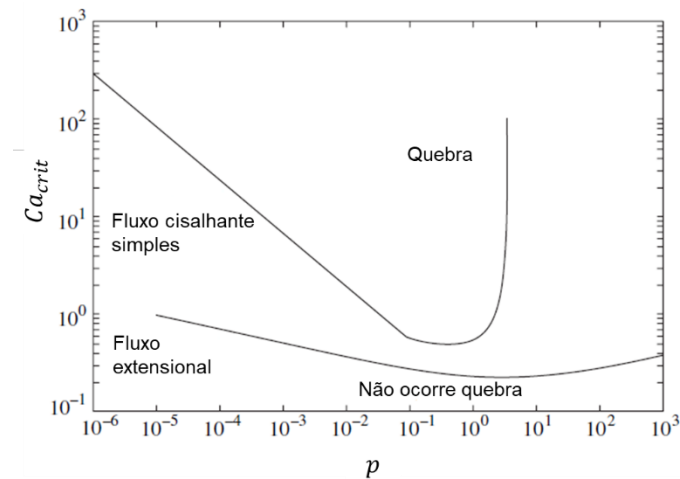


Figura 2.12 - Número capilar crítico ( $Ca_{crit}$ ) para quebra da gota em função da razão de viscosidades ( $p$ ) em fluxo cisalhante simples e fluxo extensional. Adaptada de [34].

Para um fluxo cisalhante simples, são necessárias maiores deformações das gotas para que ocorra quebra. Além disso, para  $p \geq 4$ , não ocorre quebra e sim deformação das gotas em cilindros, que então rotacionam no campo de fluxo. Já para um fluxo extensional, as gotas podem sofrer quebra para qualquer valor de  $p$ , desde que  $Ca > Ca_{crit}$  [29,31].

Embora as estimativas teóricas discutidas acima sejam limitadas para sistemas newtonianos diluídos, os princípios desenvolvidos certamente servem como guias para compreensão dos fenômenos em sistemas viscoelásticos, como misturas poliméricas [31].



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Os polímeros utilizados nesse trabalho foram o poliestireno (PS) *grade* N2560, com índice de fluidez 3,8 g/10 min (200 °C/5 kg; ASTM D1238) [35], da empresa Innova e o polipropileno (PP) *grade* H301, com índice de fluidez 10 g/10 min (230 °C/2,16 kg; ASTM D1238) [36], da empresa Braskem. Esses materiais foram utilizados puros e para produzir misturas diluídas com concentrações de fase dispersa de 0,2, 0,3 e 0,4 % (m/m), sendo três misturas com matriz de PS e três misturas com matriz de PP. Essas concentrações foram escolhidas para minimizar o efeito do espalhamento da luz pelas interfaces da fase dispersa e a consequente turbidez. A birrefringência intrínseca ( $\Delta n^0$ ) do PS é aproximadamente -0,1 e a do PP está na faixa de 0,04-0,06 [13]. As estruturas moleculares das unidades de repetição desses polímeros são apresentadas na Figura 3.1.

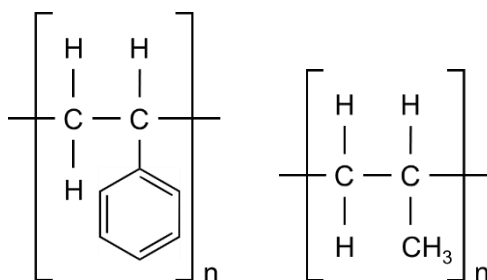


Figura 3.1 - Unidade de repetição do poliestireno (esquerda) e do polipropileno (direita). Elaborada pela autora.

#### 3.2 Métodos

##### 3.2.1 Caracterização reológica dos polímeros

A caracterização reológica do PS e do PP foi realizada em um reômetro rotacional (ARES-G2, TA Instruments), com geometria de placas paralelas de 25 mm de diâmetro, espaçamento entre placas de 1 mm e em regime permanente

de cisalhamento. Os ensaios foram realizados a 210 °C, sob uma atmosfera inerte de nitrogênio para minimizar a degradação termo-oxidativa das amostras. As taxas de cisalhamento foram de 0,01 a 100 s<sup>-1</sup>. Para se obter informações reológicas complementares desses polímeros, também foi utilizado um reômetro capilar (Instron 4467), com um capilar de 1,27 mm de diâmetro (D) e 25,4 mm de comprimento (L), cuja relação L/D é igual a 20. A temperatura utilizada também foi 210 °C e as taxas de cisalhamento, corrigidas pela equação de Rabinowitsch [37], foram de 3 a 300 s<sup>-1</sup>.

### 3.2.2 Preparação das misturas poliméricas diluídas

As misturas poliméricas foram preparadas em uma extrusora dupla-rosca de pequeno porte (B&P MP-2019). A velocidade de rotação da rosca para todas as misturas foi de 100 rpm. A temperatura na zona de alimentação foi mantida a 185 °C, com um perfil de temperatura crescente ao longo da extrusora, sendo 205, 210, 220, 220 °C para as misturas com matriz de PS e fase dispersa de PP e 200, 205, 210, 210 °C para as misturas com matriz de PP e fase dispersa de PS.

Para se obter a concentração final desejada de fase dispersa, cada mistura polimérica foi extrudada duas vezes, de modo a minimizar possíveis erros de diluição da concentração e melhorar a homogeneização do material. O procedimento experimental adotado foi o mesmo para os dois sistemas poliméricos (PS/PP e PP/PS). A primeira extrusão foi realizada com uma mistura de *pellets* dos dois polímeros, com um percentual de 5 % (m/m) do polímero a ser utilizado como fase dispersa. Após essa primeira extrusão, a mistura foi granulada e a ela foi adicionada mais *pellets* do polímero matriz, de maneira que a concentração mássica da fase dispersa passasse a ser 0,2, 0,3 ou 0,4 %. Essa nova mistura de *pellets* foi novamente extrudada e granulada, resultando no material a ser caracterizado.



### 3.2.3 Caracterização reo-óptica

A caracterização reo-óptica das misturas poliméricas diluídas foi realizada em um microscópio óptico de luz polarizada (Leica DMRXP) com o equipamento Cambridge Shearing System (CSS450, Linkam Scientific Instruments) acoplado a ele em substituição à sua platina, como pode ser observado na Figura 3.2. O CSS450 é um sistema de cisalhamento e aquecimento controlados, que permite o acompanhamento óptico dos ensaios realizados. Esse sistema é composto por duas placas paralelas com uma janela circular de quartzo em cada placa, cuja distância entre elas pode ser ajustada entre 5 e 2500  $\mu\text{m}$  por meio de um motor de passo. A janela inferior pode rotacionar por meio da ação de uma correia ligada a um outro motor de passo. As janelas de quartzo são flanqueadas por blocos térmicos de prata para aquecimento e controle térmico de uma dada amostra, que fica alojada entre as janelas e pode ser aquecida e cisalhada simultaneamente. Localizada a 7,5 mm do centro das janelas de quartzo, está uma janela circular de observação da amostra por onde a luz é transmitida, cuja área útil de observação possui 2,8 mm de diâmetro.

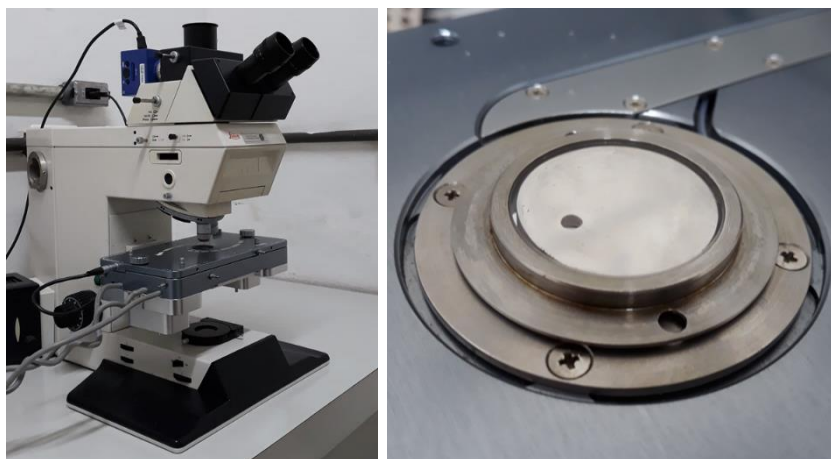


Figura 3.2 - Conjunto constituído pelo microscópio óptico de luz polarizada e o CSS450 acoplado a ele (esquerda) e detalhe da janela de quartzo superior, com a janela circular de observação (direita). Elaborada pela autora.

A faixa de temperaturas utilizáveis no CSS450 varia desde a temperatura ambiente até 450 °C, com taxas de aquecimento de 0,01 até 30 °C/min. Mangueiras podem ser conectadas a saídas existentes nas placas do equipamento para arrefecimento do sistema por circulação de água. A velocidade de rotação da janela inferior pode variar de 0 a 10 rad/s [38]. Todo o sistema foi controlado via *software* próprio, cuja interface foi integrada a um *software* desenvolvido na plataforma LabVIEW 8.6, assim como apresentado na Figura 3.3.

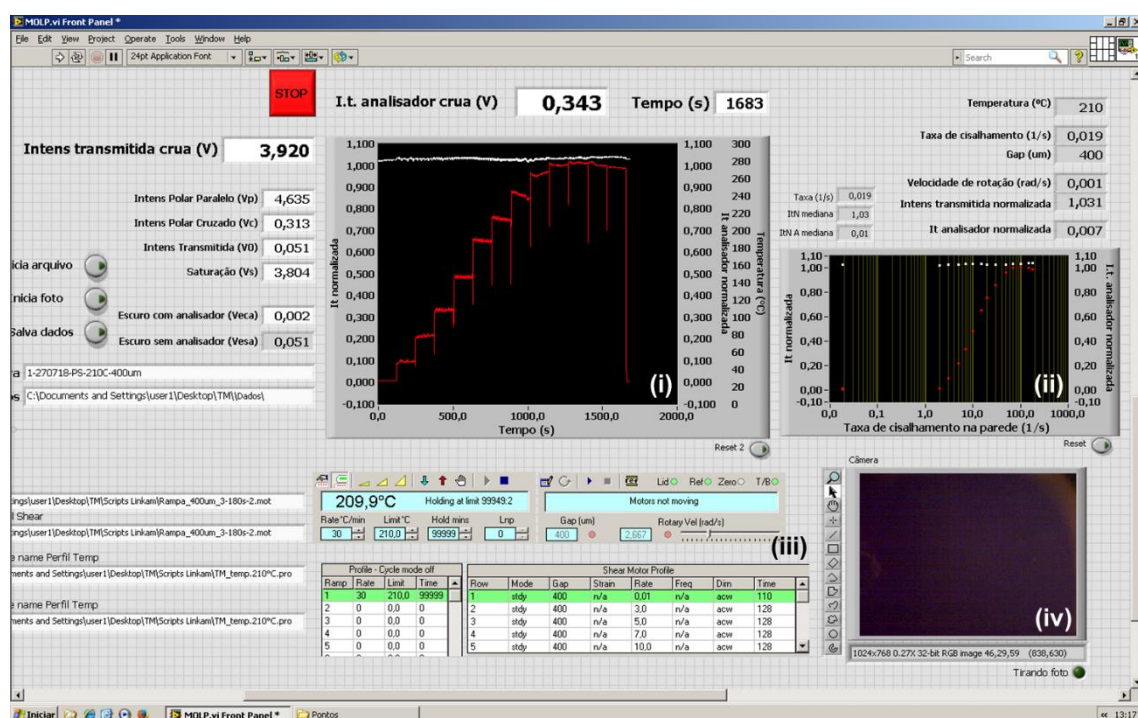


Figura 3.3 - Interface do *software* utilizado para caracterização reo-óptica, desenvolvido na plataforma LabVIEW 8.6. Elaborada pela autora.

Essa interface é composta basicamente pelos seguintes itens: (i) gráfico gerado em tempo real da intensidade normalizada de luz transmitida em função do tempo para os fotorresistores com e sem polarização cruzada (linhas vermelha e branca, respectivamente), (ii) gráfico gerado em tempo real da mediana da intensidade normalizada de luz transmitida em função da taxa de cisalhamento para os fotorresistores com e sem polarização cruzada (pontos vermelhos e brancos, respectivamente), (iii) interface acoplada do *software* do

CSS450, com a programação de taxas de cisalhamento a serem utilizadas e (iv) captura de imagens da amostra em tempo real durante o experimento.

Para as misturas poliméricas selecionadas nesse trabalho, foi estabelecido de maneira empírica que as condições ótimas de ensaio no CSS450 ocorrem a uma temperatura de 210 °C e com um espaçamento de 400 µm entre as janelas de quartzo do equipamento. A velocidade de rotação da janela inferior foi programada de modo que taxas de cisalhamento entre 3 e 180 s<sup>-1</sup> fossem impostas às amostras. Esses parâmetros foram utilizados em todos os ensaios.

A quantificação da intensidade de luz transmitida em tempo real foi realizada por meio de um detector óptico acoplado na fenda lateral do microscópio óptico de luz polarizada, onde geralmente é inserido um analisador ou um retardador. Como pode ser visto na Figura 3.4, esse detector é constituído por dois fotorresistores (ou LDR), que são componentes eletrônicos feitos com materiais semicondutores e cujo princípio de funcionamento é baseado na variação de sua resistência elétrica com mudanças na intensidade de luz incidente sobre eles. Por meio de um conversor conectado aos fotorresistores, a variação em sua resistência elétrica foi transformada em variação de voltagem, que foi então transmitida para uma placa de leitura de dados (NI USB-6225, National Instruments) que converteu o sinal analógico recebido em sinal digital. Os dados digitais foram enviados a um computador e convertidos em intensidade de luz transmitida por meio do *software* em LabVIEW. Um dos fotorresistores estava localizado após o analisador, que foi alinhado a 90° em relação ao polarizador da base do microscópio óptico e a 45° do fluxo gerado no CSS450. Assim, os sinais gerados por esse fotorresistor foram convertidos em intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada, o que permitiu determinar a diferença de caminho óptico e, conhecendo-se a espessura da amostra, calcular a birrefringência do material sob fluxo.

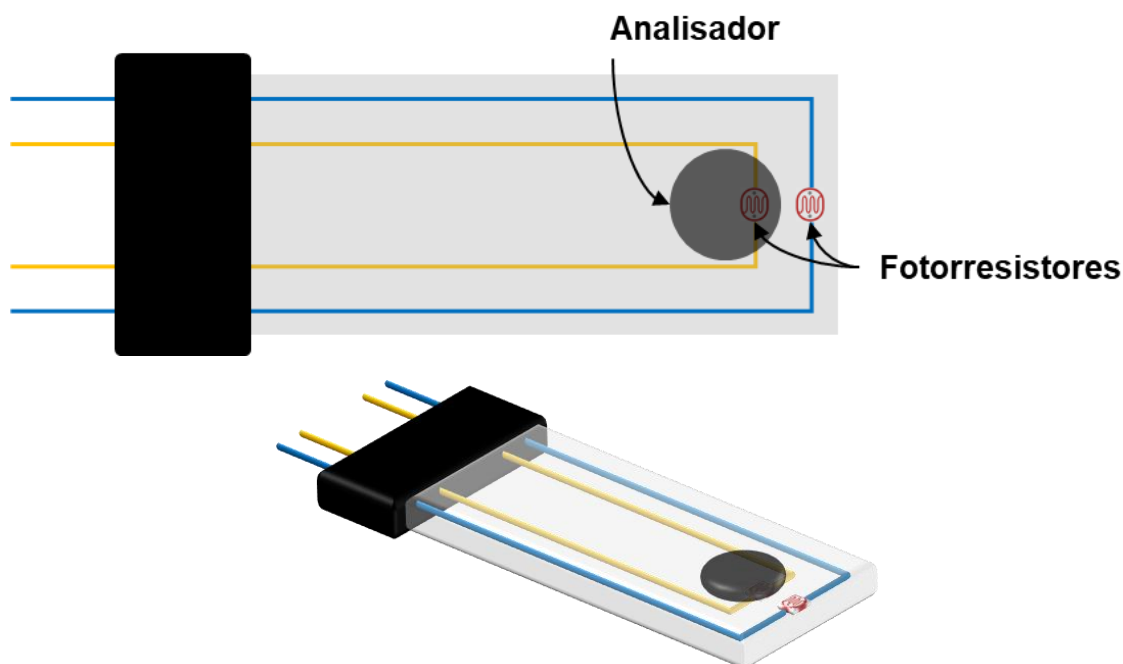


Figura 3.4 - Ilustração esquemática do detector óptico com fotorresistores para quantificação da intensidade de luz transmitida com e sem polarização cruzada. Elaborada pela autora.

A fonte de radiação utilizada para todas as medidas foi luz branca (policromática), onde o comprimento de onda médio utilizado para os cálculos foi de 550 nm, característico da cor verde. Esse valor pode ser utilizado pois a diferença entre a média para a radiação branca e para a radiação verde está dentro do erro permitido. Além disso, a escolha pela luz policromática permitiu observar a transição de cores durante os experimentos reo-ópticos e a comparação com a Carta de Cores de Michel-Lévy.

O procedimento experimental de preparação das amostras para caracterização foi realizado *in situ*: após a temperatura no CSS450 atingir 210 °C, a placa superior do equipamento foi removida e cerca de 0,5 g de material polimérico em forma de *pellets* foi depositado sobre a janela de quartzo superior, aquecido e misturado com o auxílio de uma espátula metálica. Esse procedimento eliminou a necessidade de preparação de amostras por prensagem a quente, que poderia levar à contaminação das amostras por outros materiais, além de poupar tempo de experimento. O CSS450 foi então fechado e um sistema de arrefecimento por água foi ligado, para estabilizar a temperatura

das placas do equipamento. Um algoritmo de preparação de amostras (Tabela 3.1) comandou a diminuição gradual do espaçamento entre as janelas de quartzo de 2500  $\mu\text{m}$  (referência) até 400  $\mu\text{m}$ . Bolhas de ar presentes foram eliminadas pelas bordas laterais a cada deslocamento vertical da placa superior.

Tabela 3.1 - Perfil de cisalhamento programado para preparação de amostras no CSS450.

<b>Espessura</b> ( $\mu\text{m}$ )	<b>Taxa<sup>1</sup></b> ( $\text{s}^{-1}$ )	<b>Tempo sob cisalhamento</b> (s)
2500	0	10
1100	0	1
1000	0	1
900	0	1
900	0,875	60
800	0	1
800	0,984	60
700	0	1
700	1,125	60
600	0	1
600	1,313	60
500	0	1
500	1,575	60
400	0	1
400	1,969	60

Após a amostra estar na espessura correta, os sinais recebidos pelo *software* foram normalizados. Com os polarizadores cruzados, um valor mínimo de voltagem foi obtido e com os polarizadores em paralelo um valor máximo de voltagem foi gerado. Esses valores de voltagem mínima e máxima foram inseridos como referências no *software* e normalizados para “zero” e “um”,

<sup>1</sup> Taxa de cisalhamento imposta à amostra polimérica para uma velocidade angular constante de 0,105 rad/s, modo permanente (“*std*”) e com rotação anti-horária (“*acw*”)

respectivamente. Assim, os sinais de intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada obtidos durante cada ensaio foram normalizados dentro dessa faixa de valores [25,39]. Um segundo algoritmo continha a programação do ensaio propriamente dito (Tabela 3.2), em que taxas de cisalhamento de 3 a 180 s<sup>-1</sup> foram impostas à amostra polimérica. A amostra permaneceu sob cada taxa por um tempo determinado, passando em seguida para uma taxa subsequente maior. Dados da intensidade de luz transmitida com e sem polarização cruzada e imagens da amostra sob fluxo foram registradas automaticamente em tempo real enquanto cada ensaio foi realizado.

Tabela 3.2 - Perfil de cisalhamento programado para ensaio reo-óptico no CSS450.

<b>Espessura</b> ( $\mu\text{m}$ )	<b>Taxa</b> (s <sup>-1</sup> )	<b>Tempo sob cisalhamento</b> (s)
400	0,01	110
400	3	128
400	5	128
400	7	128
400	10	128
400	15	128
400	20	128
400	30	128
400	50	128
400	70	128
400	100	128
400	150	128
400	180	128
400	0,01	20

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Cálculo da birrefringência de forma

Uma estimativa da birrefringência de forma ( $\Delta n_f$ ) gerada em cada mistura polimérica foi feita a partir da Equação 2.7, que é função do índice de refração dos dois polímeros que compõem a mistura, além da fração volumétrica da fase dispersa utilizada. Assim, foi necessário determinar os valores desses parâmetros a 210 °C, pois essa foi a temperatura utilizada durante os experimentos. Para o PP, apenas as propriedades referentes à fase amorfa foram consideradas.

A variação do índice de refração de um dado material com a temperatura é representada pelo coeficiente termo-óptico ( $dn/dT$ ), que foi calculado para o PS e o PP a partir de seus coeficientes de expansão térmica ( $\alpha$ ), assim como proposto por Zhang et al. [6]. Os valores de  $\alpha$ , acima e abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de cada polímero, foram obtidos por meio de sua relação com a expansividade térmica específica, dada por:

$$\alpha = e \rho \quad (4.1)$$

sendo  $e$  a expansividade térmica específica ( $\text{cm}^3/\text{g K}$ ) e  $\rho$  a densidade ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Valores experimentais de  $e$  para diversos polímeros, tanto para o estado vítreo quanto para o estado borrachoso, podem ser encontrados na literatura [5]. Para o PS e o PP, os valores da expansividade térmica específica e da densidade da fase amorfa utilizados na determinação dos coeficientes de expansão térmica encontram-se na Tabela 4.1. Os valores calculados de  $\alpha$  encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Expansividade térmica específica ( $e$ ) e densidade da fase amorfa ( $\rho_a$ ) para o PS e o PP [5].

Polímero	$e (T < T_g)$ ( $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g K}$ )	$e (T > T_g)$ ( $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g K}$ )	$\rho_a (20 \text{ }^\circ\text{C})$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
PS	1,7	4,3	1,05
PP	2,2	5,5	0,85

Tabela 4.2 - Coeficientes de expansão térmica ( $\alpha$ ) para o PS e o PP, calculados acima e abaixo de suas  $T_g$ .

Polímero	$\alpha (T < T_g)$ ( $10^4 \text{ K}^{-1}$ )	$\alpha (T > T_g)$ ( $10^4 \text{ K}^{-1}$ )
PS	1,79	4,52
PP	1,87	4,68

Com os valores de  $\alpha$ , os coeficientes termo-óptico foram determinados por meio da Equação 2.3 [6]. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 4.3 e são condizentes com a faixa de valores descrita na literatura [4].

Tabela 4.3 - Coeficientes termo-óptico ( $dn/dT$ ) para o PS e o PP, calculados acima e abaixo de suas  $T_g$ .

Polímero	$\frac{dn}{dT} (T < T_g)$ ( $10^4 \text{ K}^{-1}$ )	$\frac{dn}{dT} (T > T_g)$ ( $10^4 \text{ K}^{-1}$ )
PS	-1,04	-2,57
PP	-1,08	-2,66

A partir dos índices de refração da fase amorfa em temperatura ambiente e com os coeficientes termo-óptico calculados, foi possível determinar o comportamento do índice de refração do PS e do PP com a temperatura, como está ilustrado na Figura 4.1, além dos valores dessa propriedade a 210 °C. Esses valores encontram-se na Tabela 4.4.



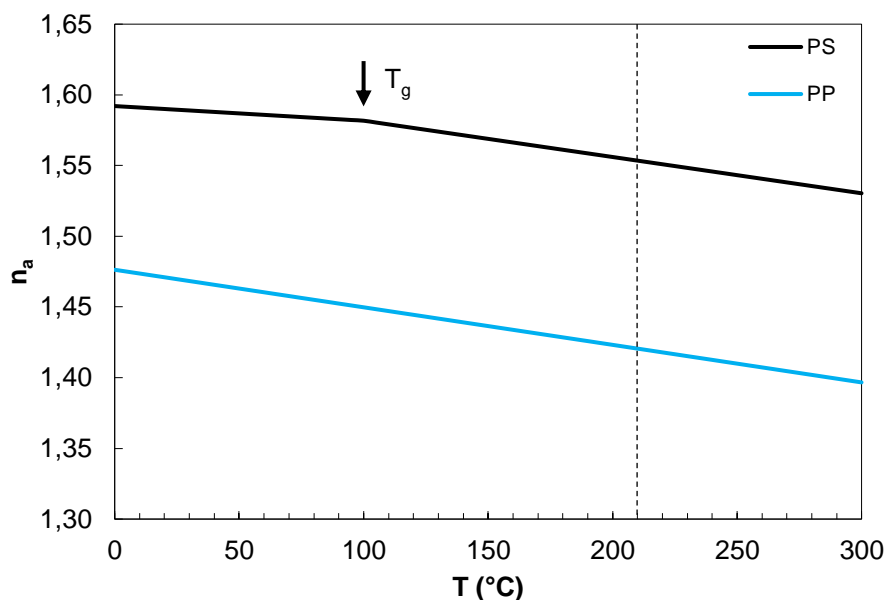


Figura 4.1 - Comportamento do índice de refração da fase amorfa do PS e do PP em função da temperatura. A linha tracejada indica a temperatura de trabalho (210 °C).  $T_g$  (PS) = 100 °C,  $T_g$  (PP) = -10 °C [5].

Tabela 4.4 - Índices de refração da fase amorfa ( $n_a$ ) para o PS e o PP.

Polímero	$n_a$ (20 °C)*	$n_a$ (210 °C)
<b>PS</b>	1,590	1,553
<b>PP</b>	1,471	1,421

\* Ref. [5]

Outro parâmetro a ser determinado para o cálculo da birrefringência de forma é a fração volumétrica do polímero utilizado como fase dispersa. Nesse caso, foi necessário calcular a densidade de cada polímero a 210 °C e, de maneira análoga ao índice de refração, apenas a densidade da fase amorfa foi levada em consideração. A partir da densidade da fase amorfa em temperatura ambiente, o volume específico nessa temperatura foi determinado. Considerando que a expansão térmica da fase amorfa ocorre de maneira linear, cuja inclinação da reta corresponde ao coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ), foi possível determinar o comportamento do volume específico com a temperatura para o PS e o PP. Para determinar a densidade, o recíproco do volume

específico foi calculado e os valores obtidos a 210 °C encontram-se na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Densidades da fase amorfa ( $\rho_a$ ) para o PS e o PP.

<b>Polímero</b>	<b><math>\rho_a</math> (20 °C)*</b> (g/cm <sup>3</sup> )	<b><math>\rho_a</math> (210 °C)</b> (g/cm <sup>3</sup> )
<b>PS</b>	1,050	0,984
<b>PP</b>	0,850	0,790

\* Ref. [5]

Com os valores das densidades da fase amorfa a 210 °C, foi possível calcular a fração volumétrica para concentrações de 0,2, 0,3 e 0,4 % (m/m) de cada polímero. Com esses dados e os índices de refração a 210 °C determinados, a Equação 2.7 pode então ser aplicada, obtendo-se finalmente um valor estimado para a birrefringência de forma para cada mistura polimérica. Esses valores encontram-se na Tabela 4.6. O primeiro polímero na nomenclatura utilizada corresponde à matriz e o segundo à fase dispersa. Na Figura 4.2, pode-se observar graficamente o comportamento esperado para a birrefringência de forma com a concentração mássica de fase dispersa.

Tabela 4.6 - Birrefringência de forma ( $\Delta n_f$ ) calculada para diferentes misturas diluídas de PS e PP a 210 °C.

<b>fase dispersa</b> % (m/m)	<b><math>\Delta n_f</math> (210 °C)</b>	
	PS/PP	PP/PS
<b>0,2</b>	$2,82 \times 10^{-5}$	$1,99 \times 10^{-5}$
<b>0,3</b>	$4,22 \times 10^{-5}$	$2,99 \times 10^{-5}$
<b>0,4</b>	$5,62 \times 10^{-5}$	$3,98 \times 10^{-5}$

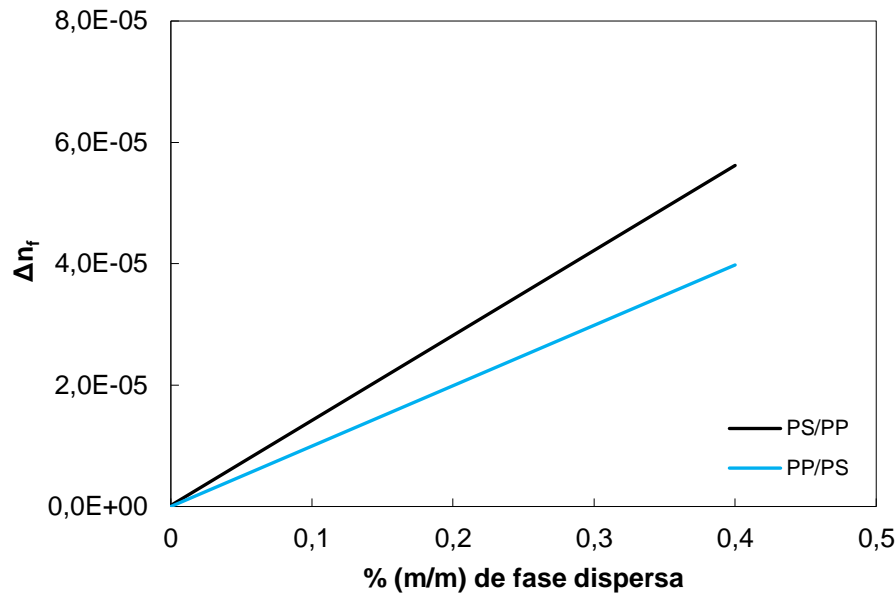


Figura 4.2 - Comportamento teórico da birrefringência de forma ( $\Delta n_f$ ) com a concentração de fase dispersa para diferentes misturas diluídas de PS e PP a 210 °C.

## 4.2 Caracterização reológica dos polímeros

As curvas obtidas para a viscosidade do PS e do PP em função da taxa de cisalhamento a 210 °C podem ser vistas na Figura 4.3. As medidas reológicas realizadas nos reômetros de placas paralelas e capilar foram unidas por meio do modelo de Carreau-Yasuda, um modelo abrangente por considerar o comportamento reológico do polímero em baixas, médias e altas taxas de cisalhamento, dado pela Equação 4.2 [37]:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = [1 + (\dot{\gamma}t)^a]^{\frac{n'-1}{a}} \quad (4.2)$$

em que  $\eta$  é a viscosidade (Pa.s),  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ),  $\eta_0$  é a viscosidade do primeiro platô newtoniano (Pa.s),  $\eta_{\infty}$  é a viscosidade do segundo platô newtoniano (Pa.s),  $t$  é uma constante temporal do material que determina a taxa de cisalhamento na qual ocorre a transição do primeiro platô newtoniano para a região da lei das potências ( $s^{-1}$ ),  $a$  é o expoente que afeta o formato da

região de transição entre o primeiro platô newtoniano e o início da região da lei das potências e  $n'$  é o parâmetro da lei das potências que descreve a inclinação da curva  $\eta(\dot{\gamma})$  [17]. Os parâmetros do modelo de Carreau-Yasuda utilizados para os ajustes nas curvas exibidas na Figura 4.3 encontram-se Tabela 4.7.

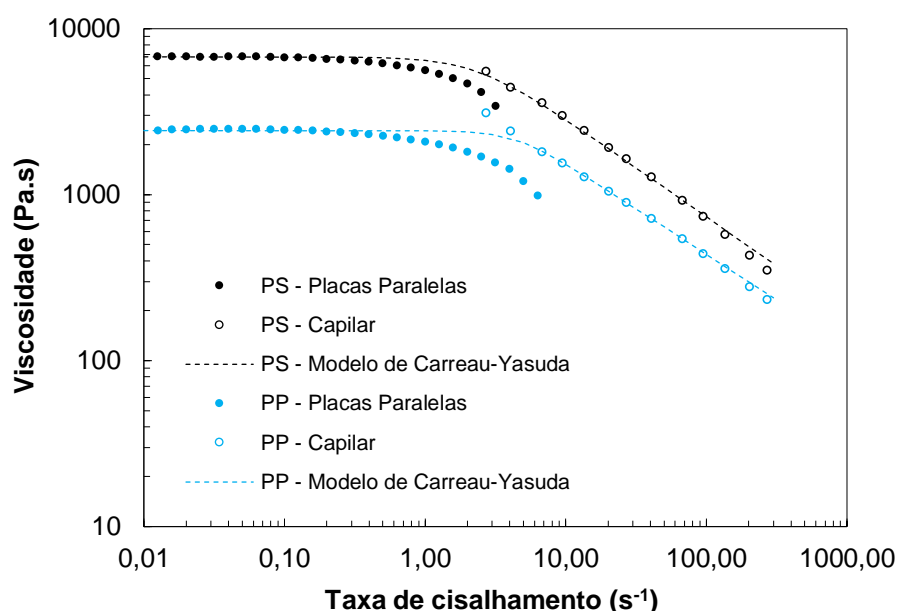


Figura 4.3 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PS e o PP a 210 °C.

Tabela 4.7 - Parâmetros do modelo de Carreau-Yasuda utilizados para as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o PS e o PP a 210 °C.

Polímero	$\eta_0$ (Pa.s)	$\eta_\infty$ (Pa.s)	$t$ (s <sup>-1</sup> )	$a$ -	$n'$ -
PS	6772	0	0,43	2	0,410
PP	2434	0	0,23	3	0,452

Tanto para o PS quanto para o PP, as medidas reológicas revelaram a presença de um platô newtoniano para baixas taxas de cisalhamento. Para taxas de cisalhamento superiores a aproximadamente 10 s<sup>-1</sup>, a característica de pseudoplasticidade dos polímeros tornou-se evidente pela diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, causada pelo

desemaranhamento e conseqüente alinhamento das cadeias poliméricas na direção de fluxo. A divergência dos dados obtidos na região de transição dos gráficos pode ser devida à compressibilidade dos fluidos, uma vez que na reometria capilar podem ocorrer flutuações na pressão.

As curvas de razão de viscosidades para os pares poliméricos PS/PP e PP/PS a 210 °C são apresentadas na Figura 4.4, em que é possível observar a simetria entre as curvas obtidas para uma razão igual a 1. Quando PS é fase dispersa na matriz de PP, a razão de viscosidades diminuiu cerca de 40 % com o aumento da taxa de cisalhamento, enquanto quando PP é fase dispersa na matriz de PS o comportamento oposto é observado, ocorrendo um aumento de 70 % da razão de viscosidades com o aumento da taxa de cisalhamento.

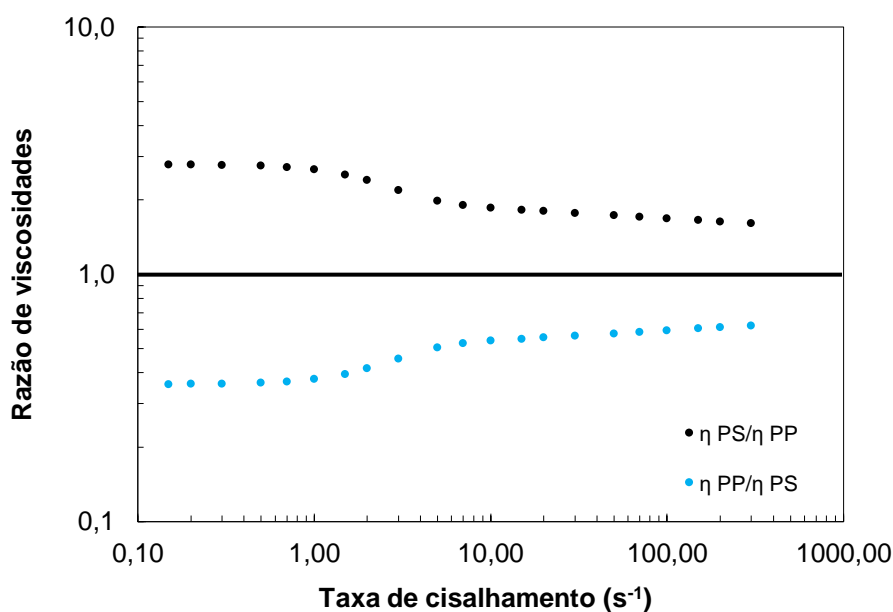


Figura 4.4 - Razão de viscosidades em função da taxa de cisalhamento para os sistemas PS/PP (pontos azuis) e PP/PS (pontos pretos) a 210 °C.

### 4.3 Caracterização reo-óptica

#### 4.3.1 Sistema 1: matriz PS e fase dispersa PP

Na Figura 4.5, é exibida uma curva da intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada ( $I_N$ ) em função da taxa de cisalhamento, obtida a partir de amostras de PS puro a 210 °C, sendo considerado o valor médio. É possível observar o comportamento senoidal quadrático de  $I_N$ , assim como previsto pela Equação 2.11 e ilustrado pela curva tracejada, além da presença de um ponto de máximo (i.e., onde  $I_N = 1$ ) para uma taxa de cisalhamento próxima a 100  $s^{-1}$ . O ponto de máximo corresponde a um nível de orientação molecular característico, equivalente a uma diferença de caminho óptico (OPD) de 275 nm.

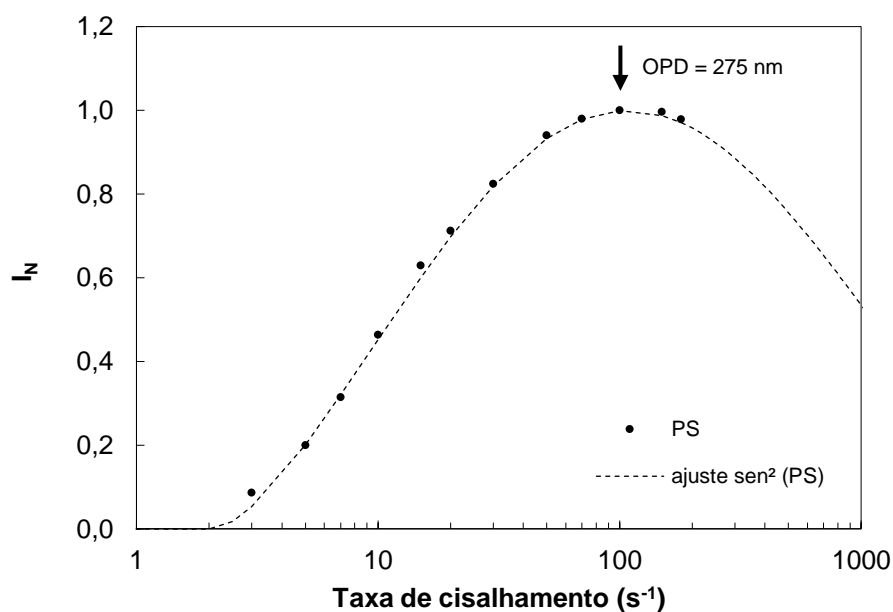


Figura 4.5 - Intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada ( $I_N$ ) em função da taxa de cisalhamento para PS puro a 210 °C.

A partir dos valores de  $I_N$  obtidos experimentalmente, a OPD gerada a cada taxa de cisalhamento foi calculada a partir da Equação 2.12, em que é esperado o comportamento linear exibido na Figura 4.6. Para o PS, a OPD máxima, obtida a 180  $s^{-1}$ , foi de 301 nm.

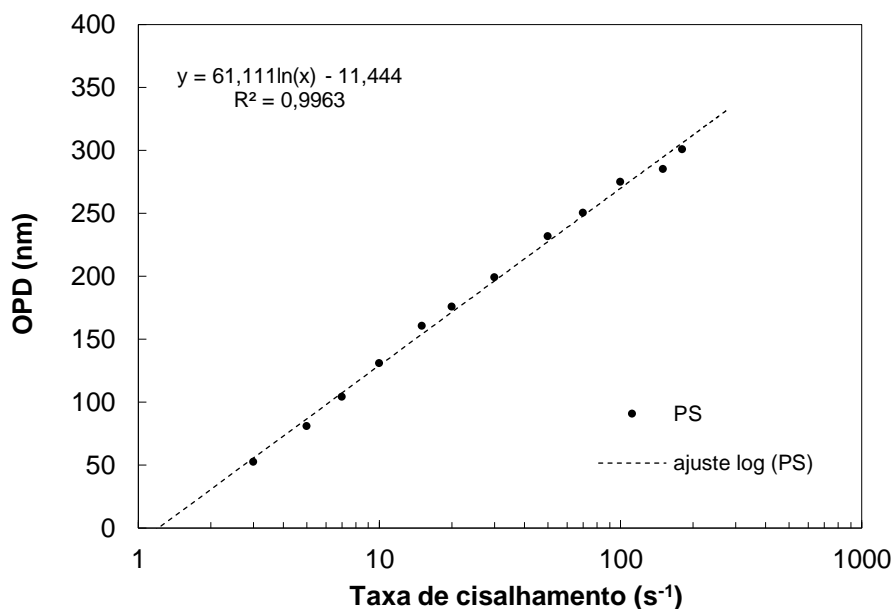


Figura 4.6 - Diferença de caminho óptico (OPD) em função da taxa de cisalhamento para PS puro a 210 °C.

Com a OPD calculada e sabendo que a distância entre as placas do CSS450 era de 400  $\mu\text{m}$  (espessura da amostra), a birrefringência do PS foi determinada pela Equação 2.10 e esse resultado pode ser visto na Figura 4.7. O valor máximo, novamente obtido a 180 s<sup>-1</sup>, foi de  $7,52 \times 10^{-4}$ . Por se tratar apenas de PS puro, a birrefringência medida é de fluxo e é resultante da orientação dos segmentos das cadeias poliméricas na presença de um gradiente de velocidades, o que leva à anisotropia dos índices de refração do material.

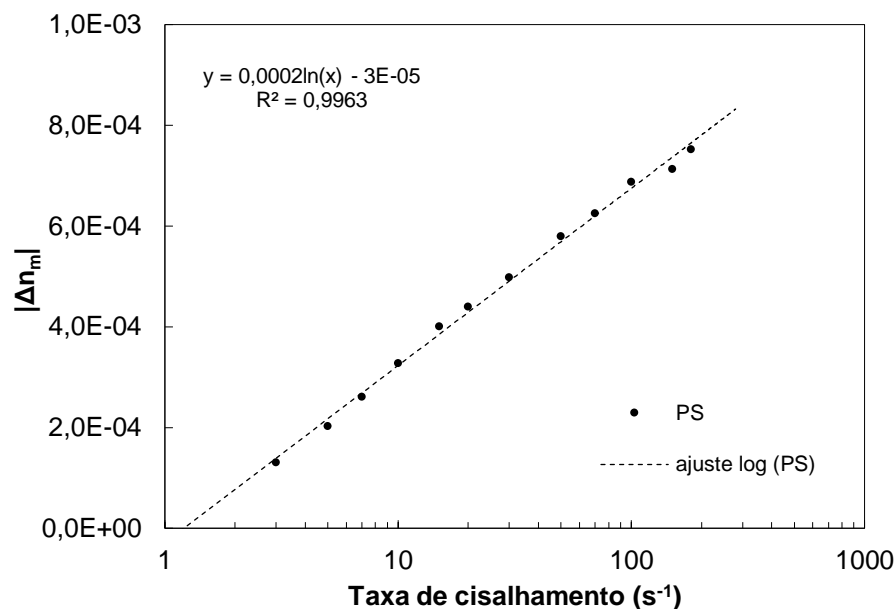


Figura 4.7 - Birrefringência de fluxo ( $\Delta n_m$ ) em função da taxa de cisalhamento para PS puro a 210 °C.

A geração da birrefringência induzida pelo fluxo pode ser observada a partir de imagens obtidas durante o experimento reo-óptico. Na Figura 4.8, é exibida uma sequência de imagens de uma amostra de PS puro, obtidas em taxas de cisalhamento sucessivamente maiores, a partir de uma câmera fotográfica acoplada ao microscópio óptico. Enquanto nenhuma taxa é imposta à amostra polimérica, suas cadeias exibem uma conformação enovelada aleatória, sem orientação molecular preferencial e, portanto, suas propriedades ópticas são isotrópicas. Por consequência, o fenômeno da birrefringência não ocorre, pois, ao ser transmitida através da amostra, a luz não tem seu plano de polarização rotacionado e, assim, todas suas componentes são obstruídas pelo analisador, o que resulta em uma imagem totalmente escura. Ao se aplicar uma dada taxa de cisalhamento à amostra, as cadeias poliméricas enoveladas começam a ser orientadas preferencialmente na direção do fluxo, o que gera uma anisotropia em seus índices de refração. Esse fenômeno altera o plano de polarização da luz incidente, o que gera uma componente ortogonal que atravessa o analisador e, assim, a intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada aumenta. Para taxas maiores, maior será a orientação molecular e a intensidade de luz transmitida sob polarização cruzada, o que pode ser



visualizado na Figura 4.8 como a transição das cores registradas durante o experimento, que passam de cinza escuro para cinza claro, amarelo e laranja. Essa sequência de cores é característica da metade da primeira ordem ( $0 < OPD < 275 \text{ nm}$ ) da Carta de Cores de Interferência de Michel-Lévy.

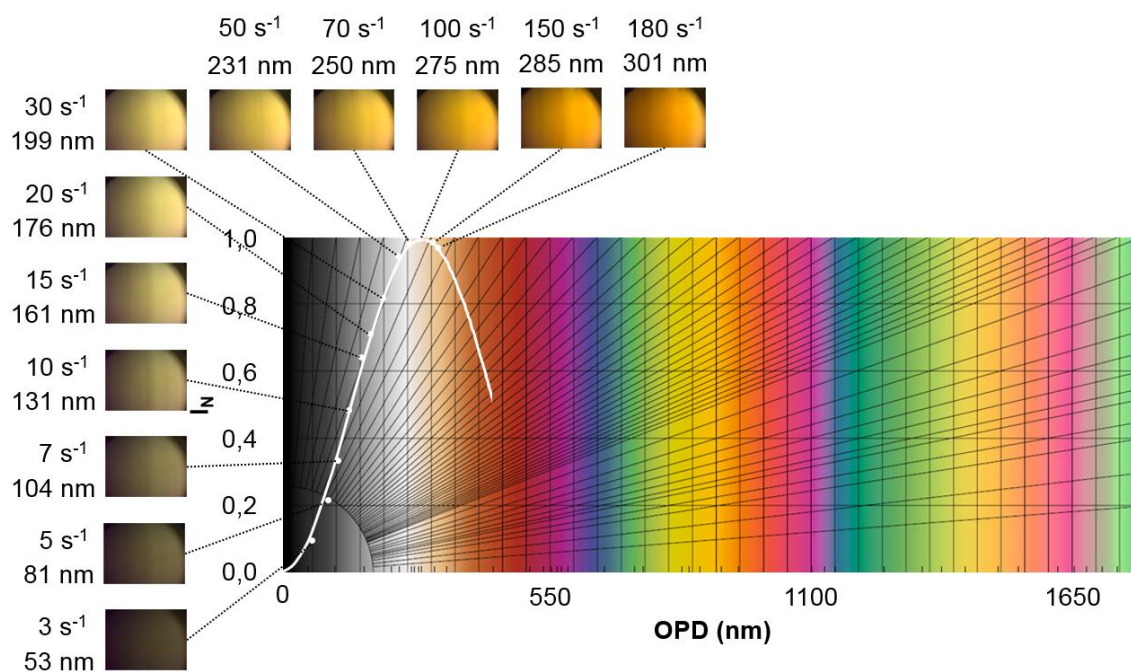


Figura 4.8 - Sequência de cores de interferência para PS puro a 210 °C. Os valores indicam a OPD obtida (nm) e a respectiva taxa de cisalhamento utilizada ( $s^{-1}$ ), sobreposta aos pontos experimentais da Figura 4.5.

Na Figura 4.9, são exibidas curvas de intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada em função da taxa de cisalhamento para misturas de PS com fase dispersa de PP em diferentes concentrações. Em comparação com a curva obtida para o PS puro, o comportamento senoidal quadrático é novamente observado, mas há um deslocamento da curva de  $I_N$  para taxas de cisalhamento maiores. Esse deslocamento sugere que a presença do PP como fase dispersa demanda uma maior taxa de cisalhamento para se obter o mesmo nível de orientação do PS puro, caracterizado pelo ponto de máximo da curva, onde a OPD é igual a 275 nm. Entretanto, embora as misturas

apresentem concentrações distintas, não foi observada diferença significativa entre seus comportamentos reo-ópticos.

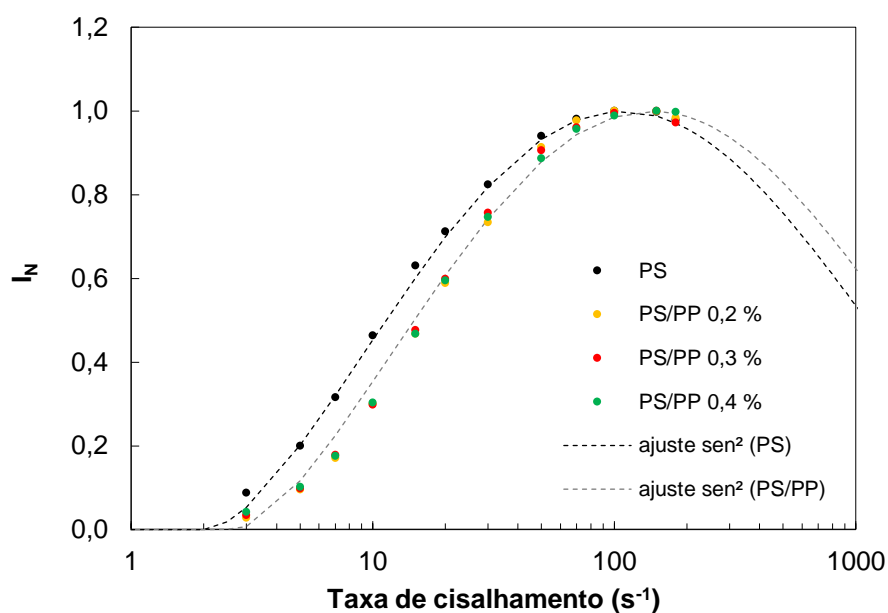


Figura 4.9 - Intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada ( $I_N$ ) em função da taxa de cisalhamento para PS puro e misturas diluídas de PS com fase dispersa de PP a 210 °C.

Ao calcular a OPD e a birrefringência total para as misturas de PS com PP, é possível notar uma diminuição da magnitude dessa propriedade em relação ao PS puro, como pode ser observado na Figura 4.10. Entre as taxas de 3 e 30  $s^{-1}$ , a diminuição da birrefringência foi de cerca de 20 % e a diferença entre as birrefringências medidas tendeu a diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento. O sinal negativo da birrefringência do PS foi omitido dos resultados.

Como discutido anteriormente, a birrefringência medida para o PS é exclusivamente devida ao fluxo, que orienta suas cadeias. No caso das misturas de PS com PP, a birrefringência medida é uma soma das contribuições da orientação molecular da matriz polimérica (birrefringência de fluxo) e da anisotropia gerada pela orientação da fase dispersa, que passa de uma morfologia esférica no estado quiescente para uma morfologia deformada sob fluxo, dando origem a uma birrefringência de forma, positiva em sinal.

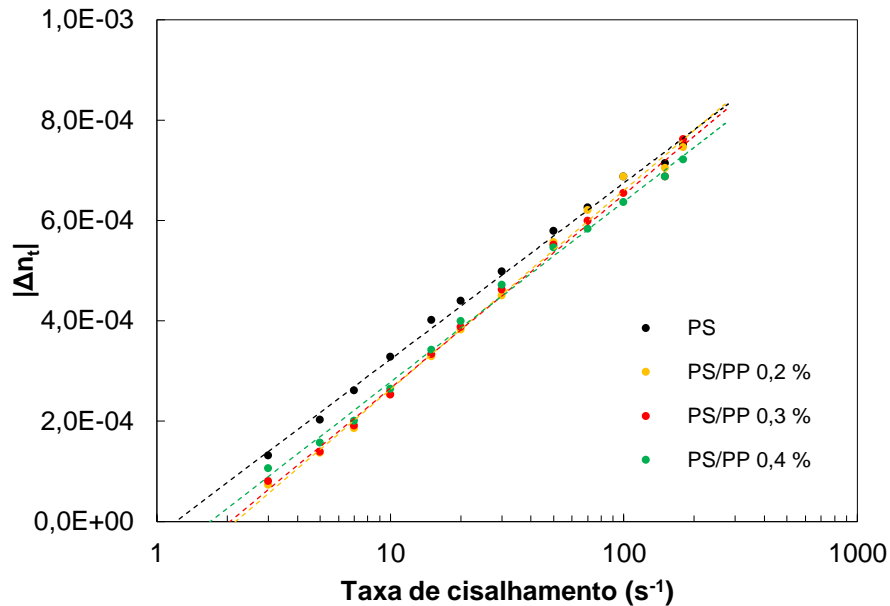


Figura 4.10 - Birrefringência total ( $\Delta n_t$ ) em função da taxa de cisalhamento para PS puro e misturas diluídas de PS com fase dispersa de PP a 210 °C.

Ao subtrair numericamente a birrefringência de fluxo da matriz pura da birrefringência total da mistura, o resultado obtido equivale à contribuição da fase dispersa, ou seja, à birrefringência de forma. Na Figura 4.11, essa subtração é exibida graficamente e um valor máximo pode ser observado próximo à taxa de  $10 \text{ s}^{-1}$ . Uma possível interpretação teórica para esse fenômeno é que, até  $10 \text{ s}^{-1}$ , a fase dispersa sofre uma deformação máxima, passando de uma morfologia esférica para elipsoides, o que gera uma contribuição significativa da birrefringência de forma na birrefringência total medida. Após essa taxa, a fase dispersa deformada quebra e retorna à morfologia esférica, o que diminui a contribuição da birrefringência de forma em taxas de cisalhamento maiores. Como esse processo de quebra é irreversível, uma vez que não ocorre coalescência em sistemas muito diluídos, a birrefringência total medida passa a ser majoritariamente devido à orientação da matriz. Essa interpretação é coerente com o comportamento reológico do PS a 210 °C (Figura 4.3), pois a viscosidade do polímero começa a diminuir em taxas próximas a  $10 \text{ s}^{-1}$ ,

indicando que a orientação e movimentação das cadeias umas em relação às outras é maior a partir dessa taxa de cisalhamento.

Na Tabela 4.8 encontram-se os valores experimentais obtidos para a birrefringência de forma do sistema PS/PP e os dados calculados a partir da literatura.

Tabela 4.8 - Birrefringência de forma ( $\Delta n_f$ ) para o sistema PS/PP obtida experimentalmente e calculada para diferentes misturas diluídas a 210 °C.

fase dispersa % (m/m)	$\Delta n_f$ Experimental, 10 s <sup>-1</sup>	$\Delta n_f$ Teórica
<b>0,2</b>	$7,40 \times 10^{-5}$	$2,82 \times 10^{-5}$
<b>0,3</b>	$7,50 \times 10^{-5}$	$4,22 \times 10^{-5}$
<b>0,4</b>	$6,34 \times 10^{-5}$	$5,62 \times 10^{-5}$

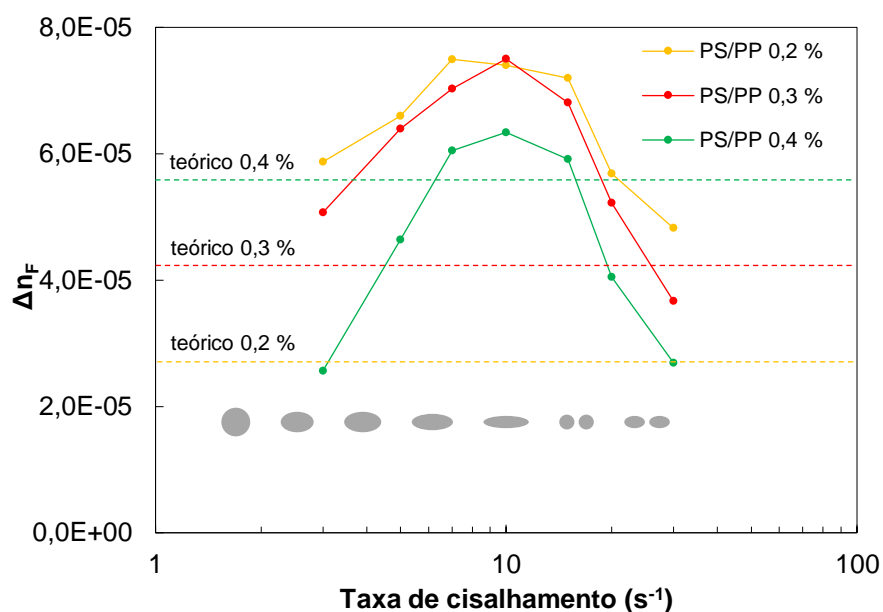


Figura 4.11 - Estimativa (traço contínuo) e valor teórico (retas tracejadas) da birrefringência de forma ( $\Delta n_f$ ) para misturas diluídas de PS com PP. As formas em cinza ilustram como seria a deformação da fase dispersa durante o cisalhamento das misturas.

### 4.3.2 Sistema 2: matriz PP e fase dispersa PS

A inversão do sistema polimérico discutido acima, ou seja, matriz de PP com fase dispersa de PS, permite uma análise complementar dos fenômenos ópticos já apresentados. Na Figura 4.12, são exibidas curvas de intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada em função da taxa de cisalhamento para o PP puro e para misturas diluídas de PP com fase dispersa de PS a 210 °C. A adição de PS como fase dispersa ao PP gera um deslocamento da curva de  $I_N$ , assim como observado anteriormente para as misturas de PS com PP, mas para menores valores de taxa de cisalhamento. A birrefringência de fluxo do PP é positiva, assim como a birrefringência de forma gerada pela deformação da fase dispersa de PS durante o fluxo, o que causou um aumento de cerca de 10 % da birrefringência total das misturas em relação ao polímero puro.

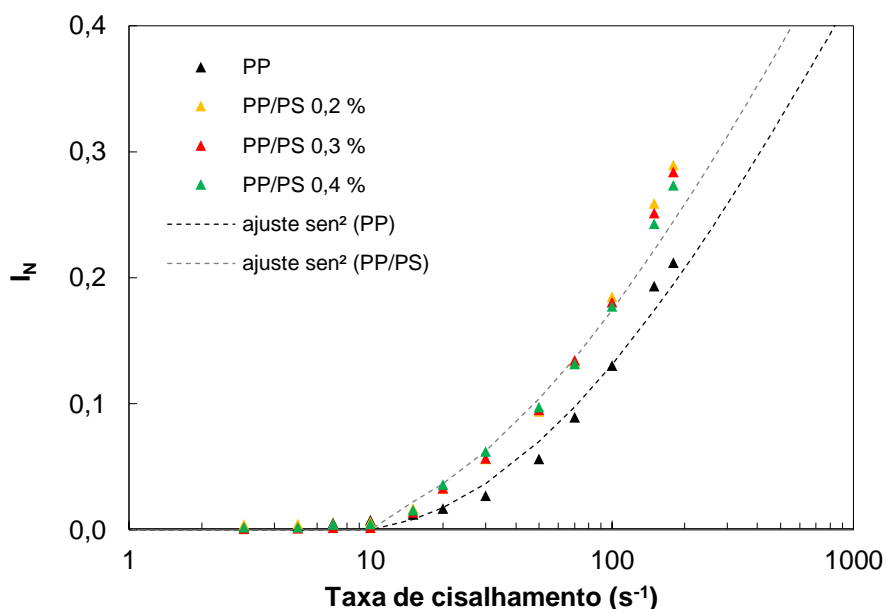


Figura 4.12 - Intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada ( $I_N$ ) em função da taxa de cisalhamento para PP puro e misturas diluídas de PP com fase dispersa de PS a 210 °C.

Em comparação ao comportamento apresentado pelo PS, a magnitude medida de  $I_N$  para o PP foi cerca de 80 % menor e o ponto de máximo esperado não foi atingido, mesmo ao se aplicar a máxima taxa de cisalhamento possível.

Isso ocorreu devido à baixa polarizabilidade das cadeias de PP que, mesmo orientadas, não apresentaram alteração significativa em seus índices de refração, o que leva à pequena birrefringência desse material sob fluxo. Para que seu comportamento se assemelhasse ao do PS, taxas de cisalhamento da ordem de  $10^5 \text{ s}^{-1}$ , como as presentes no processo de moldagem por injeção, deveriam ser impostas ao polímero, o que não é possível pela limitação da rotação do motor do CSS450 e o que também levaria a instabilidade física do fluxo polimérico. Esse comportamento estimado para o PP pode ser visto na Figura 4.13.

### 4.3.3 Discussão geral dos resultados

Na Figura 4.13, um resumo dos resultados obtidos é apresentado. Para ambos os sistemas (PS/PP e PP/PS), a presença de uma fase dispersa polimérica suscetível a deformações gerou modificações nas propriedades ópticas das matrizes analisadas.

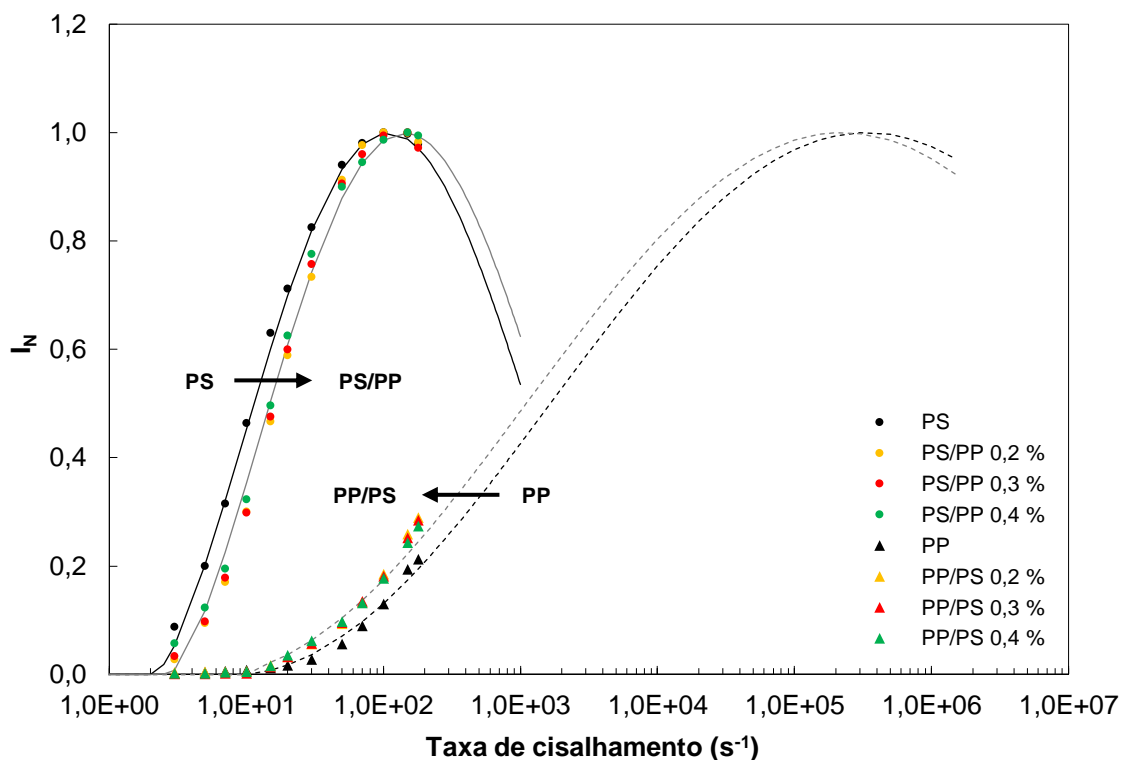


Figura 4.13 - Intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada ( $I_N$ ) em função da taxa de cisalhamento para PS e PP puros e misturas diluídas de PS com PP e de PP com PS a 210 °C. O ponto de máximo para o PP seria obtido apenas em taxas de cisalhamento próximas a  $3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

As setas indicam a direção de deslocamento das curvas de intensidade normalizada transmitida para cada sistema polimérico, uma consequência do efeito aditivo dos dois tipos de birrefringência presentes nas misturas diluídas, i.e., de fluxo e de forma, considerando-se que o sinal da primeira depende da polarizabilidade da molécula da fase matriz (negativa para o PS e positiva para o PP) e que o sinal da segunda, por ser relativo a uma fase dispersa orientada

que tende à morfologia cilíndrica, é sempre positiva independente dos materiais que formam cada uma das fases. Além disso, a intensidade do sinal gerado pelo PS é maior do que para o PP devido à maior polarizabilidade dos anéis aromáticos do PS em comparação aos grupos olefínicos típicos do PP.

No que diz respeito à dependência da birrefringência de forma com a concentração da fase dispersa, observada em outros sistemas polímeros [27], os resultados experimentais não seguem o padrão esperado, onde um aumento da concentração de fase dispersa deveria gerar um aumento na birrefringência de forma. De fato, os resultados mostraram independência dessa propriedade óptica com a concentração. Uma das possíveis razões para isso seria que o nível de deformação da fase dispersa produzido durante o cisalhamento das misturas com concentrações inferiores a 0,4 % (m/m), como as utilizadas nesse trabalho, não segue a regra da aditividade ponderal prevista pela Equação 2.7.



## 5 CONCLUSÕES

Esse trabalho avaliou o comportamento reo-óptico do poliestireno (PS), do polipropileno (PP) e de misturas diluídas e imiscíveis desses polímeros sob um fluxo cisalhante controlado. Para isso, foram realizadas medidas em tempo real da intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada ( $I_N$ ) em função da taxa de cisalhamento, quantificada com um detector óptico construído com fotorresistores. Com os dados obtidos de  $I_N$ , foi possível determinar a birrefringência de fluxo para os polímeros puros e a birrefringência total para as misturas diluídas. Isso permitiu determinar de maneira quantitativa a birrefringência de forma para essas misturas, por meio da diferença entre o valor total de  $\Delta n$  obtido do valor de  $\Delta n$  apenas para a matrizes poliméricas sob fluxo.

Para o PS puro, a intensidade normalizada de luz transmitida sob polarização cruzada apresentou o esperado comportamento senoidal quadrático com o aumento da taxa de cisalhamento, dado pela Lei de Malus, além de um ponto de máximo característico de uma diferença de caminho óptico (OPD) de 275 nm, i.e., metade da primeira ordem da Carta de Cores de Interferência de Michel-Lévy. A adição de uma fase dispersa de PP em concentrações mássicas diluídas à matriz de PS gerou um deslocamento da curva de  $I_N$  para maiores taxas de cisalhamento, indicando uma diminuição da birrefringência total das misturas em relação à da matriz pura. Já para o PP, a magnitude medida de  $I_N$  foi menor (cerca de 0,4), não tendo sido atingido o ponto de máximo em 1. A intensidade do sinal gerado pelo PS foi cerca de 80 % maior do que para o PP devido à maior polarizabilidade dos anéis aromáticos do PS em relação aos grupos olefínicos do PP. De maneira oposta, a adição de uma fase dispersa de PS em concentrações mássicas diluídas à matriz de PP gerou um deslocamento da curva de  $I_N$  para menores taxas de cisalhamento, pois ocorreu um aumento da birrefringência total das misturas em relação à da matriz pura. Esse comportamento indica que a birrefringência total medida é uma soma das contribuições da birrefringência de fluxo da matriz (negativa para o PS e positiva para o PP) com a da birrefringência de forma da fase dispersa (sempre positiva).

Embora a birrefringência de forma determinada para os sistemas poliméricos diluídos não tenha seguido a regra da aditividade ponderal com a concentração da fase dispersa, prevista teoricamente pela Equação 2.7, a técnica reo-óptica utilizada nesse trabalho demonstrou ser eficiente para determinar a birrefringência total em tempo real para tais sistemas, além de ser promissora para estimar o comportamento dinâmico da instabilidade morfológica de fases dispersas suscetíveis à deformações durante o fluxo cisalhante controlado desses materiais.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Determinar novos parâmetros de processo e empregar a metodologia desenvolvida nesse trabalho para polímeros com birrefringência de fluxo positiva e de elevada polarizabilidade, como PC e PET, de maneira a se obter curvas de intensidade normalizada transmitida sob polarização cruzada mais comparáveis às de PS.

Produzir misturas diluídas de PS e PP com maiores concentrações mássicas de fase dispersa, para compreender os limites de detecção do sistema óptico em relação à turbidez gerada.

Modificar o detector óptico, trocando os fotorresistores por fototransistores, para maior sensibilidade na captura de sinais.

Desenvolver um detector óptico com um retardador de  $1\lambda$ , para visualizar cores da segunda ordem da Carta de Cores de Interferência de Michel-Lévy.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MACOSKO, C. W. **Rheology: Principles, Measurements and Applications**. 1. ed. New York: Wiley-VHC, 1994.
- [2] MEETEN, G. H. **Optical Properties of Polymers**. 1. ed. London: Elsevier Applied Science, 1986.
- [3] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of Physics**. 9. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2011.
- [4] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.
- [5] KREVELEN, D. W. Van; NIJENHUIS, K. Te. **Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions**. 4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009.
- [6] ZHANG, Z. et al. Thermo-optic coefficients of polymers for optical waveguide applications. **Polymer**, v. 47, n. 14, p. 4893–4896, 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386106006367>>
- [7] MORRIS, P. et al. A Fabry-Pérot fiber-optic ultrasonic hydrophone for the simultaneous measurement of temperature and acoustic pressure. **The Journal of the Acoustical Society of America**, v. 125, n. 6, p. 3611–3622, 2009. Disponível em: <<http://asa.scitation.org/doi/10.1121/1.3117437>>
- [8] POKRASS, M.; BURSHTAIN, Z.; GVISHI, R. Thermo-optic coefficient in some hybrid organic/inorganic fast sol-gel glasses. **Optical Materials**, v. 32, n. 9, p. 975–981, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2010.01.038>>
- [9] SALEEM, M. R.; HONKANEN, S.; TURUNEN, J. Thermo-optic coefficient of Ormocomp and comparison of polymer materials in athermal replicated subwavelength resonant waveguide gratings. **Optics Communications**, v. 288, p. 56–65, 2013. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2012.09.061>>

[10] KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23. ed. São Paulo: Artmed Editora S.A., 2012.

[11] Figura: “**Ordinary extraordinary ray in birefringence**”. Disponível em: <[https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ordinary\\_extraordinary\\_ray\\_in\\_birefringence.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ordinary_extraordinary_ray_in_birefringence.png)>.

[12] WARD, I. M. **Structure and Properties of Oriented Polymers**. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1997.

[13] OKADA, Y.; URAKAWA, O.; INOUE, T. Reliability of intrinsic birefringence estimated via the modified stress-optical rule. **Polymer Journal**, v. 48, n. 11, p. 1073–1078, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/pj.2016.74>>

[14] TAGAYA, A. et al. Compensation of the birefringence of a polymer by a birefringent crystal. **Science**, v. 301, n. 5634, p. 812–814, 2003. Disponível em: <<https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1086966>>

[15] TAGAYA, A.; KOIKE, Y. Compensation and control of the birefringence of polymers for photonics. **Polymer Journal**, v. 44, n. 4, p. 306–314, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/pj.2011.141>>

[16] TAGAYA, A. et al. Zero-birefringence optical polymers. **Macromolecules**, v. 39, n. 8, p. 3019–3023, 2006. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma0527000>>

[17] MORRISON, F. A. **Understanding Rheology**. 1. ed. New York: Oxford University Press, 2001.

[18] FOLKES, M. J.; KELLER, A. The birefringence and mechanical properties of a ‘single crystal’ from a three-block copolymer. **Polymer**, v. 12, n. 4, p. 222–236, 1971. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386171900474>>

[19] Figura: “**Birefringent crystals between crossed polarizers**”. Disponível

em: <<https://www.microscopyu.com/techniques/polarized-light/principles-of-birefringence>>.

[20] Figura: “**Michel-Lévy color chart**”. Disponível em: <[https://applications.zeiss.com/C125792900358A3F/0/E037A9841E664961C1257906004802D6/\\$FILE/70\\_2\\_0110\\_e\\_michel\\_levy.pdf](https://applications.zeiss.com/C125792900358A3F/0/E037A9841E664961C1257906004802D6/$FILE/70_2_0110_e_michel_levy.pdf)>.

[21] MÉLO, T. J. A.; CANEVAROLO, S. V. An optical device to measure in-line residence time distribution curves during extrusion. **Polymer Engineering & Science**, v. 42, n. 1, p. 170–181, 2002. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.10938>>

[22] ZBOROWSKI, L.; CANEVAROLO, S. V. In-line turbidity monitoring of the second phase droplets deformation during extrusion. **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 11, p. 2422–2428, 2013. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.23490>>

[23] PINHEIRO, L. A. et al. In-line measurements of the morphological parameters of PP-PA6 blends during extrusion in the transient state. **Polymer Engineering & Science**, p. 806–814, 2008.

[24] SOARES, K.; DA CUNHA SANTOS, A. M.; CANEVAROLO, S. V. In-line rheo-polarimetry: A method to measure in real time the flow birefringence during polymer extrusion. **Polymer Testing**, v. 30, n. 8, p. 848–855, 2011. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941811001395>>

[25] DA CUNHA SANTOS, A. M. **Monitoramento em tempo real da orientação molecular de poliestireno e em misturas com polimetilmetacrilato durante a extrusão**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

[26] SILVA, J.; SANTOS, A. C.; CANEVAROLO, S. V. In-line monitoring flow in an extruder die by rheo-optics. **Polymer Testing**, v. 41, p. 63–72, 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941814002293>>

[27] SILVA, J.; CANEVAROLO, S. V. Form birefringence and turbidity of polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends in slit dies and planar contractions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 41, p. 1–8, 2016. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.44066>>

[28] UTRACKI, L. A. **Polymer Blends Handbook v.1**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.

[29] DEYRAIL, Y.; FULCHIRON, R.; CASSAGNAU, P. Morphology development in immiscible polymer blends during crystallization of the dispersed phase under shear flow. **Polymer**, v. 43, n. 11, p. 3311–3321, 2002. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386102001349>>

[30] TAYLOR, G. I. The formation of emulsions in definable fields of flow. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character**, v. 146, n. 858, p. 501–523, 1934. Disponível em: <<http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1934.0169>>

[31] UTRACKI, L. A.; SHI, Z. H. Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence: A review. **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 24, p. 1824–1833, 1992. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.760322405>>

[32] VISSCHER, E. J.; WILLEMSE, R. C. Interfacial tension of polypropylene/polystyrene: Degradation of polypropylene. **Polymer Engineering & Science**, v. 39, n. 7, p. 1251–1256, 1999. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/pen.11512>>

[33] GRACE, H. P. Dispersion phenomena in high viscosity immiscible fluid systems and application of static mixers as dispersion devices in such systems. **Chemical Engineering Communications**, v. 14, n. 3–6, p. 225–277, 1982. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00986448208911047>>

[34] SUNDARARAJ, U.; MACOSKO, C. W. Drop breakup and coalescence in



polymer blends: The effects of concentration and compatibilization. **Macromolecules**, v. 28, n. 8, p. 2647–2657, 1995. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00112a009>>

[35] INNOVA. **Ficha técnica PS N2560**. 2017. Disponível em: <<http://www.innova.com.br/arquivos/documentos/produtos/PT-gpps-2560-pdf-5670293ab0382.pdf>>.

[36] BRASKEM. **Ficha técnica PP H301**. 2018. Disponível em: <<https://www.braskem.com.br/cms/Principal/ModuloProduto/DownloadFolhaDados?idFolha=dsrKE2m1yPQ=&idIdioma=YrItVniimrc=&idTipo=YrItVniimrc=&idProduto=FscGIhKuyuY=&pasta=T46EDfq+gkM=>>>.

[37] BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2. ed. São Carlos.

[38] **Linkam Scientific Instruments - CSS450 Optical Rheology System: User guide**. 2014. Disponível em: <<https://static1.squarespace.com/static/556d800ae4b0e8f91507450c/t/56cf1f764d088ef9c1b85620/1464856671528/CSS450+Manual+v1.2+with+Imaging+Station+%28web%29.pdf>>.

[39] BERL, J. H. **Monitoramento em tempo real da cristalização quiescente e induzida por fluxo de polipropileno em microscópio óptico de luz polarizada**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.